

高スピン多核錯体の開発

佐 藤 治

九州大学先端物質化学研究所

光、電場、磁場、温度等の外部刺激により物性（磁性、電導性、誘電性、光学特性など）を自由にスイッチングできる新物質の開発が盛んに行われている。外場応答性を有する物質は、スイッチング材料、分子性超高密度メモリー材料などへの応用が期待されている。我々の研究室では、動的特性を有する機能性金属錯体の開発を目指して研究を行っており、これまでに光応答性磁性体^[1]、分子結晶アクチュエーター^[2]等の開発に成功している。今回は、最近開発に成功した星型多面体構造を有する高スピン鉄42核錯体**1** (図1) の合成とその動的特性について報告する。^[3]

錯体配位子 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]^-$ (Tp = hydrotris(pyrazolyl)borate) と dpp 配位子(dpp = 1,3-di(4-pyridyl)propane)を溶かした水溶液を試験管中で混合し数日間静置することで錯体 **1**、 $[\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、の単結晶を得た。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析、メスバウアー測定、SQUID による磁化率の温度依存性の測定を行った。また、X 線吸収分光、 H_2O 分子脱離後の 400 K での結晶構造解析は高輝度光科学研究センター(Spring-8)において行った。

図 1 に単結晶 X 線構造解析の結果を示した。**1** はシアノ基により 42 個の Fe イオンが架橋され、1.5 nm の中空構造をもつ籠型超分子金属錯体であることが明らかとなった。また、メスバウアー測定から **1** が $\text{Fe}^{\text{II}}_{24}\text{Fe}^{\text{III}}_{18}$ の混合原子価状態をとっていることがわかった。さらに、SQUID 測定により Fe^{III} がシアノ基を介して強磁性的に相互作用し、錯体 **1** が $S = 45$ のこれまでに前例のない巨大な高スピン錯体であることが明らかとなった。

また、錯体 **1** は、室温から加熱することで可逆な電子移動を示した。すなわち、温度を上げることによって $\text{Fe}(\text{III})$ イオンに配位している H_2O 分子が脱離し、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}}(\text{Tp})\text{-CN-Fe}^{\text{III-HS}}$ の状態から $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(\text{Tp})\text{-CN-Fe}^{\text{II-HS}}$ の状態に変化した。 $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(\text{Tp})\text{-CN-Fe}^{\text{II-HS}}$ の状態は空气中室温下で水分子を吸着することで元の電子状態に戻った。

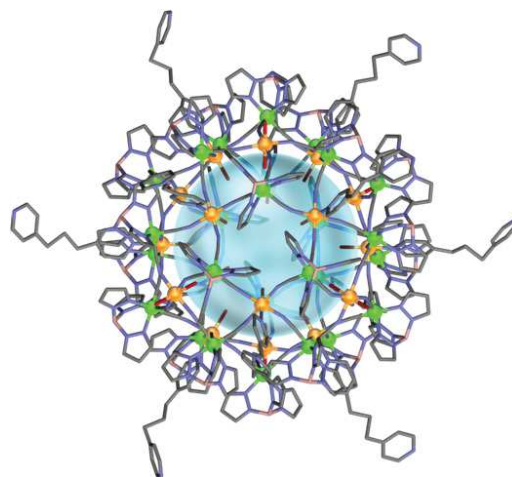


図 1. 世界最高のスピン量子数($S = 90/2$)を有する鉄 42 核錯体の籠型構造

[1] T. Liu, H. Zheng, S. Kang, Y. Shiota, O. Sato, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, C.-Y. Duan, *Nature Commun.*, 4, 2826 (2013).

[2] Z.S. Yao, T. Kamachi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, Y. Miyazaki, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato, *Nature Chem.* 6, 1079 (2014).

[3] S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, M. Mito, T. Nakamura, M. Nakano, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato, *Nature Commun.* 6, 5955 (2015).

高スピン多核錯体の開発

分子性機能物質：磁性、伝導性、光学特性、機械特性

九州大学 先端物質化学研究所

佐藤 治

1

ダイナミック物質

外場により物性がスイッチング

物性：磁性、伝導性、誘電性、機械特性、光学特性

光学特性

磁性

誘電性

超伝導

機械特性

ダイナミック磁性体

バルク磁石

光

at KEK

XANES before and after irradiation
Phys. Rev. B 60, 9340 (1999)

3

籠型高スピンクラスター：Fe₄₂

$Pn-3n$
 $a = b = c = 30.7679(13)$
 $\text{\AA}$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$
 $V = 29126.9 \text{ \AA}^3$
 $T = 100 \text{ K}$
 $R1 = 0.0857$

[[Fe(Tp)(CN)]₃]₂₄[Fe(H₂O)₂]₆[Fe(dpp)(H₂O)]₁₂(CF₃SO₃)₆ · 18H₂O

4

Fe₄₂ 錯体：星形多面体構造

Spring 8

XAS

XPS

Mössbauer

[[Fe(Tp)(CN)]₃]₂₄[Fe(H₂O)₂]₆[Fe(dpp)(H₂O)]₁₂(CF₃SO₃)₆ · 18H₂O

5

磁気的性質

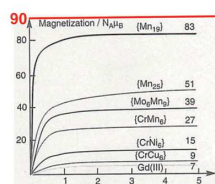
強磁性相互作用

Fe^{II}LS $S=0$

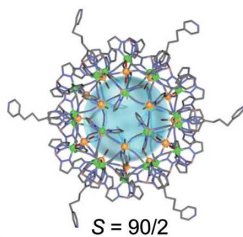
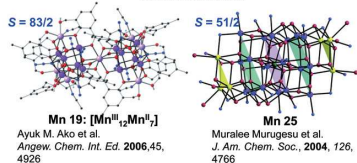
Fe^{III}HS $S=5/2$

6

高スピン分子



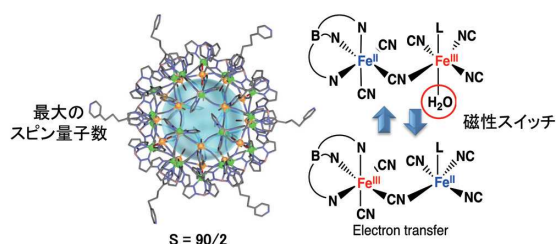
Jean-Pierre Launay and Michel Verdaguer
Electrons in Molecules



最大の
スピン量子数

7

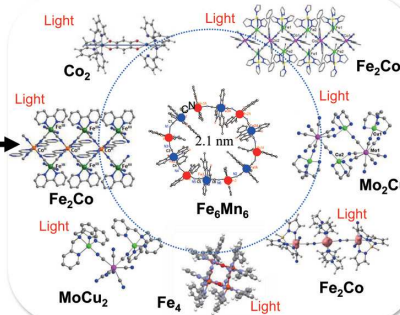
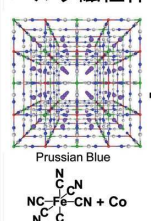
高スピン多核錯体



8

ナノサイズ光磁性体

バルク磁性体

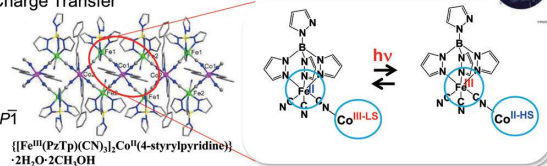


9

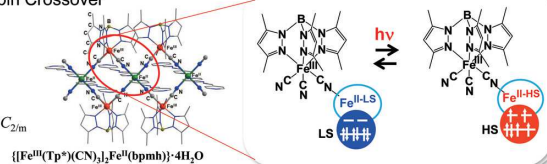
1D System

光応答性単次元鎖磁石

Charge Transfer

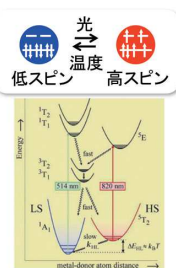
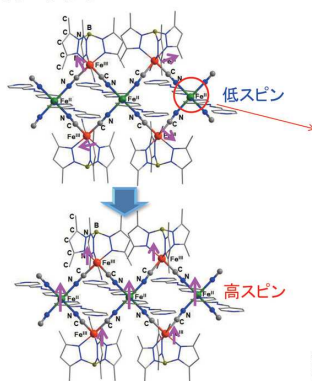


Spin Crossover



10

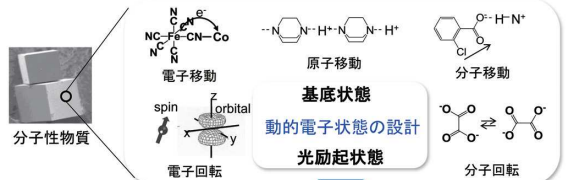
メカニズム



Spin state switching in iron coordination compounds
P. Gutlich, Philipp A. B. Gaspar, Y. Garcia
Beilstein J. Org. Chem. 9, 342-391 (2013).

11

ダイナミック特性



外場応答

磁性 伝導性 誘電性 光学特性 機械特性
分子エレクトロニクス

Dynamic Molecular Crystals

12