

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-1. 錯体の磁性
小項目	1-1-4. 超分子ホフマン型スピントスオーバー錯体

概要（200字以内）

圧力等の外部環境応答性を有するポリマー金属錯体化合物は、光学的および磁性的複合機能性材料として注目されており、化合物に超分子機能を付加することにより、さらに高機能および多機能となる可能性が高い化合物である。超分子機能を有することにより、スピントスオーバー挙動は、ゲスト化学種の有無およびゲスト化学種により誘起される微細なホスト金属錯体の構造変化により大きな変化が期待され、さらに微細な制御が可能となると期待される。

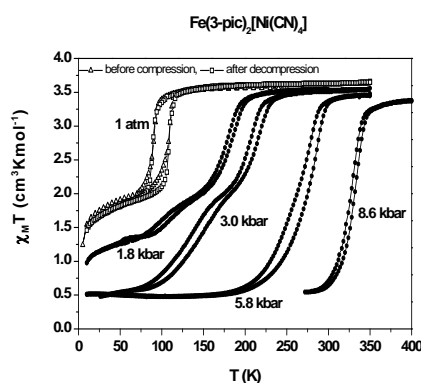


Fig. Temperature dependence of magnetic susceptibility for Fe(3-methylpyridine)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] at different pressure

現状と最前線

今日、架橋配位子を用いて中心金属イオンどうしの共同効果を期待できる配位ポリマー金属錯体に関する研究が盛んに行われている。さらに、配位ポリマー金属錯体をホストとして、有機ゲスト分子との弱い相互作用で、超分子構造を巧みに制御する研究も行われている。このような超分子機能を有するポリマー金属錯体において、興味あるスピントスオーバー挙動を示すもので、特にホフマン型スピントスオーバー化合物群が注目を集めている。鉄は、原子番号26の8族の遷移元素で、基底状態の電子配置は[Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>である。おもな酸化数として(+2)があげられ、Fe<sup>2+</sup>イオンの電子配置は[Ar]3d<sup>6</sup>であり、d<sup>6</sup>電子配置である。Fe<sup>2+</sup>イオンは多くの錯体を形成するが、その多くは八面体(O<sub>h</sub>)構造をとる。O<sub>h</sub>対称場にあるFe<sup>2+</sup>錯体は、配位子場強度の弱い場合、(t<sub>2g</sub>)<sup>4</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>2</sup>のHigh Spin (HS)状態になるが、強い配位子場の下では(t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>のLow Spin (LS)状態となる。そこで、ある配位子を用いた場合、HSとLSの状態間を温度、圧力、光、磁場等に依存したスピントスオーバーを示す場合がある。多くのスピントスオーバー鉄(II)化合物は[FeN<sub>6</sub>]錯体であり、鉄(II)原子には6つのN原子が配位している。

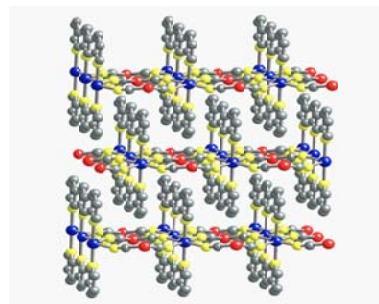


図 Fe(pyridine)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>の構造

図に示すように、ホフマン型スピנקロスオーバー化合物のプロトタイプは、 $[\text{FeN}_6]$ を含む鉄(II)テトラシアノニッケル(II)酸を基本にした2次元配位ポリマー化合物であり、それらの磁気挙動について $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法およびSQUIDにより明らかされている。ホフマン型スピנקロスオーバー化合物は、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンが架橋配位子により連結していることより、大きな協同効果が期待される。スイッチングとしてスピン転移を起こすためには、分子間の協同効果を強めることが重要であり、その方法の一つとしてスピン転移化合物に次元性を持たせることが考えられる。そこで、鉄イオンに配位しているピリジン(py)を架橋配位子となり得るピラジンに変えた3次元構造を有するスピנקロスオーバー錯体  $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]n\text{H}_2\text{O}$  が合成され、スピン転移温度を室温近くになることが明らかにされている。すなわち、2次元から3次元に次元性を高めることで協同効果をさらに高め、スピン転移温度を高めると共にヒステリシスを大きくすることに成功している。これらのスピנקロスオーバー化合物の中には、水分子がゲスト分子として包接しているものもあり、ゲスト分子が化学圧力的な効果を示しており、同位体効果や圧力効果との比較も行われている。一方、八面体6配位と平面4配位の構築単位が連結した超分子構造を持つスピנקロスオーバー錯体に焦点を当てて研究例だけでなく、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ や $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ のような直線2配位の構築単位を導入することにより新規な超分子配位ポリマー構造の構築をめざすとともに、銀や金に由来する新しい光学的特性を持つスピנקロスオーバー挙動の発現をめざす研究も行われている。LIESST効果やNIESST効果についての実験もメスバウアー分光法とSQUIDを併用して行なわれており、次元性とスピנקロスオーバー挙動との相関が明らかされている。これらの次元性を有するスピン転移化合物は、空孔を有しているため、ゲスト分子を取り込むことができ、さらに、このような超分子構造は、空孔のサイズを外部因子(温度や光)で制御可能であることに着目した研究も行われている。空孔を有する超分子錯体ポリマーであるスピנקロスオーバー化合物は、自らが構築した反応場を与え、光、圧力などの外部因子で新たなるスピנקロスオーバー挙動を示す新規材料を創成することが可能であり、材料化学への応用をめざした研究も行われている。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

**ゲスト分子の出し入れにより、スピנקロスオーバー挙動を微細に制御すること。ゲスト分子を制御することにより、微細にスピנקロスオーバー挙動を制御することを可能にすること。**

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

**温度、圧力、光などの外部環境変化によるスピנקロスオーバー挙動とゲスト分子に由来するスピנקロスオーバー挙動を微細に統合すること。**

キーワード

外部応答性、超分子化合物、スピנקロスオーバー挙動、ホスト・ゲスト相互作用、光磁気物性

(執筆: 北澤 孝史 )