

# 金属多核錯体における分子内電子移動の外場制御

(筑波大数理) 二瓶雅之

柔軟な電子構造をもつ金属錯体は、構造と電子状態の間に強い相関を示すことから、熱や光などの外場や化学刺激、分子構造変化を駆使して電子を動的に操り、多様な機能を発現させるのに最も適した物質系の一つである。シアン化物イオン架橋異核金属多核錯体は、シアン化物イオンを介した異種金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用により、興味深い性質を示す。<sup>1-3</sup> 中でも近年、金属イオン間の分子内電子移動が誘起するスピン転移(Charge Transfer Induced Spin Transition, CTIST)を示す化合物が数例報告され、新たな双安定性物質として期待されている。しかしながら、分子内多電子移動のコントロールや多重安定性の発現に関する報告例は無い。ここで重要な点は、CTISTにおける二つの状態のエネルギー差( $\Delta G$ )とエントロピー差( $\Delta S$ )を如何に制御するかであり、異種金属イオン間の酸化還元電位差、およびスピン状態・構造の変化を考慮することで可能となる。本研究では、シアン化物イオン架橋鉄-コバルト環状四核錯体 $[\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CN})_6(\text{L}1)_2(\text{L}2)_4](\text{PF}_6)_2$  (Fig. 1) (L1 = tris(dimethyl pyrazolyl)borohydride, L2 = di-*t*-butyl-2,2'-bipyridine) (1)における CTIST 挙動の発現と制御を目的とした。

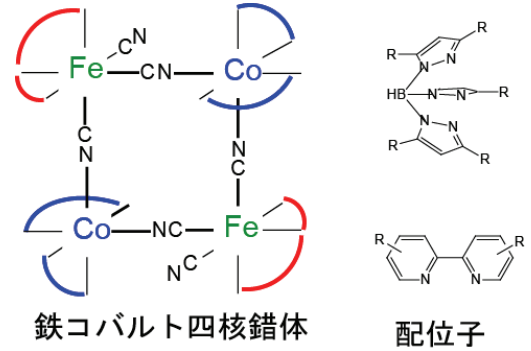


Fig. 1. 鉄コバルト四核錯体と配位子.

環状四核錯体 **1** における二段階 CTIST 挙動

錯体 **1** は、二つの鉄イオンと二つのコバルトイオンが交互にシアン化物イオンで架橋された環状四核コア構造をもつ。単結晶構造解析の結果、錯体 **1** は 200 K で  $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{ls}2}\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}2}]$  状態(HS 状態)を示し、330 K においては  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}2}\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}2}]$  状態(LS 状態)を示すことがわかった(Fig. 2)。錯体 **1** の 5-330 K における磁化率測定の結果、 $\chi_m T = 0.00, 3.00, 5.96 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  にプラトーをもつ二段階の増加を示した(Fig. 3)。これは、Fe(II)イオンから Co(III)イオンへの熱誘起分子内電子移動に基づく CTIST 挙動により、LS $\rightarrow$ HS 状態へと変化したことを示す。放射光を用いて IM 状態の単結晶構造解析を行った結果、IM 状態は HS 状態と LS 状態が 2:2 で規則配列した四倍周期構造をもつことが明らかになった。

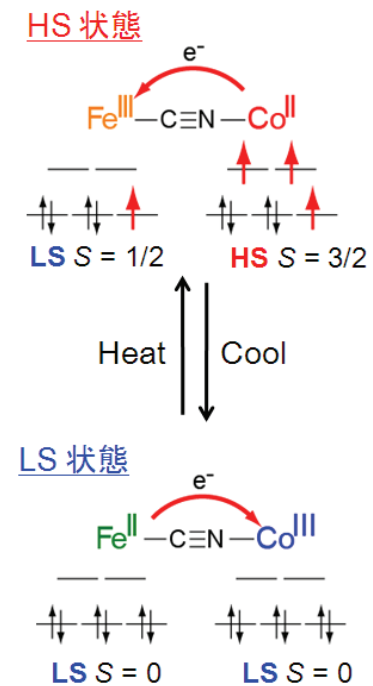


Fig. 2. HS, LS 状態の電子状態.

## 環状四核錯体 **1** における光誘起 CITST 挙動

5 K において LS 状態に 720 nm 光を照射したところ、 $\chi_m T$  値は急激に増加した。光照射後の 46 K において  $\chi_m T$  値は  $5.17 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  に達し、ほぼ全ての LS 状態が光誘起 HS 状態へと変換されることが分かった。光誘起 HS 状態は、さらなる加熱により 62 K でわずかなステップを伴いながら反磁性 LS 状態へと緩和した。以上より、LS 状態の  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  IVCT バンドを選択的に光励起することで、光誘起 2 電子移動による CITST 挙動の発現に成功した。さらに、光誘起 HS 状態の  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  IVCT バンドを 532 nm 光で励起することにより、変換効率は低いものの逆光誘起 CITST 挙動も可能なことを見出した。

## 環状四核錯体 **1** の溶液中における CITST 挙動とプロトネーションによる制御

**1** のブチロニトリル溶液中の温度可変 UV-Vis-NIR スペクトルを測定した結果、室温から 180 K への冷却に伴い、HS 状態から LS 状態への CITST 挙動が観測された。溶液中における HS 状態フラクションの温度依存性をプロットしたものを Fig. 4 に示す。その結果、**1** は溶液中において一段階 CITIST を示し、HS 状態と LS 状態の平衡温度( $T_{1/2}$ )は約 230 K であることが分かった。さらに、室温において **1** の溶液に酸を添加したところ、酸の添加量の増加に伴い、HS 状態から LS 状態への CITIST 挙動が誘起されることが分かった。これに伴い、HS 状態と LS 状態の平衡温度( $T_{1/2}$ )が高くなり、平衡温度を酸添加により約 50 K シフトさせることができることがわかった。これは、**1** の末端シアノ基へのプロトン付加により LUMO レベルが安定化したことによると考えられ、プロトンを利用することで化学刺激誘起 CITIST 挙動という孤立分子特有のまったく新しい CITIST 挙動の発現に成功した。

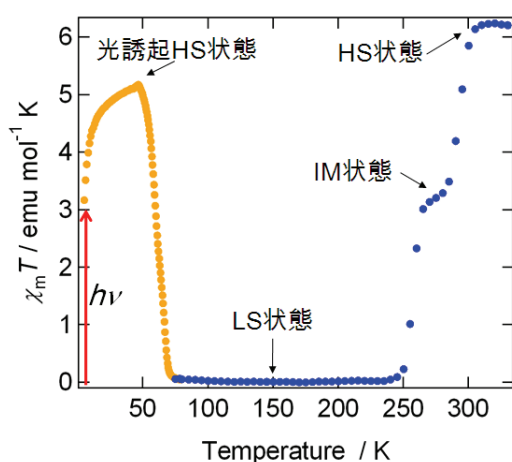


Fig. 3. 錯体 **1** の固体状態における CITIST 挙動。

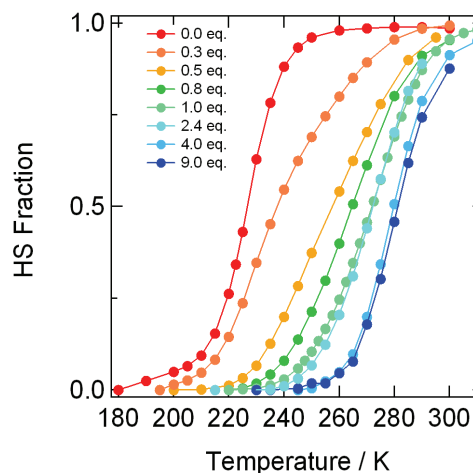


Fig. 4. 錯体 **1** の溶液中における CITIST 挙動の酸添加による変化。

### 【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*, 6484-6487.
- (2) M. Nihei, M. Ui, N. Hoshino, H. Oshio, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6106-6108.
- (3) M. Nihei, M. Ui, H. Oshio, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1718-1721.