

専攻名 物質創成先端科学  
 学籍番号 201130095  
 学生氏名 関根良博  
 学位名 博士 (理学)  
 指導教員 大塩寛紀

博士論文題目 **Controlled intramolecular electron transfers in cyanide-bridged [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] tetranuclear complexes**

(シアン化物イオン架橋[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体における分子内電子移動制御)

**Chapter1. General introduction**

**Chapter2. Visible-light and X-ray irradiation induced ETCST**

**Chapter3. Controlled thermal ETCST behavior by chemical modifications and chemical stimuli**

**Chapter4. Self-assembly of [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] complexes through hydrogen bonding**

**Chapter1. General introduction**

熱、光、圧力、電場などの外部刺激に応答してその分子構造や電子状態、磁性を可逆に変換可能な双安定性化合物の創出は、機能性物質を開発する上で重要である。複数以上の金属イオンからなる金属多核錯体が示す物性は、金属イオンの「種類や数」、「酸化状態とスピン状態」、「配列および集積様式」などに起因する。従って、これらを考慮した分子設計により、金属錯体は期待する外場応答性や多重安定性を発現する。シアン化物イオン架橋金属多核錯体は、金属イオン間の磁氣的・電子的相互作用により、興味深い様々な物性を示す。当研究室では、シアン化物イオン架橋多核錯体の合成法を確立し、多核錯体の構造と物性の相関について検討してきた。その結果、鉄イオンとコバルトイオンからなる混合原子価環状四核錯体 [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub> (dtbbpy)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2MeOH (**1**) ([Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>], tp\* = hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate, dtbbpy = 4,4'-di-*tert*-butyl-bpy, bpy = 2,2'-bipyridine)が、熱誘起相転移に伴い、特異な電子状態変化を示すことを見出した。物理測定により、錯体 **1** は高温では常磁性 HS 状態([(LS-Co<sup>II</sup>)<sub>2</sub>(HS-Fe<sup>III</sup>)<sub>2</sub>] (LS: low spin, HS: high spin) を示し、低温では分子内電子移動とコバルトイオンのスピン転移により反磁性 LS 状態([(LS-Co<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(LS-Fe<sup>II</sup>)<sub>2</sub>])へと変化することが明らかとなり、金属イオン間電子移動誘起スピン転移(ETCST : Electron-transfer-coupled spin transition)と名付けた(図 1)。熱誘起 ETCST 挙動は、低温における基底状態である LS 状態が、加熱

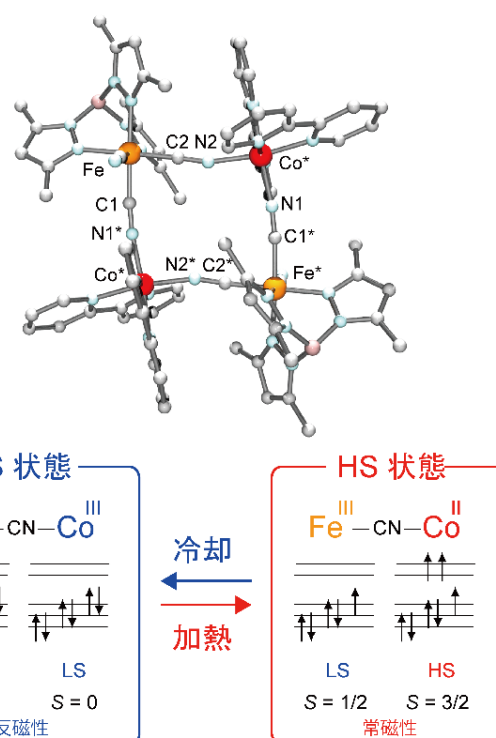


図 1. 錯体 **1** のカチオン構造、水素原子及び *tert*-butyl 基は省略(上図). CoFe 錯体における熱誘起 ETCST 挙動に伴う電子状態変化(下図).

低温では分子内電子移動とコバルトイオンのスピン転移により反磁性 LS 状態([(LS-Co<sup>III</sup>)<sub>2</sub>(LS-Fe<sup>II</sup>)<sub>2</sub>])へと変化することが明らかとなり、金属イオン間電子移動誘起スピン転移(ETCST : Electron-transfer-coupled spin transition)と名付けた(図 1)。熱誘起 ETCST 挙動は、低温における基底状態である LS 状態が、加熱

により高い自由度を持つ HS 状態へ転移するエントロピー駆動電子移動現象である。

本学位論文は、ETCST 挙動が鉄-コバルトイオン間の分子内電子移動に基づくことに着目し、熱以外の光・X 線照射・化学刺激による ETCST の発現と精密制御について研究を行った。さらに ETCST を示す $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ 環状四核錯体の水素結合による集積化法の開発を行った。

## Chapter2. Visible-light and X-ray irradiation induced ETCST

錯体 **1** は熱誘起 ETCST 挙動により 2 段階の転移を示す(図 2)。低温における基底状態は反磁性 LS 状態であり、エネルギー的に近接した常磁性 HS 状態が励起状態として存在する。従って、低温で基底 LS 状態に外部刺激を与えることで、HS 状態が準安定状態としてトラップされることが期待される。本研究では、錯体 **1** の固体状態における熱以外の外部刺激を用いた ETCST 挙動の発現について研究した。

### i) 可視光照射による双方向性電子状態変換

錯体 **1** の溶液の温度可変紫外・可視・近赤外 (uv-vis-nir) 吸収スペクトルを測定した結果、HS 状態においては  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  原子価間電荷移動(IVCT: Intervalence Charge Transfer)吸収帯が 560 nm に、LS 状態においては  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  IVCT 吸収帯が 770 nm に、それぞれ観測された。すなわち、異なる波長(532 nm, 808 nm)をもつ光を錯体 **1** の結晶に低温で照射することで、HS・LS 状態を双方向に光スイッチできることが期待される。そこでまず、錯体 **1** ( $[(\text{LS-Co}^{\text{III}})_2(\text{LS-Fe}^{\text{II}})_2]$ )に 5 K で  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  IVCT 吸収帯である 808 nm の光を照射した際の磁化率変化を測定した(図 2)。その結果、LS 状態から HS 状態への変換に起因する磁化率の増大が観測された。これは、808 nm 光照射による  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  IVCT 励起状態の生成( $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{-Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{LS}}]^*$ )と、その後の項間交差により  $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}]$  が生成したと考えられる。ここで、準安定 HS 状態から基底 LS 状態への熱緩和に比較的大きな活性化障壁が存在するため、準安定 HS 状態は 40 K まで安定にトラップされる。次に、準安定 HS ( $[(\text{HS-Co}^{\text{II}})_2(\text{LS-Fe}^{\text{III}})_2]$ )状態について  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  IVCT 遷移に対応する 532 nm 光を照射した結果、64%の HS 状態が LS 状態へと変化した。さらに、532 nm 及び 808 nm の光を交互に錯体 **1** に照射することで、両状態を可逆に変換できることを見出した(図 2、挿入図)。

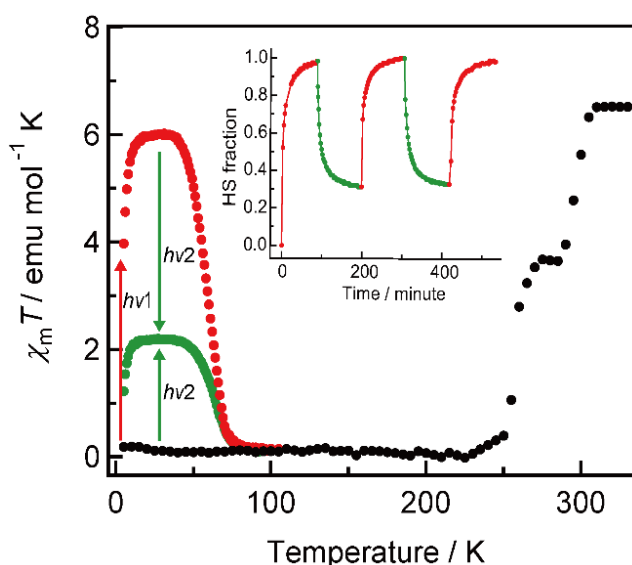


図 2. **1** の熱及び可視光誘起 ETCST 挙動 ( $h\nu_1 = 808$  nm,  $h\nu_2 = 532$  nm). 挿入図: 可視光照射(緑: 532 nm, 赤: 808 nm)による HS fraction のスイッチング挙動。

### ii) 選択的な金属イオンの K 吸収端励起による高輝度 X 線誘起相転移

12.40 keV の放射光 X 線を用い錯体 **1** の単結晶構造解析を行った結果、放射光 X 線の照射により電子状態が徐々に変化する特異な現象を偶然発見した。そこで、LS 状態に対して 12.40 keV の放射光 X 線を照射した際の錯体 **1** の電子状態の時間変化を X 線吸収スペクトル(XAS)と単結晶構造解析で追跡したところ、X 線照射に伴い徐々に HS 状態へと変化することが分かった。鉄イオンとコバルトイオンからなるヘテロメタル錯体である錯体 **1** は、Fe K 吸収端および Co K 吸収端をそれぞれ 7.1 および 7.7 keV で示す。すなわち、12.40 keV の X 線照射による LS 状態から準安定 HS 状態への変化は、鉄、コバルトのいずれか、もしくは両方の原子の励起によるものと考えられる。本研究で

は錯体 **1** の電子状態変化における励起エネルギー依存性について検討した。励起放射光 X 線のエネルギーは、構成金属イオンである Fe K 吸収端及び Co K 吸収端に対応する 7.129 keV、7.725 keV 及び 12.40 keV を用いた。その結果、Co K 吸収端励起に対応する 7.725 keV 以上の放射光 X 線を照射した場合にのみ、LS 状態から HS 状態へ 100% 電子状態変換されることが明らかとなった(図 3)。すなわち、X 線誘起 ETCST 挙動は顕著な照射エネルギー依存を示し、Co イオンを励起した場合には LS から HS 状態への一方 ETCST 挙動を示し、Fe イオンを励起した際には LS と HS 状態の双方向変換がおこることが示唆された。これは、K 吸収端を励起した場合に生成する励起状態の違いに基づくと考えられる。電気化学の測定により、LS 状態において Fe イオンの  $t_{2g}$  軌道エネルギーは  $Co^{III}$  イオンの  $t_{2g}$  軌道よりも高いことを明らかにした。すなわち、Co K 吸収端の励起状態において、過渡的に生成した Co イオンの 3d 軌道の空孔は、より高いエネルギー準位にある Fe イオンからの分子内電子移動により効率的に HS 状態へと変換される。一方、Fe K 吸収端励起の場合には、 $Fe^{II}$  イオンから  $Co^{III}$  イオンへの電子移動はエネルギー的に不利であり非選択的な変換であったと考えられる。以上より、異種多核錯体において、金属イオン間電子移動の方向性と選択的金属元素励起を組み合わせることでエネルギー選択的 X 線誘起 ETCST 挙動が発現したものと考えられる。

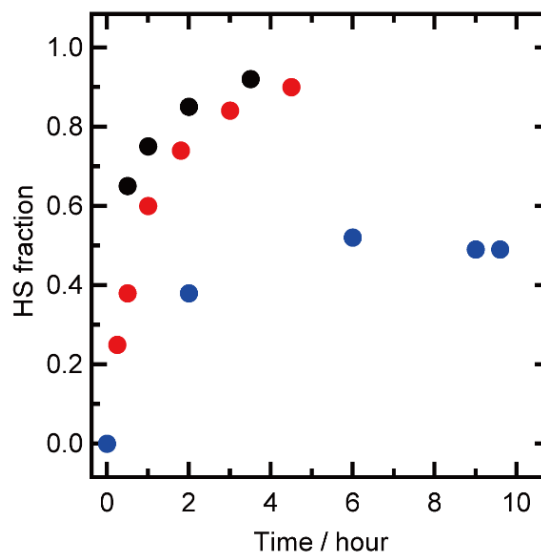


図 3. HS fraction の放射光 X 照射時間変化(青 :  $E = 7.129$  keV, 赤 :  $E = 7.725$  keV, 黒 :  $E = 12.40$  keV).

### Chapter3. Controlled thermal ETCST behavior by chemical modifications and chemical stimuli

ETCST 挙動は、HS 状態と LS 状態間のエントロピー駆動クロスオーバー現象であり、2 つの状態間のギブズ自由エネルギー差 ( $\Delta G_{HL} = \Delta H_{HL} - T\Delta S_{HL}$ ) で説明できる。ETCST 挙動は分子内電子移動に基づくため、 $\Delta G_{HL}$  は、主に鉄イオンとコバルトイオンの酸化還元電位差に相当する。したがって、配位子の化学修飾や化学刺激によって金属イオンの酸化還元電位を制御することで ETCST 挙動を精密に制御できることが期待される。本研究では、Co イオンの補助配位子を化学修飾した一連のシアン化物イオン架橋  $[Co_2Fe_2]$  環状四核錯体 ( $[Co_2Fe_2(CN)_6(tp^*)_2(5,5'-dmbpy)_4](PF_6)_2 \cdot 4CH_3CN$  (**2**),  $[Co_2Fe_2(CN)_6(tp^*)_2(4,4'-dmbpy)_4](PF_6)_2 \cdot 4MeOH$  (**3**),  $[Co_2Fe_2(CN)_6(tp^*)_2(4,4'-dmtbpy)_4](PF_6)_2 \cdot 4MeOH \cdot 2H_2O$  (**4**) ( $5,5'-dmbpy = 5,5'$ -dimethyl-bpy,  $4,4'-dmbpy = 4,4'$ -dimethyl-bpy,  $4,4'-dmtbpy = 4,4'$ -dimethoxy-bpy)) を合成し、ETCST 挙動の置換基依存性について検討した。ここで、各四核錯体の Co イオンの構成要素の酸化還元電位 ( $[Co^{III}(L)_3]^{2+/3+}$ ) は、それぞれ  $E_{1/2} = 0.25$  V ( $L = 5,5'-dmbpy$ )、 $E_{1/2} = 0.20$  V ( $L = 4,4'-dmbpy$ )、 $E_{1/2} = 0.15$  V ( $L = 4,4'-dmtbpy$ ) (vs. SCE) であり、同一の補助配位子をもつ Fe イオンの酸化還元電位 ( $[Fe^{III}(CN)_3tp^*]^{2+/+}$ ) は  $E_{1/2} = -0.54$  V である。すなわち、錯体 **2-4** の熱誘起 ETCST 挙動は、補助配位子の違いによる Co イオンの酸化還元電位と相関することが期待される。

ブチロニトリル溶液中における錯体 **2-4** の熱誘起 ETCST 挙動について検討するため、温度可変紫外可視吸収スペクトル測定を行った。その結果、測定温度範囲において錯体 **2** は HS 状態のみを示し、錯体 **3** 及び **4** は平衡温度  $T_{1/2} = 183$  K (**3**)、 $210$  K (**4**) で HS 状態から LS 状態への熱誘起 ETCST 挙動を示した。以上の結果は、コバルトイオンの補助配位子の電子供与性の違いで説明できる。す

なわち、補助配位子の電子供与性は 5,5'-dmbpy < 4,4'-dmbpy < 4,4'-dmtbpy の順に強いことから  $\Delta G_{HL}$  および対応する  $T_{1/2}$  が  $2 < 3 < 4$  の順に変化したと考えられる。

また、錯体 **2** の平衡温度はブチロニトリルの融点以上では観測されなかったが、有機酸であるトリフルオロ酢酸の添加によって、錯体 **2-4** のいずれにおいても熱誘起 ETCST 挙動が観測された。これは、金属イオンに配位した末端 CN 基へのプロトン付加により LS 状態が安定化したことに起因する。270 K で錯体 **4** にトリフルオロ酢酸を添加したところ、HS 状態から LS 状態への変化が観測された。すなわち、錯体 **4** は末端シアノ基へのプロトネーションに基づくプロトネーション誘起 ETCST 挙動を示すことが明らかとなった。

錯体 **2-4** の結晶を用いた温度依存磁化率測定の結果、**2** および **3** は、 $T_{1/2} = 226$  K および 160 K に おいて熱誘起 ETCST 挙動を示した。また、**4** は熱誘起 ETCST 挙動を示さず、常に常磁性の HS 状態を示した。以上の結果は、溶液中における置換基依存性と一致しない。これは、孤立分子が示す固体物性が、分子の電子状態より結晶中における分子間相互作用に大きく影響を受ける場合があることを示している。すなわち、固体における物性制御には、分子の電子状態のみならず分子のパッキングと分子間相互作用を考慮した集積化法の確立が重要である。

#### Chapter4. Self-assembly of [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] molecular square through hydrogen bonding

孤立分子が示す固体物性は、結晶中における分子間相互作用と分子のパッキングに大きく影響を受ける。すなわち、固体物性を設計・制御するには、結晶中における分子の集積様式の制御が不可欠であると考えられる。[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体の鉄イオンに配位した末端 CN 基は弱塩基であり、環状四核コアが作る平面の上下方向に向いている。そのため、[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体は直線架橋型のプロトンアクセプターとみなすことができる。さらに、末端 CN 基との水素結合の強さは[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体の電子状態に大きく影響する。本研究では、[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体の指向性の高いプロトンアクセプター性に着目し、結晶中における水素結合を利用した ETCST 錯体の精密制御について検討した。

[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体と直線架橋型、および三方架橋型プロトンドナー分子と組み合わせることで、外場応答性[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体の集積化を試みた。その結果、Hydroquinone (HQ) と環状四核錯体 [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(4,4'-dmbpy)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> の反応により一次元集積体 [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(4,4'-dmbpy)<sub>4</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(HQ)<sub>2</sub> (**5**) が得られ、Phloroglucinol (PG) との反応では二次元ハニカムシート構造をもつ [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(4,4'-dmbpy)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub>·(PG)<sub>2</sub> (**6**) 及び [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(4,4'-dmbpy)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(BPh<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·(OTf)<sub>2</sub>·(PG)<sub>2</sub> (**7**) が得られた。さらに、プロトンドナー部位としてより酸性度の高いカルボン酸である三方架橋型プロトンドナー分子 *cis*, *cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxylic acid (CTA) との反応では、CTA の水素結合二量体で環状四核錯体が架橋された二次元シート構造 [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(dmbpy)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>·(CTA)<sub>2</sub> (**8**) が得られた。磁化率測定の結果、錯体 **5-8** は熱誘起 ETCST 挙動を示すことが明らかとなり、本研究における水素結合ドナーを用いた集積化法が結晶中における ETCST 錯体の論理的配列に有用であることが分かった。

#### Conclusion

本学位論文は、シアン化物イオン架橋[Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>]環状四核錯体における電子移動を基盤とした状態変換である ETCST 挙動に着目し、新たな外部刺激による電子状態変換の開拓、化学修飾を用いた電子状態制御、および ETCST 錯体の集積化について検討したものである。その結果、可視光照射による双方向性電子状態変換、およびエネルギー可変放射光 X 線照射による選択的電子状態変換を新たに見出した。また、孤立分子における配位子の化学修飾や化学刺激により構成金属イオンの酸化還元電位差を意図的に変えることで ETCST 挙動の制御が可能なることを実証した。さらに、指向

性水素結合を利用した ETCST 錯体の集積化法の確立と、それを用いた集積構造の次元制御法を確立した。

尚、放射光 X 線を用いた各種測定においては、高エネルギー加速器研究機構の村上洋一教授、熊井玲児教授、中尾裕則准教授にご協力いただいた。この場を借りてお礼申し上げる。

【List of publications】

- 1) N. Hoshino, Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6117-6119.
- 2) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, 978-979.
- 3) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592-3600.
- 4) M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I. P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 6361-6364.
- 5) Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *accepted to Chem. Comm.*