

バルクから分子を切り出すことによる分子機能の発現

筑波大学数理物質科学研究科

二瓶 雅之

三次元バルク構造をもつプルシアブルー類似体は、シアン化物イオンを介した金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用により、室温分子磁石やスピン転移、強誘電性、エレクトロクロミズムなどの興味深い物性を示す。さらに、鉄-コバルトプルシアブルー類似体は、光による電子移動誘起スピン転移(Charge Transfer Induced Spin Transition, CTIST)により、反磁性体からフェリ磁性体へと変化する光誘起磁性を示すことが知られている。我々は、多様な物性を示すプルシアブルー類似体のユニット構造を、合成的手法により孤立分子として切り出すことで、バルク化合物では見られない分子特有の物性発現を目指して研究を行ってきた(図 1)。シアン化物イオン架橋金属多核錯体は、プルシアブルー類似体のユニット構造をもち、分子特有の離散的エネルギー状態と高い化学修飾性を駆使する事で、多重安定性や多重応答性、物性の自在制御などの特異分子機能の発現が期待される。我々は、ポリシアノ錯体と金属イオン、および補助配位子を適切に組み合わせることにより、多様な幾何構造と電子状態をもつシアン化物イオン架橋多核錯体の合理的合成を確立した。その結果、分子の幾何構造と電子状態に由来する多様な分子機能の発現に成功した。

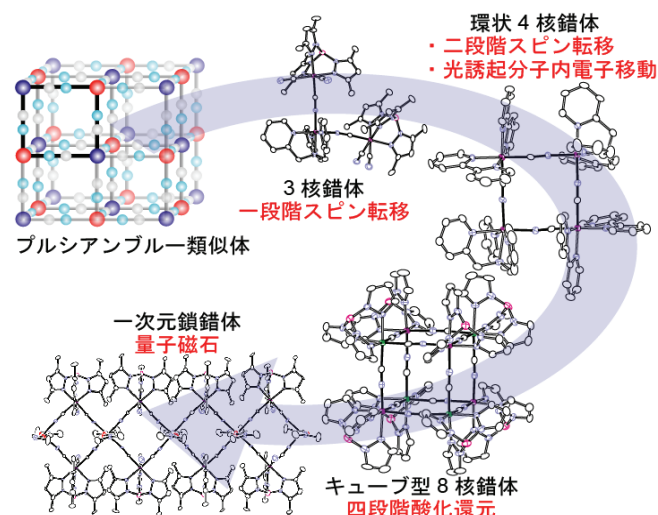


図 1 多様な幾何構造と物性をもつ多核錯体。

シアン化物イオン架橋金属多核錯体は、プルシアブルー類似体のユニット構造をもち、分子特有の離散的エネルギー状態と高い化学修飾性を駆使する事で、多重安定性や多重応答性、物性の自在制御などの特異分子機能の発現が期待される。我々は、ポリシアノ錯体と金属イオン、および補助配位子を適切に組み合わせることにより、多様な幾何構造と電子状態をもつシアン化物イオン架橋多核錯体の合理的合成を確立した。その結果、分子の幾何構造と電子状態に由来する多様な分子機能の発現に成功した。

環状鉄(II)4核錯体における三安定性の発現^[1]

シアン化物イオン架橋環状4核錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{L})_n](\text{PF}_6)_4$ (bpy = bipyridine)における鉄(II)イオンの配位子場を最適化することで、分子内に異なる複数のスピン転移サイトをもつ環状四核錯体の合成に初めて成功した。本錯体は、温度に依存して二段階スピン転移を示す三安定性分子である(図 2)。さらに、配位子の化学修飾により多重安定性が制御可能な事を見出した。

キューブ型鉄(II,III)8核錯体における多段階酸化還元応答の発現^[2]

プルシアブルーは、もっとも古くから知られている混合原子価化合物であるが、その多様な物性の起因である金属イオン間の電子的相互作用については、バルク化合物であるため解明が困難であった。我々は、プルシアブルーの最小ユニット構造をもつキューブ型8核錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{CN})_8(\text{tp})_8]$ (tp = tris(pyrazolyl)borohydride)を合成することで、多段階酸化還元過程(図 3)における鉄(II,III)イオン間の電子的相互作用について明らかにした。

1次元鎖鉄(II,III)錯体における一次元量子磁性の発現^[3]

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{CN})_6(\text{tp})_2(\text{DMF})_2]_n$ は、環状4核構造が角を共有して連結された一次元鎖構造をもつ。その結果、磁氣的相互作用により連結された二つの $\text{Fe}(\text{III})$ イオン($S = 1/2$)と一つの $\text{Fe}(\text{II})$ イオン

($S = 2$)の磁化容易軸が一次元鎖中で同じ方向に揃い、遅い磁気緩和を示す量子磁石として振る舞う事を明らかにした(図4)。

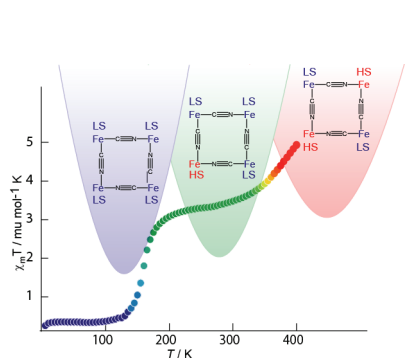


図2 Fe₄ 核錯体の三安定性.

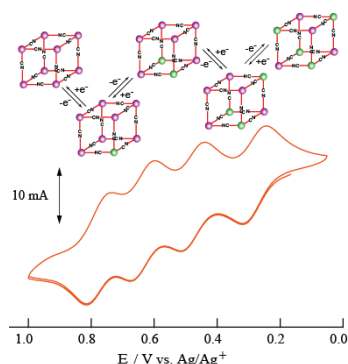


図3 キューブ型 8 核錯体の四段階酸化還元挙動

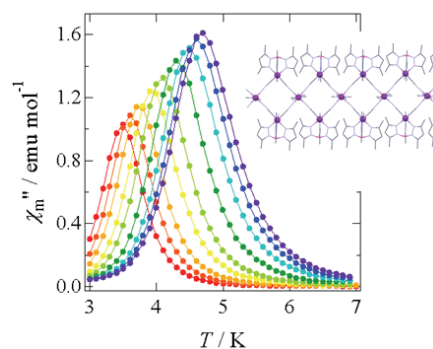


図4 一次元鉄錯体の単一次元鎖磁石挙動

環状鉄-コバルト 4 核錯体における CTIST の発現と制御^{[4],[5]}

鉄およびコバルトイオンからなる環状四核錯体 $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2(\text{dbbpy})_4](\text{PF}_6)_2$ ($\text{tp}^* =$ tris(dimethylpyrazolyl)borohydride, $\text{dbbpy} =$ di-*t*-butyl-bipyridine)が二段階 CTIST 挙動を示すことを見出した。ここで、低温では反磁性 $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}2}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{hs}2}]$ 状態(LS 状態)を、室温付近では常磁性 $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{ls}2}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}2}]$ 状態(HS 状態)を示し、中間状態では HS 状態と LS 状態が 2 : 2 で規則配列した長距離秩序相を示す。さらに、鉄コバルト環状四核錯体における CTIST 挙動を配位子の化学修飾によって制御可能なことを見出した(図 5)。また、低温における光誘起 CTIST 挙動(図 6)と高輝度 X 線照射による逆 CTIST 挙動の観測にも成功した。さらに、酸添加による金属イオンの大きな酸化還元電位の変化を利用することで、溶液中におけるプロトン誘起 CTIST 挙動の発現(図 7)に成功した。以上の物性は、鉄イオンとコバルトイオンのフロンティアオービタルを適切に設計・制御することで、分子に特有の多様な外場応答性と多重安定性を引き出したものである。

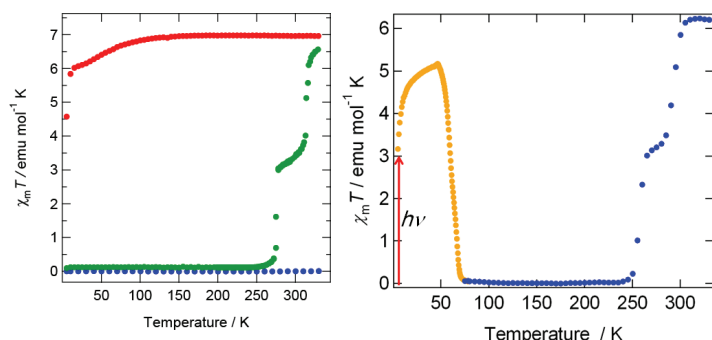


図5 FeCo₄ 核錯体の CTIST 挙動の制御.

図6 FeCo₄ 核錯体の光誘起 CTIST 挙動.

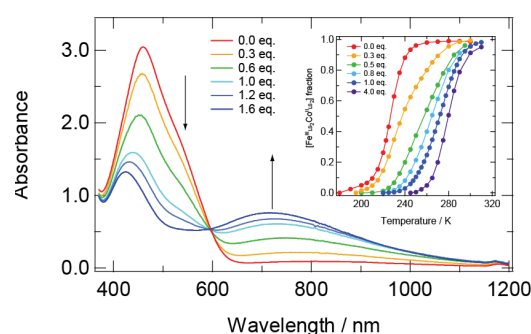


図7 FeCo₄ 核錯体のプロトン誘起 CTIST 挙動.

参考文献

- [1] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6484 (Frontispiece). [2] M. Nihei, M. Ui, N. Hoshino, H. Oshio, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6106. [3] K. Mitsumoto, M. Ui, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, *CrystEngComm*. **2010**, *12*, 2697. [4] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 978. (Editor's Choice). [5] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *submitted*.