

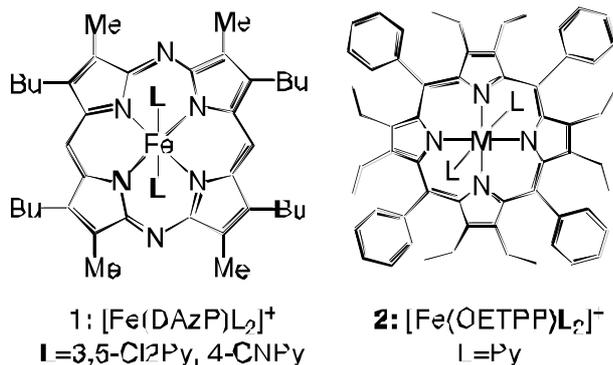
強磁場下における鉄(III)スピנקロスオーバー錯体の磁気挙動 Magnetic response of the iron(III) spin-crossover complexes under high magnetic field

大胡恵樹¹, 木村尚次郎², 高橋一志³, 高橋正⁴, 森初果⁵, 根矢三郎⁶, 生天目由起子⁷, 小中尚⁷
¹東邦大医, ²東北大金研, ³神戸大理, ⁴東邦大理, ⁵物性研, ⁶千葉大薬, ⁷リガク

Y. Ohgo¹, S. Kimura², K. Takahashi³, M. Takahashi⁴, H. Mori⁵, S. Neya⁶, Y. Namatame⁷ and H. Konaka⁷

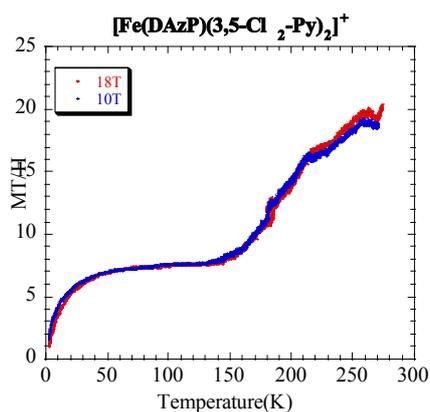
¹Department of Chemistry, Faculty of Medicine, Toho University, Tokyo, Japan ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan, ³Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, Kobe, Japan, ⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, Japan, ⁵Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan, ⁶Department of Physical Chemistry, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba, Japan, ⁷Rigaku Corporation, Akishima, Tokyo, Japan

これまで、我々はヘムタンパク質の活性中心に存在するヘムが、電子伝達、酸化触媒、酸素輸送、酸素貯蔵など多彩な機能を発現できることに注目しその電子状態に関する研究を行ってきた。その中で、生体を模倣したモデル分子の設計により自在にスピン状態、電子配置を操ることができることを見いだした。その際に前例のない鉄(III)の中間スピンを基軸としたポルフィリン類縁体鉄(III)錯体のスピנקロスオーバー挙動 ($S=3/2 \rightleftharpoons S=1/2$, $S=5/2 \rightleftharpoons S=3/2$) を見出し、その外部刺激応答性に関して、温度、圧力、光などを用いて検討を行ってきた^{[1]-[6]}。今回、強磁場中で自由エネルギー差を磁場により圧縮できる効果に注目し、外部磁場に応答するスピנקロスオーバーのスイッチング挙動、及び、磁場と光などを組み合わせることにより、これまで到達不可能であった新規相への励起などを目指し、実験を行った。これまで2つに新規なスピנקロスオーバーの系 i) $S=5/2 \rightleftharpoons S=3/2$ ii) $S=3/2 \rightleftharpoons S=1/2$ を開発しており、その圧力、光、温度に対する外部刺激応答挙動の観測に成功している。すなわち、これらの分子はナノサイズ以下の非常に小さい分子スイッチであるということが明らかになった。これらをさらに本研究により発展させ、外部磁場に応答する分子スイッチの開発が期待される。さらに、他の外部刺激だけでは出現させることが不可能な新規相を磁場と他の外部刺激との組み合わせにより発現させることができると考えている。



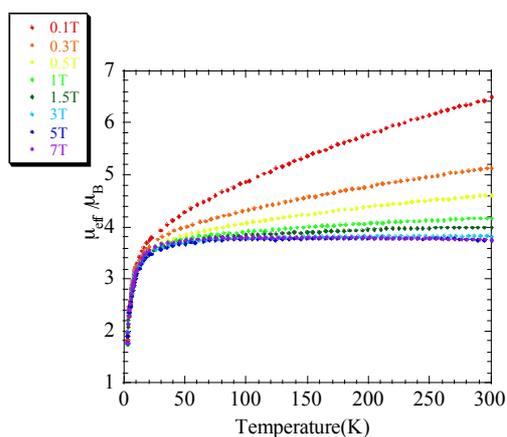
今回、図に示すような、新規に見いだされた $S=3/2 \rightleftharpoons S=5/2$, $S=3/2 \rightleftharpoons S=1/2$ 間のスピנקロスオーバーを示す錯体の合成を行なった。

合成した錯体 **1,2** を強磁場中 (10-18T) で測定し、新規スピנקロスオーバーの系において外部磁場応答型の機能性物質の挙動を観測した。[Fe(DAzP)(3,5-Cl₂Py)₂]⁺のデータを下に示す。実験結果より、非常に強い磁場中では、スピנקロスオーバー錯体は外部磁場の影響を受け、低いスピン状態側に電子状態が偏っていることが示唆され、強磁場下における磁場依存性は、ほとんど観測されなかった。これらは、サンプル量の問題等もあって、磁化率を正確に見積もれているかどうかにか多少の疑問も残るため、再度、実験を行ない、再現性を確認する必要がある。



この錯体においては、非常に強い磁場下では、既に低いスピン状態側に平衡が偏っていることが示唆されたため、SQUID を用いて、比較的弱い磁場下での挙動を観測することにした。そこで、0.1T-7Tまで外部磁場を変化させて、磁化率を測定し、有効磁気モーメントと温度をプロットしてみたところ、以下のように、錯体の磁気モーメントの顕著な磁場依存性が観測された。

実験のマシントイムなどの関係で、様々な化合物に対して、同様な実験を行なうことができなかったが、今後は、さらに様々な化合物を合成し、その外部磁場応答性に関して、研究を発展させる予定である。また、観測された磁場依存を示す、スピנקロスオーバー錯体にさらに、光などの外部刺激を与え、新規な励起相のトラップを試みる予定である。



参考文献

- [1] Electronic and Magnetic Structures of Iron Porphyrin Complexes, Handbook of the Porphyrin Science, Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds. World Scientific Publishing Co Inc, Singapore, 2010. 6; Vol. 7, Chapter 1, 1-146. M. Nakamura, Y. Ohgo, A. Ikezaki
- [2] 鉄(III)ポルフィリン類縁化合物におけるスピנקロスオーバートライアングル, 日本結晶学会誌 51, 62-64, 2009. 大胡恵樹, 根矢三郎, 橋爪大輔, 中村幹夫
- [3] Metal-Porphyrin Orbital Interactions in Highly Saddled Low-Spin Iron(III) Porphyrin Complexes, Inorg. Chem. 46, 8193-8207, 2007. Y. Ohgo, A. Hoshino, T. Okamura, H. Uekusa, D. Hashizume, A. Ikezaki, and M. Nakamura
- [4] Novel spin transition between $S = 5/2$ and $S = 3/2$ in highly saddled iron(III) porphyrin complexes at extremely low temperatures. Chem. Commun. 1935-1937, 2006. Y. Ohgo, Y. Chiba, D. Hashizume, H. Uekusa, T. Ozeki, M. Nakamura
- [5] Observation of the Structural Consequences of a Reversible $S = 3/2$ and $S = 1/2$ Spin Crossover in the Single Crystal. Inorg. Chem. 41: 1698-1700, 2002. Y. Ohgo, T. Ikeue, M. Nakamura
- [6] Saddle-shaped six-coordinate iron(III) porphyrin complexes showing a novel spin crossover between $S=1/2$ and $S=3/2$ spin states. Angew.