

Pd(II)-Fe(II)系ホフマン型スピנקロスオーバー錯体のメスbauerアースペクトル

Mössbauer Spectra of Pd(II)-Fe(II) Hofmann-type Spin Crossover Coordination Compound

東邦大理¹, 東邦大複合物性センター²

北澤孝史^{1,2}, 関谷円香¹, 高橋 正^{1,2}

T. Kitazawa^{1,2}, M. Sekiya¹, and M. Takahashi^{1,2}

¹Faculty of Science, Toho University

²Research Centre for Materials with Integrated Properties, Toho University

1. はじめに

配位高分子をホスト骨格に有するホフマン型スピנקロスオーバー化合物は、2次元ホストの構成金属イオン、ホスト面を支える配位子、層間の空孔に包接されたゲスト分子などからなり、その磁気転移挙動がこれら構成要素の多様な組み合わせによって興味ある様相を示すことが見出されている[1-13]。当グループでは、ホフマン型錯体の研究の過程で、めずらしい2次元構造を有する超分子スピנקロスオーバー化合物[Fe(py)₂Ni(CN)₄]を見出した[3a]。この化合物が低温において磁気転移を示すことをメスbauer分光法およびSQUIDを用いて証明し、さらに、単結晶構造解析によって、磁気転移を2価の鉄イオンまわりの配位構造変化 (High Spin (HS) 状態((t_{2g})⁴(e_g)²)とLow Spin (LS)の状態(t_{2g})⁶)間の可逆的変換に関連付けることができた。一方、スペインのReal教授らのグループは、鉄(II)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(pz)に変えた3次元構造錯体[Fe(pz)M(CN)₄]nH₂Oを合成し、室温付近でのスピントランスfer温度を実現した[3b]。この結果は、次元性を高めることで格子内の金属イオン間の協同効果が高められ、それに付随して高いスピントランスfer温度と大きなヒステリシスを実現することが可能なことを示した。最近ではこれらの研究に触発され、国内、国外の多くの研究グループがこの種の超分子スピנקロスオーバー錯体についての研究に着手している[1-13]。すなわち、プロトタイプであるFe(py)₂Ni(CN)₄は、多彩な構造展開が可能であり、その構造展開によりスピントランスfer挙動の制御へのフィードバックが行える可能性が大きい系である。

われわれのグループもその後の研究で、結晶学的に同様なフレームワーク中に立体化学的見地から系統的に選んだ一連のゲスト種を包接させ、得られた化合物について広い温度範囲の単結晶構造解析と磁気測定を測定した。その結果、格子とゲストおよびゲスト同志の協同的相互作用(水素結合や π - π スタッキングなど)が、磁気転移挙動を微妙に影響していることが明らかになってきている。また、近年ゲスト分子のホスト相におけるスピントロニクスオーバー挙動への影響に関する研究も盛んになっている[6-14]。

また、ピリジン系配位子がどのようにスピントロニクスオーバー挙動に影響を与えるかの観点から、3-クロロピリジンを配位子とする $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ スピントロニクスオーバー錯体についての詳細な研究がReal教授らにより行われている[15]。そこで、 $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ についてメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

2. 実験

$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 錯体の合成は、ピリジン系配位子として3-クロロピリジンを用いて直接法を用いて行った。直接法では、モール塩 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ と $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合物を水、クエン酸およびモノエタノールアミンで溶解し母水溶液を得たのち、3-Cl-pyを直接水溶液に接触し、粉末結晶を得た。得られた粉末結晶のSQUID測定を

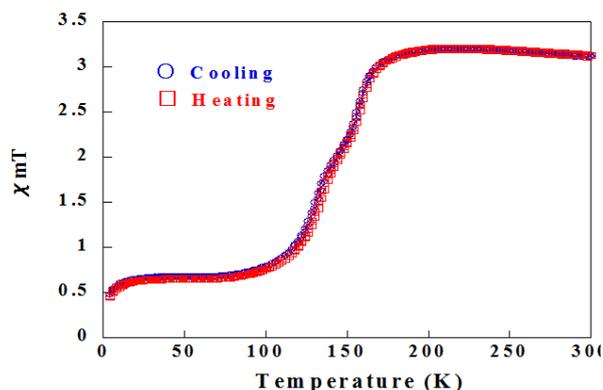


Figure 1 SQUID data of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

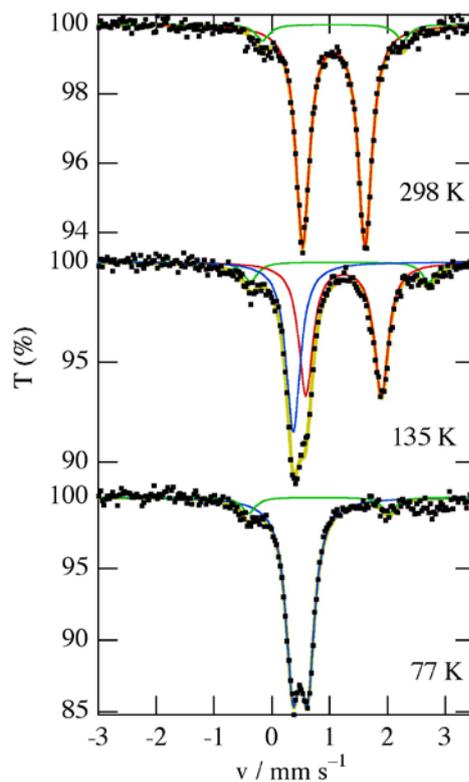


Figure 2 Mössbauer spectra for $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

行いFig.2を得た。これは、ref.15と転移温度ほぼ一致していたが、ヒステリシスの大きさが異なっていた。この違いはスピントロニクス挙動のサンプル依存性のためだと考えられる。⁵⁷Feメスバウアー分光法測定は、通常の方法で行った。

3. 結果および考察

$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ のメスバウアースペクトルを図2に示す。高スピンサイトが低スピンサイトに転移していることが分かる。298 Kでは、ほぼ100%が高スピン状態で、77 Kではほぼ100%が低スピン状態であることが分かる。135 Kでは、高スピン状態と低スピン状態が混合している。これらのメスバウアースペクトルの挙動は図1のSQUIDの結果と一致している。298 Kのメスバウアースペクトルではmajorな高スピンサイト(high spin 1)とminorな高スピンサイト(high spin 2)がある。これはホスト骨格の鉄(II)イオンに4個のシアノ基の窒素原子と2個の3-Clpyの窒素原子が配位しているのがmajorなサイトでありスピントロニクス挙動に関与し、2個の3-Clpyの代わりに2個あるいは1個の H_2O が鉄(II)イオンに配位しているのがminorな高スピンサイトと考えられる。すなわち FeN_6 サイトはスピントロニクス挙動に関与し、 FeN_4O_2 あるいは FeN_5O サイトは関与していないと考えられる。Table 1に各温度でのメスバウアーパラメーターを示した。High spin 1がスピントロニクス挙動に関与し、high spin 2が関与していないことがわかる。 $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ のスピントロニクス挙動は、すでに報告されている $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [15(a),16]とは大きく異なっている。

Table 1 Mössbauer parameters of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

		IS	QS	Wid	Area
		mm/s	mm/s	mm/s	%
298K	high spin 1	1.07	1.08	0.28	93
	high spin 2	1.05	2.42	0.28	7
135K	high spin 1	1.24	1.31	0.29	56
	low spin	0.37	0.00	0.29	36
	high spin 2	1.17	3.08	0.29	9
77K	low spin	0.49	0.26	0.29	91
	high spin 2	0.81	2.42	0.29	9

References

- [1] P. Gülich, H. A. Goodwin, (eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Berlin, 233, 234, 235 (2004)
- [2] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, Top. Curr. Chem. 233, (2004) 229
- [3](a) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, J.

- Mater. Chem. 6, (1996) 119, (b) V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, Inorg. Chem. 40 (2001), 3838.
- [4] T. Sato, F. Ambe, T. Kitazawa, H. Sano, M. Takeda, Chem. Lett., 1287(1997)
- [5] T. Kitazawa, Mi. Takahashi, Ma. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M., Takeda, J. Radio. Nucl. Chem. 239, 285(1999)
- [6] (a) S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12106. (b) J. J. M. Ammore, S. M. Neville, B. Moubaraki, S. S. Iremonger, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert Chem. Eur. J. 16 (2010) 1973. (c) J-B Lin, W. Xue, B-Y. Wang, J. Tao, W-X Zhang, J-P. Zhang, X-M Chen, Inorg. Chem. 51 (2012) 9423. (d) S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 2059.
- [7] N.F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J-F. Létard, C. J. Kepert, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 10154.
- [8] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4767.
- [9] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Boujemaa, K. S. Murray, J-F. Létard, C. J. Kepert, J Am. Chem. Soc. 131 (2009) 10998.
- [10] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani S. Kitagawa J. A. Real, Chem. Comm., 48 (2012) 4686.
- [11] F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba J. A. Real, Chem. Eur. J. 18 (2012) 8013.
- [12] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, Chem. Eur. J. 18 (2012) 507
- [13] (a) T. Kitazawa, M. Takahashi, T. Kawasaki, Hyperfine Interact. 218(2013) 133(b) T. Kitazawa, M. Takahashi, Hyperfine Interact. 226(2014) 27
- [14] (a) G.J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, Science, 298 (2002) 1756. (b) J.A. Real, E. Adres, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Vallet, Science 268 (1995) 265.
- [15] (a) V. Martínez, A.B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, Chem. Eur. J., 15 (2009) 10960. (b) V. Martínez, Z. A. Castillo, M. C. Muñoz, A.B. Gaspar, C. Etrillard, J-F. Létard, S. A. Terekhov, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, Eur. J. Inorg. Chem.(2013) 813.
- [16] T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takahashi, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, M. Takeda, J. Radioanal. Chem. 239 (1999) 285.