

プロトン移動とスピントロニクスが連動した新規物性制御機構の構築

中西, 匠

<https://doi.org/10.15017/1807086>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

総合理工学府 物質理工学専攻

プロトン移動とスピנקロスオーバーが連動した
新規物性制御機構の構築

中西 匠

指導教員 友岡 克彦

2016

目次.....	i
第一章 序論	
1.1 プロトンダイナミクスが連動する物性.....	1
1.2 スピントクロスオーバー(SCO).....	19
第二章 SCO 誘起プロトン移動を引き起こす SCO 錯体と水素結合ネットワークの構築	
2.1 研究背景.....	24
2.2 実験	
2.2.1 化合物の合成.....	30
2.2.2 測定.....	31
2.3 結果と考察	
2.3.1 1-Cl ₂ 、1-Br ₂ の結晶構造.....	32
2.3.2 1-Cl ₂ 、1-Br ₂ の IR スペクトル.....	35
2.3.3 1-Cl ₂ 、1-Br ₂ の磁性.....	37
2.3.4 1-Cl ₄ 、1-Br ₄ の結晶構造.....	38
2.3.5 1-Cl ₄ 、1-Br ₄ の IR スペクトル.....	42
2.3.6 1-Cl ₄ 、1-Br ₄ の磁性.....	43
2.4 結論.....	45
第三章 SCO 誘起プロトン移動を利用した配位子場の制御と多重安定性	

3.1	研究背景.....	47
3.2	実験	
3.2.1	合成.....	49
3.2.2	測定.....	49
3.3	結果と考察	
3.3.1	1-F の磁性.....	50
3.3.2	1-F のメスバウアースペクトル.....	51
3.3.3	1-F の単結晶 X 線構造解析.....	53
3.3.4	1-F の温度変化 IR スペクトル.....	71
3.3.5	1-F の DFT 計算.....	73
3.4	結論.....	77
第四章	プロトンの動的—静的挙動と連動する SCO 錯体の開発	
4.1	研究背景.....	79
4.2	実験	
4.2.1	化合物の合成.....	82
4.2.2	測定.....	82
4.3	結果と考察	
4.3.1	1-As の磁性.....	84
4.3.2	1-As の DSC 測定.....	85
4.3.3	1-As の結晶構造.....	86
4.3.4	1-As の誘電率測定.....	90

4.3.5	1-As の電場印加下での 顕微ラマンスペクトル測定.....	91
4.4	結論.....	94
第五章	結論.....	96
	謝辞.....	101
	論文リスト.....	103
	参考文献.....	104

第一章 序論

近年、プロトンダイナミクスと物性発現が連動した多くの機能性有機材料が開発され、それらの知見を基に、プロトン移動の機構を強誘電性の発現や物性のスイッチング機構として既知の機能性材料、機能性分子と組み合わせる研究が盛んに行われている。本研究ではプロトン移動の機構を機能性錯体の物性のスイッチング機構、電場応答機構として応用する試みを行ってきた。まずプロトンダイナミクス詳細について、序論 1.1 で述べる。また本研究ではプロトン移動のそれらの機構を応用する対象として、スピנקロスオーバー(SCO)錯体を検討している。SCO 錯体に関する詳細は序論 1.2 にて述べる。

1.1 プロトンダイナミクスが連動する物性

まず研究背景として、水素結合形成の詳細、水素結合距離とポテンシャルエネルギーの関係について示す。水素結合はプロトンドナー(D-H)/アクセプター(A)との間で形成される分子間相互作用の一種である。この相互作用の形成は、軌道の観点から理解できる。例として、F···H···F型の水素結合を取り挙げる。プロトンドナーであるF-HはHのs軌道とFの3つのp軌道の内の、非占有軌道との間で結合性軌道(σ_{F-H})、反結合性軌道(σ_{F-H}^*)を形成しており、Hのs軌道はFのp軌道と比べてエネルギーが高いため、結合性軌道の主成分はFのp軌道にある(図 1.1.1)¹。

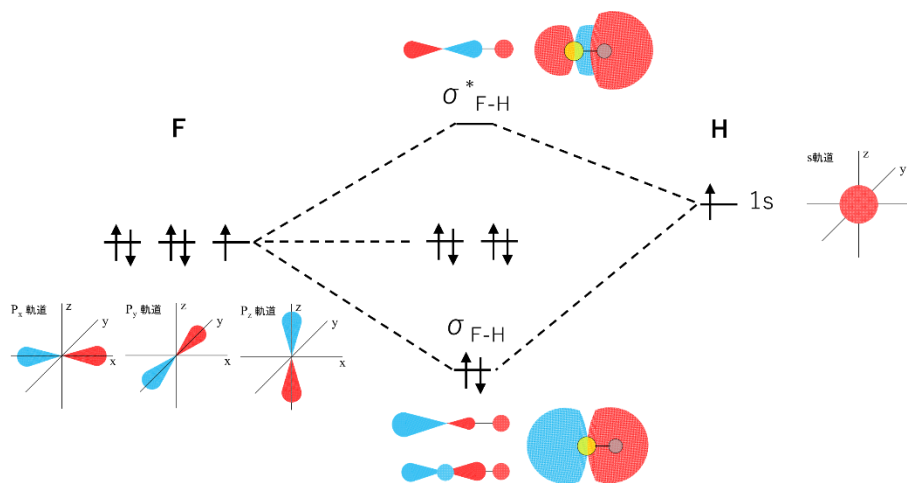


図 1.1.1 HF の分子軌道 (図は Ref. 1 から引用、改変)

そのため、Hの共有した電子はF側に偏っている。プロトンアクセプターと呼ばれる部位は非共有電子対を有しており、空の軌道と相互作用することで非共有電子対の軌道(n_Y)をより安定化させようとする。プロトンアクセプターの(n_Y)はF-Hとの間で形成されている空の(σ_{F-H}^*)と相互作用することで、(n_Y)を安定化させる(図1.1.2)。

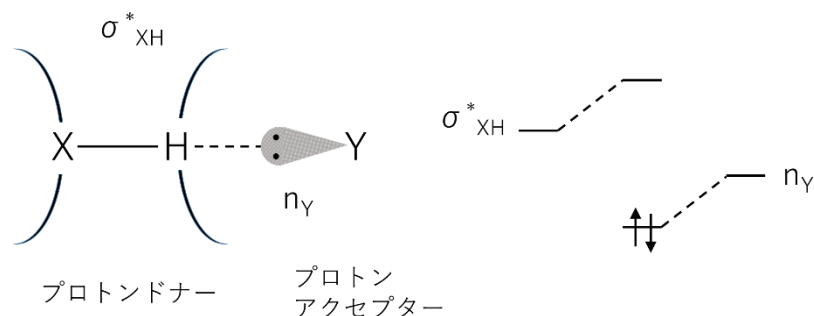


図1-2 プロトンドナーの反結合性軌道とプロトンアクセプターの非共有電子対との相互作用 (図は Ref. 1 から引用、改変)

このプロトンドナーであるF-Hの(σ_{F-H}^*)と、プロトンアクセプター部位の(n_Y)との間での相互作用が、水素結合に対応している。水素結合D-H...A(D, A = N, O)のH...A間の距離はAのファンデルワールス半径に依存しており、ファンデルワールス半径が大きいほど、H...A間距離は大きくなり、また水素結合強度は小さくなる(表1.1.1)。

水素結合 X-H...Y	$d(H...Y)$ (Å)	貫入度 (Å)	強度 (kJ mol ⁻¹)	水素結合 X-H...Y	$d(H...Y)$ (Å)	貫入度 (Å)	強度 (kJ mol ⁻¹)
O-H...O	1.8	0.9	10-20	N-H...O	1.9	0.8	10
O-H...N	1.8	0.9	15	N-H...N	2.0	0.8	5
O-H...F	1.8	1.2	20	N-H...F	1.7	1.0	10-20
O-H...S	2.4	0.7	10	N-H...S	2.4	0.6	5
O-H...Cl	2.2	0.4	10	F-H...F	1.5	1.1	30
O-H...Br	2.3	0.7	5-10	C-H...O	1.2-1.7	1.1-1.5	5-10

表1.1.1 プロトンアクセプターの元素の種類とHとの距離、水素結合強度の関係 (表は Ref. 1 から引用、改変)

実際に今日まで単結晶X線構造解析、中性子解析から水素結合中の水素原子位置が決定された化合物において、プロトンドナー/アクセプター部位の元素がO...O、O...N、N...Nの組み合わせでは、形成される水素結合距離の範囲が大きく異なることが分かっている。特に水素結合が強くなるほど差が顕著であり、O...O型の水素結合距

離は 2.4 Å 台であるのに対し、強い N···O 型の水素結合は 2.50 Å 前半の値を示す傾向にある。N···N 型の強い水素結合は 2.5 Å 後半から 2.6 Å 前半の値を示す傾向にあり、2.5 Å 前半の水素結合は非常に珍しい。このため、水素結合距離を議論する際に、特に短い水素結合であるかを判断する際には、水素結合距離が水素結合を構築している元素の組み合わせに応じて変わることが留意する必要がある。

水素結合の形成はプロトンアクセプター部位の軌道 (n_Y) と D-H の反結合性軌道との相互作用に由来するため、安定化された (n_Y) には D-H の反結合性軌道の成分が含まれている。そのため、水素結合の形成に伴い、D-H の結合は弱くなり、D-H 間距離は伸長する。また水素結合の強さ、短さは、反結合性軌道との相互作用の大きさに依存しており、水素結合が強くと短くなるほど、反結合性軌道への電子寄与が大きくなり、水素原子は水素結合の中心方向にシフトする。この点は IR スペクトルにおける、水素結合形成に伴う D-H 伸縮振動の低波数側へのシフトから確認することが出来る。非常に短い水素結合では、水素結合中の D-H あるいは A···H の伸縮振動に由来するピークはさらに低波数側にシフトし、N···O 型の水素結合では O-H···N の伸縮が 1950 cm^{-1} 付近に、O···H-N の伸縮が 2150 cm^{-1} 付近にブロードなピークとして現れることが知られている²。

続いて、水素結合中における、プロトンの振る舞いについて触れる。水素結合中のプロトンに対するポテンシャル曲線は水素結合距離やドナー (D)/アクセプター (A-H) の組み合わせによって異なり、大まかに 6 種類の水素結合に分類できる (図 1.1.3)。

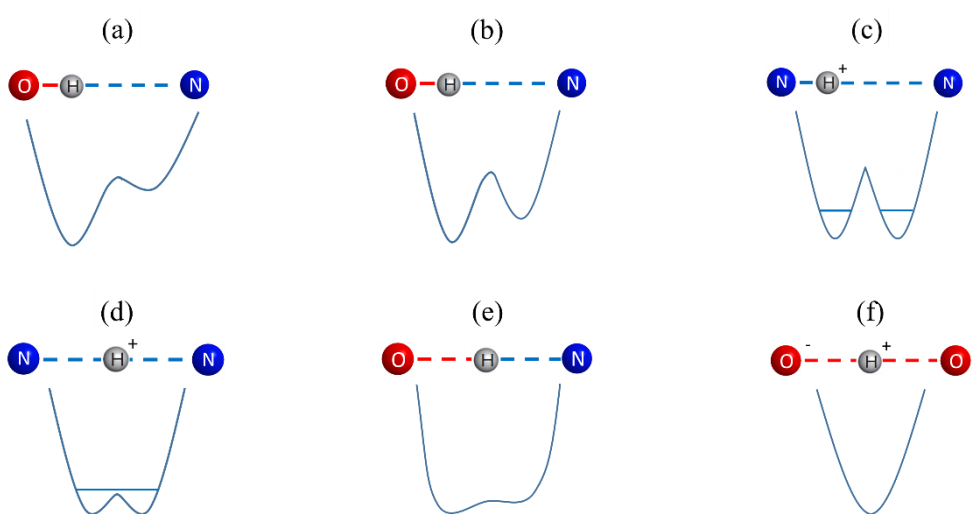


図 1.1.3 水素結合のポテンシャル曲線の分類

非常に弱い水素結合は、図 1.1.3 の(a)の様な、一方が極端に安定で非対称なポテンシャル曲線を形成する。この様な水素結合では水素結合中のプロトンは完全に安定化側の極小位置に局在化しており、プロトン移動などは起きない。一般的な水素結合では、ポテンシャル曲線は二極小型となっており、酸—塩基から形成される水素結合などは多くの場合、ポテンシャル曲線は非対称なものになる(図 1-3(b))。また同じプロトンドナー/アクセプターから成る $N \cdots H-N^+$ の様な水素結合では、ポテンシャル曲線が対称型となり(図 1-3(c))、温度上昇に伴って二極小間でプロトンが動的に行き来する状態となる例も報告されている^{3-4,5-6}。水素結合距離が短く、強い水素結合になるに従い、中心のポテンシャル障壁が低くなり、温度の寄与によりプロトンが容易に二極小間を行き来するようになる。図 1-3(b)の様な非対称なポテンシャル曲線の場合、水素結合中のプロトンはポテンシャルエネルギーの低い極小位置を占有するが、中心のポテンシャル障壁が低い場合には、温度上昇に伴ってエネルギーの高い極小側にプロトンが非局在化する例も多数報告されている⁷⁻⁸。また対称型の水素結合では、さらに水素結合が短くなると、ポテンシャル曲線は井戸型ポテンシャルに近づき、プロトンは常にプロトンドナー/アクセプター間で動的にディスオーダーした状態となる(図 1-3(d))。この様な水素結合は低障壁水素結合と呼ばれ、定義として中心のポテンシャル障壁のエネルギーが零点振動のエネルギーよりも低い状態を指す。例として、2.62 Å の $N \cdots H^+ \cdots N$ 型の水素結合を形成している Methylammoniummethylamine Tetraphenylborate では、水素結合中心にポテンシャル障壁が零点振動のエネルギーよりも低い、低障壁水素結合を形成していることが計算から予想されている⁹⁻¹⁰。 $N \cdots H \cdots O$ 型の水素結合は図 1.1.3 の(b)の様な非対称のポテンシャル曲線を形成する傾向にあるため、 $N \cdots H \cdots O$ 型の水素結合が強く、短くなると、中心のポテンシャル障壁のエネルギーと二極小の不安定側のエネルギーが同程度となってしまう、結果として緩やかな単極小型のポテンシャルに近い形となる(図 1-3(e))。この様な水素結合では、温度変化に伴うポテンシャル曲線の変化によって、水素結合中のプロトンが移動することが知られており、この現象はプロトン変位(Proton migration)と呼ばれている。プロトン変位は、温度変化に伴って水素結合中のプロトンが単調に移動する現象であり、有機酸—塩基から成る 3 種類の化合物、Pentachlorophenol/4-Methylpyridine (PCP · 4-MePy)、benzene-1,2,4,5-

tetracarboxylic acid/ 4,40-bipyridyl (BTA・2BPY)、Pyridine-2,3-dicarboxylic acid (PDA)において、中性子解析による水素結合中の水素原子位置の温度依存性が詳細に調べられている(図 1.1.4) ^{11 12 13}。

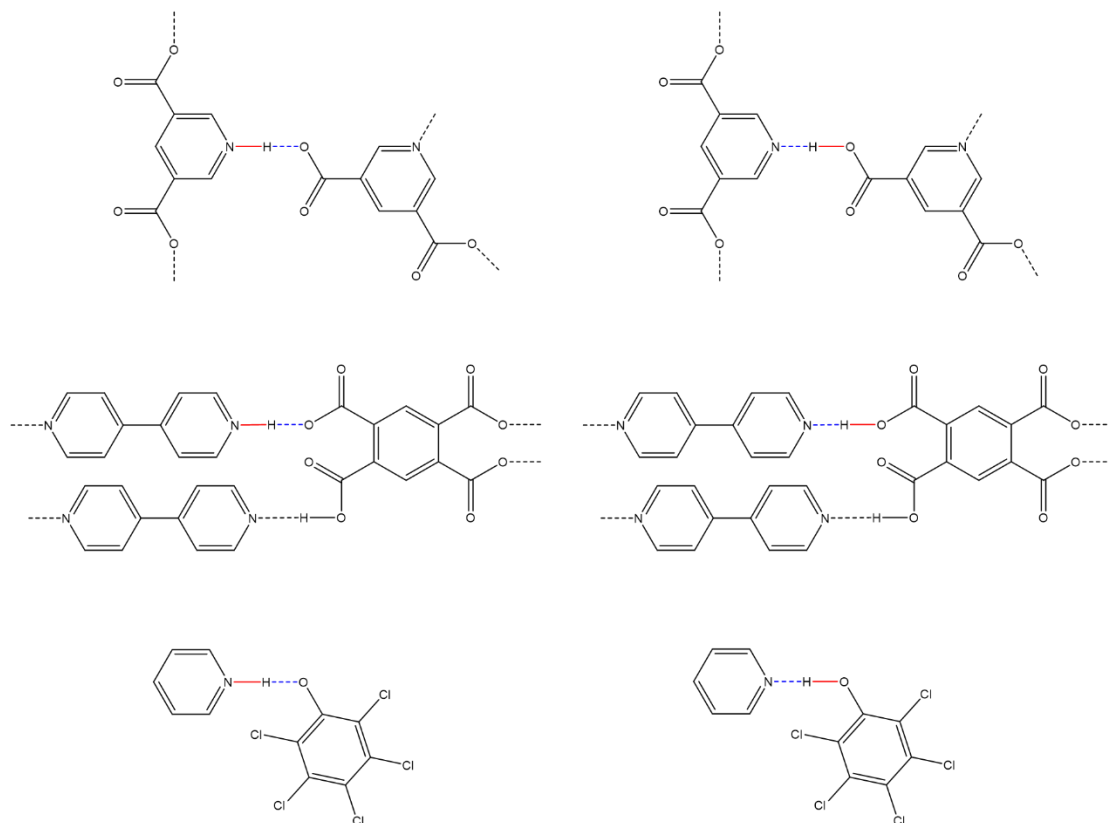


図 1.1.4 プロトン変位を示す三種類の化合物、PDA、BTA・2BPY、PCP・4-MePy の水素結合

表 1.1.2 PCP・4-MePy、BTA・2BPY、PDA の温度変化に伴う水素結合距離、水素原子位置の変化

Temperature (K)	O · · · N (Å)	O-H (Å)	N-H (Å)
PCP・4-MePy			
200	2.552(4)	1.228(11)	1.306(11)
20	2.506(2)	1.309(7)	1.206(6)
BTA・2BPY			
296	2.5315(16)	1.240(4)	1.302(4)
20	2.5220(4)	1.325(3)	1.207(3)
PDA			
296	2.525(2)	1.218 (6)	1.308(6)
15	2.523(2)	1.311(5)	1.213(4)

表 1.1.2 にプロトン変位を示す化合物の中性子回折測定における最低温、最高温での水素結合長、水素結合位置をまとめた。3種の化合物の内、一つはフェノール/ピリジンの組み合わせから成っており、残りの2つはカルボン酸とピリジンから成る水素結合である。いずれの化合物も特徴として、2.5 Å 前半の短い水素結合を形成しており、プロトンの位置は室温から極低温にかけて、水素結合の中心を跨ぐ形で約 0.1 Å ほど変化する。またいずれの化合物も、室温ではプロトンが酸側にあり、温度低下に伴い、プロトンは塩基側に接近する傾向にある。プロトン変位の発現は、温度変化に伴う水素結合中の水素原子位置に対するポテンシャル曲線の変化に伴って起きている。Frantsuzov らは、PDA よりもさらに著しくプロトン変位を示す重水素体 d-PDA の、各温度での結晶構造を基に、水素結合中のプロトンのポテンシャルエネルギーを計算している(図 1.1.5)

14。

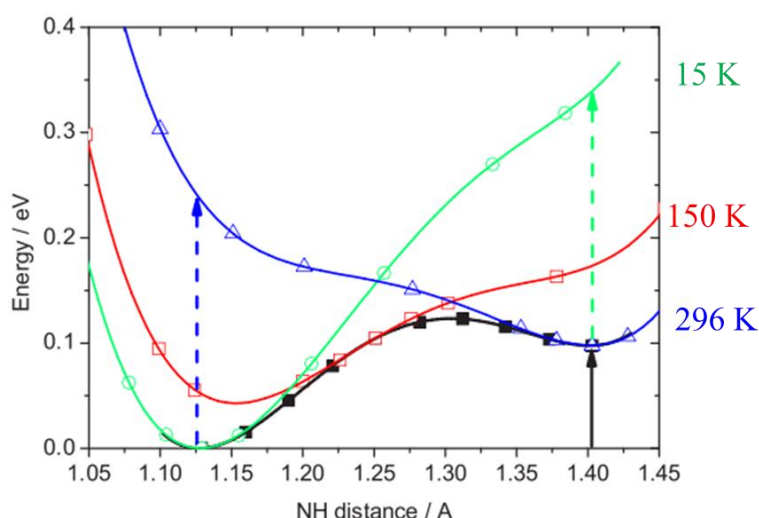


図 1.1.5 重水素化された PDA のプロトン変位を示す水素結合のポテンシャル曲線の温度変化 (図は Ref. 14 から引用)

そのポテンシャル曲線では、水素結合中心のポテンシャル障壁が二極小の不安定側のエネルギーよりも低いため、高温側、低温側ではそれぞれ O 側、N 側に極小を持つならかな単極小型となっている。このことから、プロトン変位は温度変化に伴うポテンシャル曲線の極小位置のシフトによって引き起こされている。プロトン変位を示すには、先に示した様な中心のポテンシャル障壁が低い、短い水素結合を形成する必要があり、N··H··O 型の水素結合においてそのような条件を満たす水素結合距離は約 2.52 Å である

と予想される。例として、2,4-dinitrobenzoic acid/Pyridine から成る化合物では、水素結合距離は 90 K で 2.56 Å と、プロトン変位を示す化合物と比べ僅かに長い水素結合を形成しており、温度変化によってプロトン変位を示さないことが中性子解析から確認されている¹⁵。一般的に、 $N \cdots H \cdots O$ 型の短い水素結合を設計する上で、pKa の値に近い酸—塩基の組み合わせを検討することが重要であると知られている¹⁶⁻¹⁷。しかしながら、プロトン変位を示す様な非常に短い水素結合を形成した化合物は、狙って合成することが大変困難である。実際に PDA、BTA・2BPY はその合成過程で、分子の配列の異なる多形が得られ、カルボキシル基とピリジンはプロトン変位を示す多形と同様に水素結合を形成しているものの、それらはプロトン変位を示さない¹⁸。また PCP と、pKa 値が既知である種々のピリジン誘導体との組み合わせを調べた研究においても、PCP とピリジン誘導体の pKa が一致するほど水素結合距離が短くなる傾向にはあるが、必ずしも短い水素結合が形成されるわけではないことが確かめられている¹⁹。これらは結晶中での分子間相互作用や分子のパッキング、立体障害など、狙って制御することが困難な構造因子に由来している。そのため、プロトン変位を示す水素結合を形成させるためには、種々の酸—塩基の組み合わせの中で、短い水素結合が形成される傾向にある組み合わせを選別した後、その中でさらに pKa を微調整する方法が最適であると考えられる。最後に、図 1.1.3(f) のポテンシャル曲線について触れておく。低障壁水素結合がさらに短くなると、プロトンドナー/アクセプター部位の接近により、二極小ポテンシャルが単極小型となる。この様なポテンシャル曲線は 2.4 Å 程度の $O^- \cdots H^+ \cdots O^-$ 型の水素結合においてよく見られる。この水素結合ではプロトン水素結合の中心に存在しており、中心のポテンシャル障壁は存在しない。しかしながらポテンシャル曲線の中心から左右どちらに動いても、水素結合を形成している O との交換斥力により、ポテンシャルエネルギーは急激に増大する。このため、ポテンシャル障壁がないものの、プロトンは中心に局在化してしまうため、プロトン移動やプロトン変位といった興味深い挙動は発現されない。そのため、プロトン移動などのプロトンダイナミクスを示す水素結合のモデルとしては、水素結合距離の長い $O^- \cdots H^+ \cdots O^-$ や、 $N \cdots H \cdots O$ 型の水素結合、 $N \cdots H^+ \cdots N$ 型の水素結合が最適であると考えられる。

続いて、プロトン移動やプロトン変位といったプロトンダイナミクスと、物性発現が連

動した興味深い事例について触れる。プロトン移動は生体中の、特にタンパク質の機能発現において重要な役割を担っている²⁰。生体中におけるプロトン移動の機能発現として盛んに研究されている分野の一つとして、Photoactive yellow protein (PYP) 光誘起プロトン移動や、ロドプシンの光駆動プロトンポンプの機構である²⁰⁻²²。

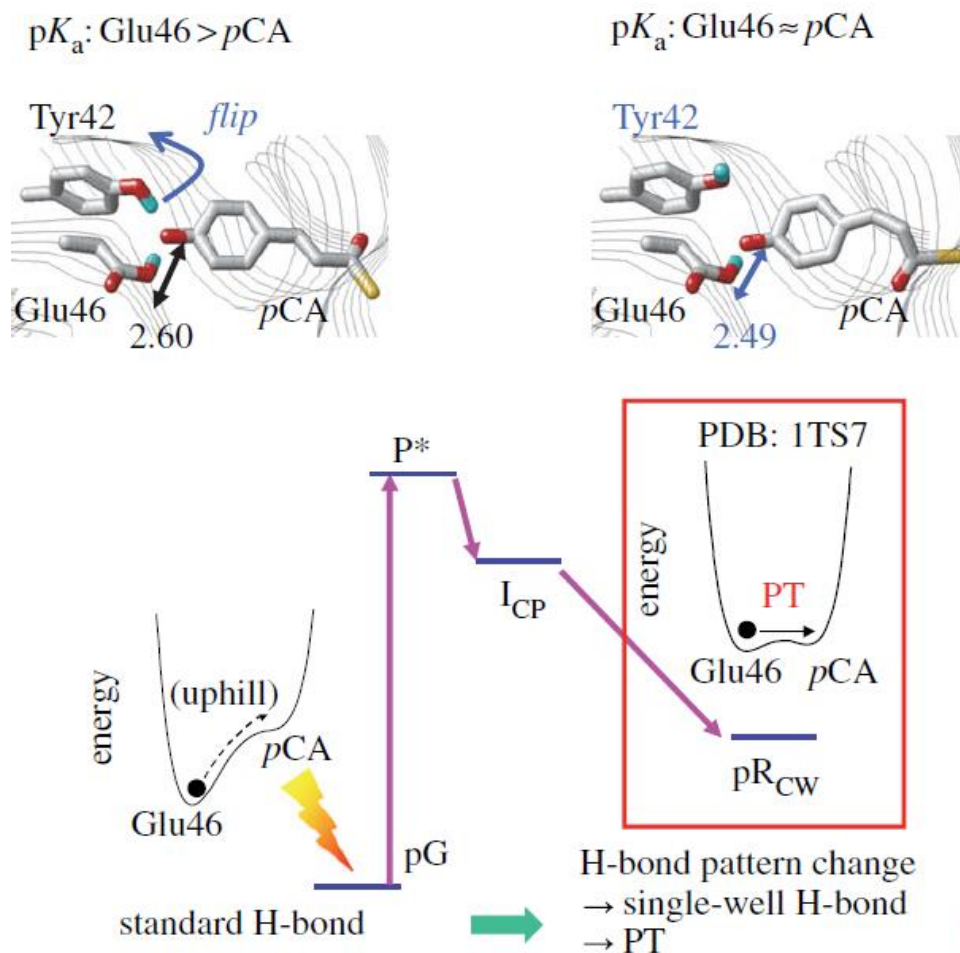


図 1.1.6 Photoactive yellow protein(PYP)の光誘起プロトン移動のメカニズム (図は Ref. 20 から引用)

PYP、ロドプシンはそれぞれ、光応答性分子として *p*-クマル酸、レチナール(ビタミン A) を構造中に有しており、タンパク質の複雑な機能の発現のトリガーとなっているのが、光応答分子の光異性化である。光応答性分子はプロトン化されており、周囲と水素結合を形成している。またどちらも、光照射によって *cis-trans* 異性化を示す。光応答分子に光が当たることにより、*cis-trans* 異性化が引き起こされることで、*pKa* の変化とその後の周囲の構造の変化により、光応答性分子はプロトンを放出する。本研究ではこの機構を、プロトン移動を外場によって引き起こす機構のモデルとして注目している。外

場により構造、pKa が大きく変わり、水素結合を形成することが可能な機能性分子を、水素結合ネットワークに組み込むことにより、レチナールや μ -クマル酸の様に、外場によってプロトン移動を引き起こすことが可能な制御分子として利用することが出来ると期待される。

プロトン移動はドナー/アクセプター間での電子移動の様に、やり取りをしている分子の電子状態を大きく変化させる。森らは、有機伝導体分子にプロトンドナー部位を導入した化合物を合成し、これを用いて電荷移動結晶の作成を行っている(図 1.1.7)²³。

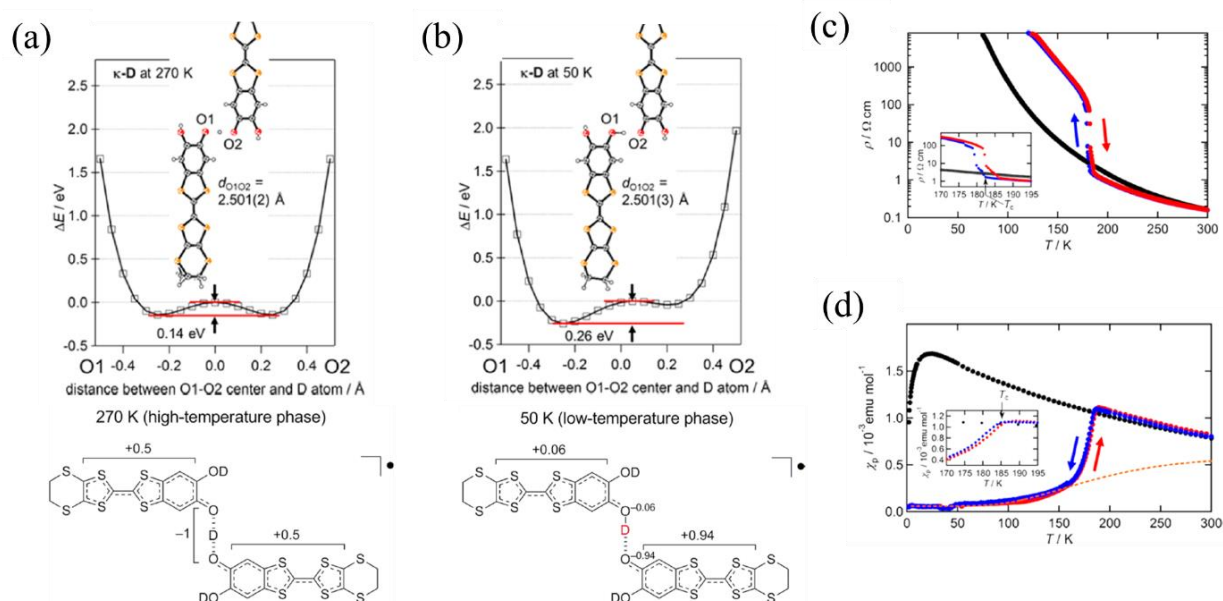


図 1.1.7 (a)短い水素結合を形成した導電性分子の重水素体の高温側での重水素カチオンの位置とポテンシャル曲線(b)低温側での位置とポテンシャル曲線 (c) 重水素カチオン位置の変化に伴う伝導率の変化 (d) 磁性の変化 (図は Ref. 23 から引用)

得られた結晶では導電性分子同士が伝導層を形成しており、さらに導入したプロトンアクセプター部位を介して、導電性分子同士で水素結合を形成していることが確認された。この化合物は興味深いことに、水素結合中の水素原子を重水素に変えることにより、劇的に物性が変化する。軽水素体のケースでは、水素結合距離は 2.435 Å と非常に短く、また水素結合を形成している二つの導電性分子の電荷移動度も互いに等しいため、ポテンシャル曲線は対称でかつ、中心のポテンシャル障壁が非常に低い形となっており、そのためプロトンは水素結合中で常に動的にディスオーダーしている。しかしながら重水素置換体では水素結合距離は 2.501 Å と伸長しており、ポテンシャル曲線の中心のポテ

ンシヤル障壁が軽水素体と比較して高くなっている。これにより、高温側では重水素カチオンの動的ディスオーダーのため水素結合の中心に水素原子が観測されているが(図 1.1.7(a))、温度低下に伴い、重水素カチオンが一方の導電性分子側に局在化する様子が観測された(図 1.1.7(b))。さらにこの動的—静的状態のスイッチに伴う一方の導電性分子への重水素カチオンの接近、他方の分子からの離反に伴い、互いに等しかった導電性分子の電荷が、電子移動によって一方に偏っていることが確かめられた。この重水素カチオンの接近、離反に伴う電荷の変化は物性にも影響を与えており、重水素カチオンの静的—動的状態のスイッチに伴い、常磁性—反磁性間のスイッチ(図 1.1.7(c))、また電気伝導度が大きく増大する挙動が観測された(図 1.1.7(d))。この結果から、水素結合中のプロトン位置の変化は、水素結合を形成している分子の電子状態に大きな影響を与え、さらに物性の切り替えまで引き起こす、物性スイッチの機構として応用できることが分かる。さらに、先の生体中での外場応答性分子によるプロトン移動の機構と組み合わせることで、様々な物性を、プロトン移動を介して外場で制御することが可能となる。検討しているモデルを図 1.1.8 に示す。

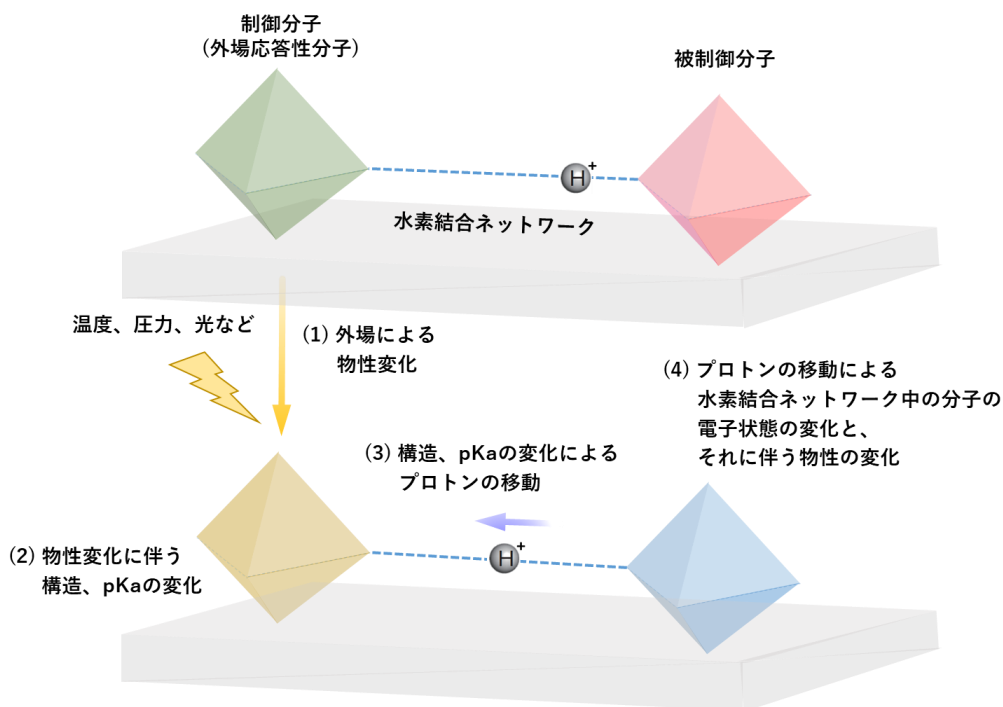


図 1.1.8 制御分子(外場応答性分子)の外場応答によるプロトン移動を利用した、被制御分子の物性の制御の機構

制御分子(外場応答性分子)の外場応答により、制御分子と被制御分子との間の水素結合中のプロトンが移動することで、被制御分子の電子状態が変化し、それに伴って被制御分子の物性のスイッチングが引き起こされると期待される。例として、図 1.1.7 の有機伝導体の系に外場応答性分子を導入したモデルを示す(図 1.1.9)。

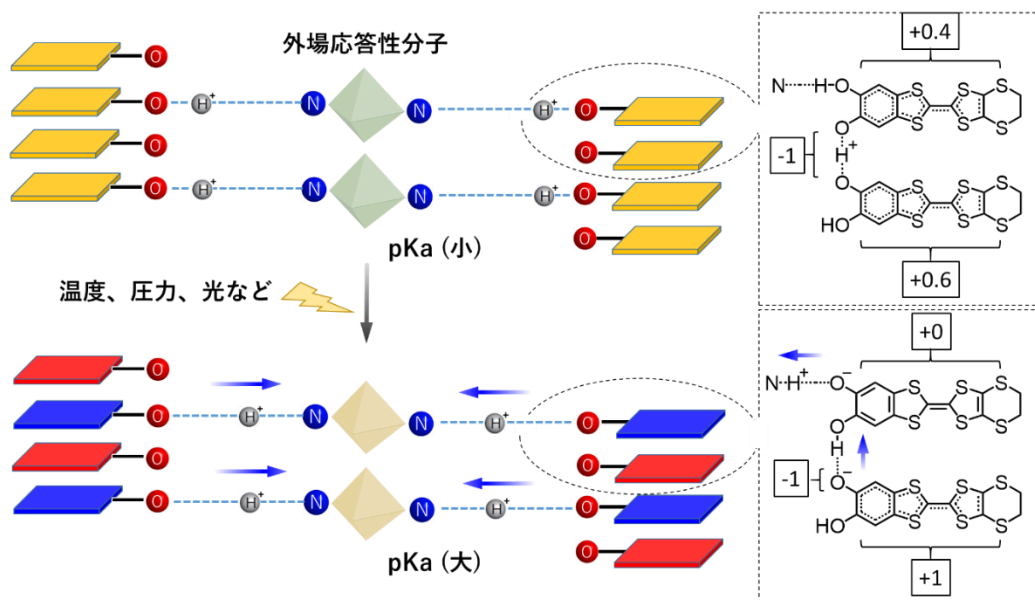


図 1.1.9 外場応答性分子の外場応答によるプロトン移動の機構を利用した、電荷移動錯体の電子状態の制御機構

図 1.1.7 の例では、プロトンの移動は温度変化によって誘起されていたが、外場応答性分子を導入することにより、圧力、光などの外場によってプロトン移動を引き起こすことが出来るため、温度以外の外場によって分子間のプロトン移動を引き起こすことが出来る、それによって磁性や伝導性を制御することが可能となる。また、この有機伝導体の例では、水素結合中のプロトンの移動により、水素結合を形成している分子の酸化還元電位が変化することで、分子間電子移動が引き起こされ、物性が切り替わっている。この様に、外場応答性分子によるプロトン移動の機構は、電子移動を引き起こすことが出来ることから、電子移動によって引き起こされる強誘電性などの制御も可能であると期待される(図 1.1.10)。近年、電子移動に由来する強誘電性(電子強誘電)を発現する、TTF(Tetrathiafulvalene)と Ch(Chloranil)から成る電荷移動錯体が堀内らによって報告された²⁴⁻²⁵。高温側では中性の TTF と中性の Ch が交互に積層したカラムを形成するが、低温側では TTF から Ch に電子移動が起こることで、両分子はそれぞれイオン化し、カラム内で TTF と Ch が二量体を形成する。この電子移動と二量化に伴う分子位置の変

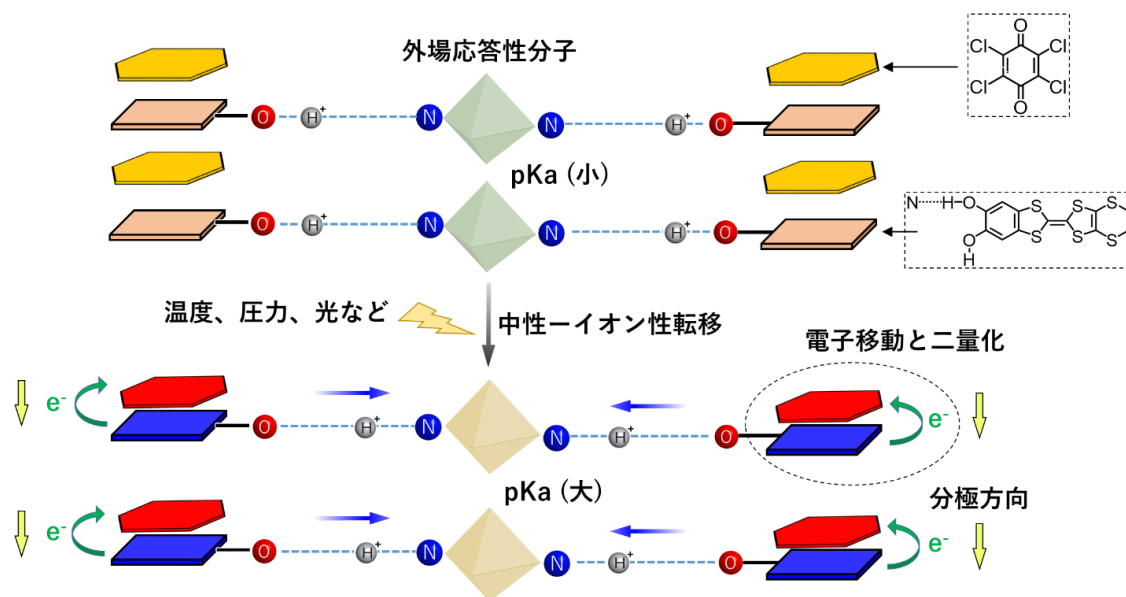


図 1.1.10 外場応答性分子の外場応答によるプロトン移動の機構を利用した、電荷移動錯体間の電子移動の誘起と分極の発現

化の結果、強誘電性が発現される。この様な系に外場応答性分子を導入し、さらに電荷移動錯体の一方の分子にのみプロトンドナーもしくはアクセプター部位を導入することで、一方の分子の酸化還元電位のみを制御することが出来、結果として相転移の引き金となる電子移動を、外場応答性分子の外場応答によるプロトンの移動によって、引き起こすことが出来ると期待される。このため、常誘電相と強誘電相を外場によって切り替えることが可能となることから、この現象は、強誘電体の記憶材料としての応用の際の、情報の書き込みの機構として利用できると期待される(図 1. 1. 11)。

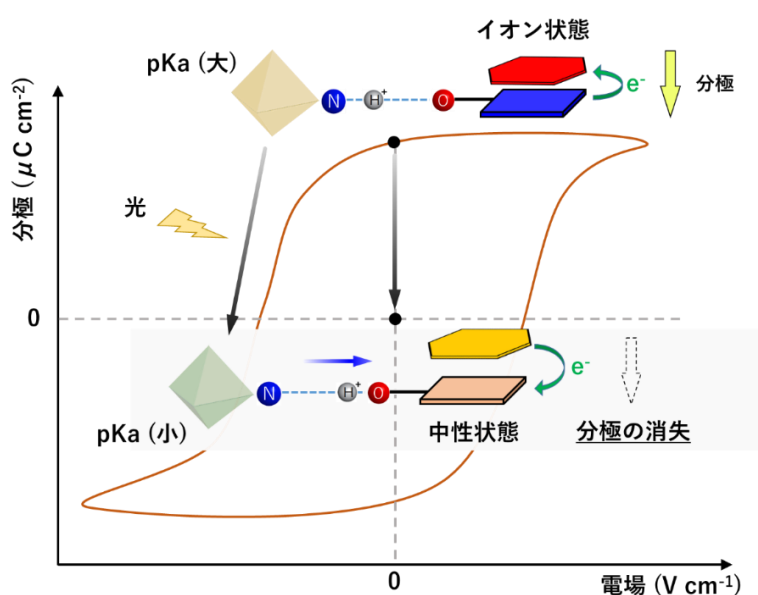


図 1.1.11 外場誘起プロトン移動により誘起された電子移動による中性-イオン性転移と、それに伴う自発分極の消失

例として、電荷移動錯体を構成する分子がいずれもイオン化している強誘電相で、外部電場を印加した後、電場を切ることで、自発分極が生じている状態を考える。この様な状態に対し、光などを照射して外場応答性分子の外場応答を引き起こすことで、プロトンが移動し、電荷移動錯体中の分子間で電子移動を誘起させ、イオン性の状態から中性の状態に切り替えることが出来ると考えられる。これにより、光を照射した箇所のみ、自発分極が消失した状態となるため、自発分極が生じている領域を”1”とすると、分極が検出されない”0”の状態を外場によって作り出すことが出来、これは従来の、抗電場を上回る電場を加えることで、分極を反転させる方法と比べ、容易に分極の大きさが異なる領域を

書き込むことが可能になると考えられる。この様に、外場誘起プロトン移動の機構は、電子移動に基づく物性の制御機構として、様々な系に応用することが出来ると期待される。

さらに、外場誘起プロトン移動の機構に、被制御分子として遷移金属錯体を応用することで、錯中心の金属イオンの電子状態、配位子の電子状態に基づく物性を制御することが可能になると期待される(図 1.1.12)。

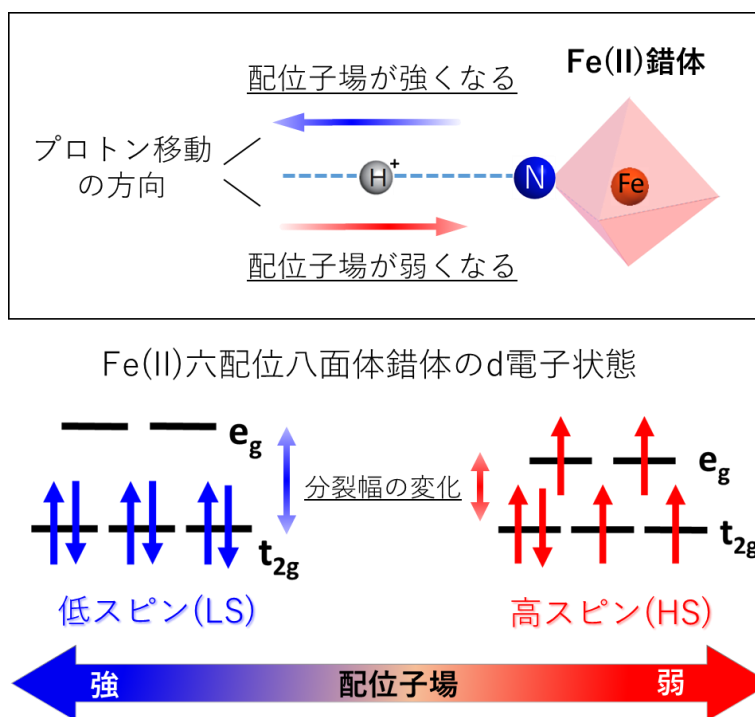


図 1.1.12 鉄二価錯体へのプロトンの接近、離反に伴う配位子場の変化の傾向と、配位子場の強さと d 軌道の電子状態との関係

錯体の配位子はプロトン化に伴い、中心金属イオンの t_{2g} 軌道と e_g 軌道の分裂幅(配位子場分裂)が小さくなることが知られており²⁶、これは水素結合中のプロトンが錯体に接近、離反する場合に対しても当てはめることが出来る。このため、外場誘起プロトン移動を引き起こすことで、錯体の配位子場分裂の大きさを制御することが可能となり、結果として錯体の d 軌道の電子状態に由来する磁性や色を、外場によって制御することが可能となる。

本研究の第二、第三章では、制御分子である外場応答性分子としてスピנקロスオーバー(SCO)錯体を用いて、温度変化に伴う SCO がプロトン移動を発現するかどうかを検討し、またその SCO 誘起プロトン移動の機構を、検討している外場誘起プロトン移動の機構として応用できるかどうかを検討した。被制御分子として同種の SCO 錯体を用いて、制御分子の SCO 誘起プロトン移動が被制御分子の SCO 錯体の配位子場を変化させることで、スピン状態の安定性や磁氣的挙動の変化が引き起こされるかどうかを検証した。

一方で、水素結合中のプロトン移動現象は、電場応答性の観点からも注目されている。本研究の第二の目的は、SCO挙動を電場によって制御することである。第四章ではそれを実現するための機構として、プロトンダイナミクスの電場応答に着目した。近年、有機強誘電体分野において、電場を印加することで水素結合中のプロトンが移動し、それに伴って分極反転が起こる、水素結合型強誘電体が堀内らによって多数報告された²⁷⁻²⁸、^{27, 29-31}。それらの内の一つである、N・H・N型の水素結合を形成した有機強誘電体、反強誘電体について触れる。イミダゾールの二つのNの一方は水素原子を持ち、他方は非共有電子対を持っているため、イミダゾール分子同士で水素結合一次元鎖を形成することが可能である。種々の置換基を導入したイミダゾール誘導体の結晶を作成したところ、図 1.1.13(a)のように水素結合鎖間でプロトンの位置が揃っている 5,6-dichloro-2-methylbenzimidazole (DC-MBI) や、図 1.1.13(b) の様なプロトンの位置が反転している 2-trichloromethylbenzimidazole (TCMBI) などがそれぞれ得られている。

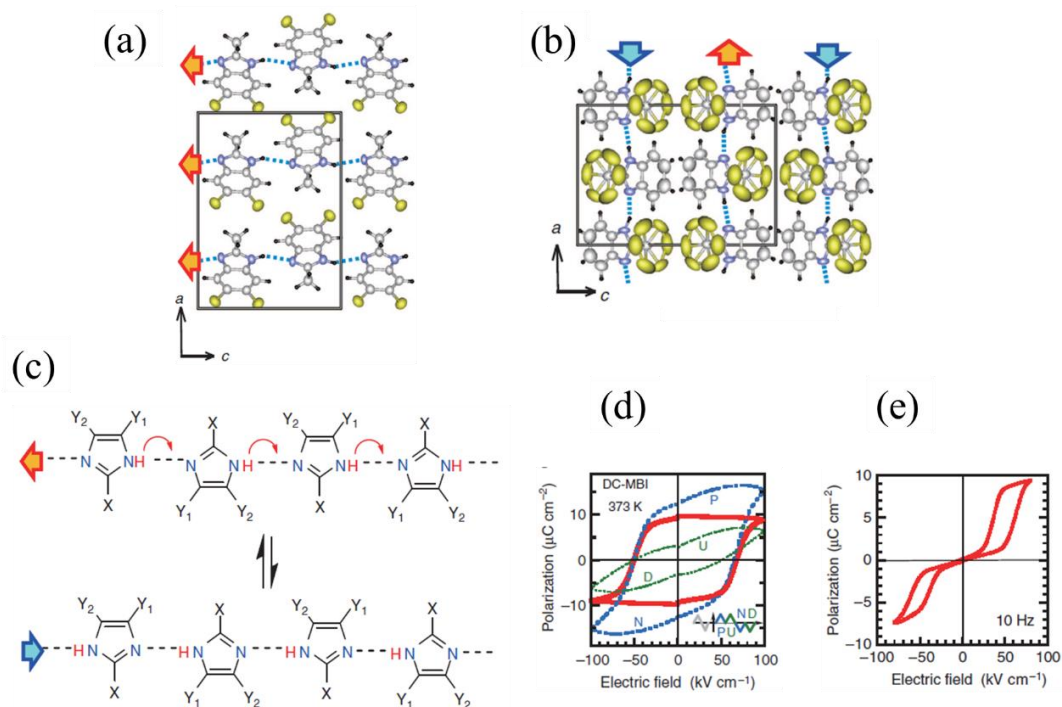


表 1.1.13 (a)プロトン位置が水素結合鎖間で揃っている DC-MBI の結晶構造 (b)プロトン位置が反転している TCMBI の結晶構造 (c)電場によるプロトン移動を伴う分極反転の機構。(d) DC-MBI の強誘電性 (e) TCMBI の反強誘電性 (図は Ref. 22 から引用)

水素結合鎖に生じている分極は、プロトン位置が揃っていない化合物では隣接する水素結合鎖間で打ち消しあっているのに対し、プロトンの位置が揃っている化合物では、分極

の方向はいずれの水素結合鎖でも同方向であり、そのため打ち消し合いが起こらず、化合物全体で水素結合鎖方向に分極が生じている。水素結合鎖に生じている分極とは逆の方向に電場を印加すると、電場と同方向の分極を生み出そうとするため、プロトンの移動が引き起こされ、電場印加前とは逆の側の N にプロトンを持った状態となる(図 1.1.13(c))。この電場によるプロトン移動が引き起こす分極の反転によって、この化合物は強誘電性を示している(図 1.1.13(d))。さらに、水素結合鎖間でプロトンの位置が反転している化合物においても、電場をかけ続けることにより、分極が生じ、かつヒステリシスを伴う反強誘電性の発現が確認されている(図 1.1.13(e))。これらの化合物の水素結合距離は 2.8~2.9 Å と非常に長く、プロトンドナー/アクセプター間のポテンシャル障壁は非常に高いものと予想される。にもかかわらず、電場により水素結合鎖内でプロトンが一斉に移動していることから、ポテンシャル障壁の低い、短い水素結合を形成させることが出来れば、水素結合中のプロトンを、電場によって容易に移動させることが出来ると予想される。

また、電場応答性の観点から、近年報告されたプラスチック結晶における強誘電性の発現と分子の動的—静的状態との関係について触れる(図 1.1.14)³²。

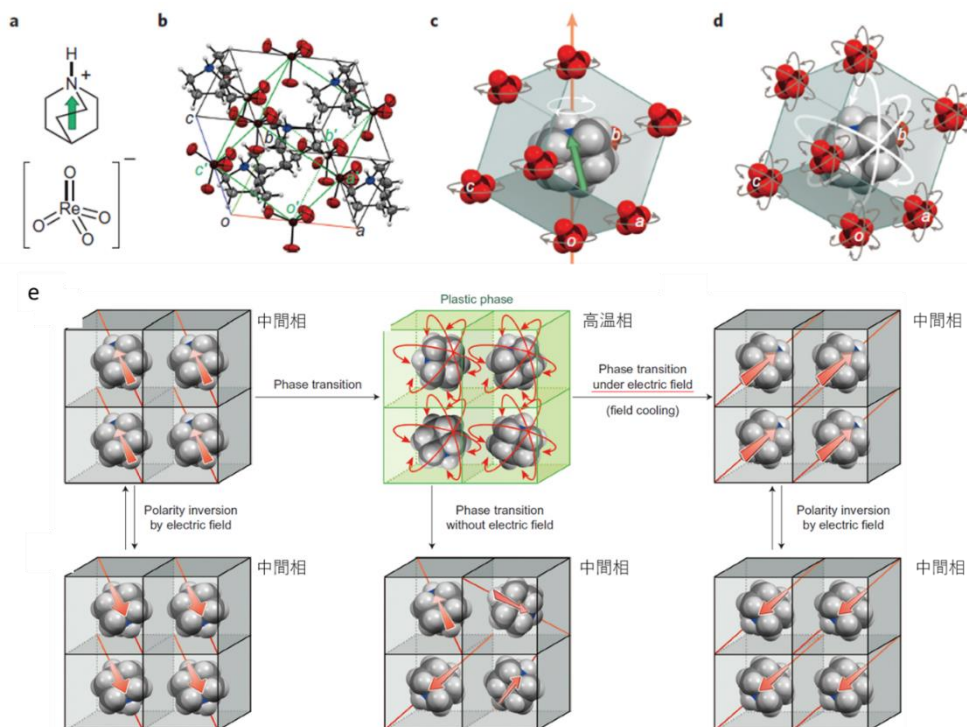


図 1.1.14 (a) プラスチック結晶を構成する分子 (b) 低温相の結晶構造 (c) 中間相での分子の回転の様子 (d) 高温相での分子の回転の様子 (e)動的無秩序状態の分子に対する電場印加による分子配向の制御(図は Ref. 26 から引用)

プラスチック結晶では分子の配列が秩序化されているのに対し、分子の配向は無秩序化している相が形成されている。稲辺らはこの様な分子配向が無秩序化している相を形成する結晶に対し、永久双極子モーメントを持つ対称性の高い分子を導入し(図 1.1.14(a))、その分子の配向が揃うことで強誘電性を発現する様な化合物の開発を行った。得られた化合物は低温相(図 1.1.14(b))、中間相(図 1.1.14(c))、高温相(図 1.1.14(d))と温度変化に伴って相転移を示す。高温相において永久双極子モーメントを持つ分子は自由に回転しているのに対し、中間相では双極子モーメントとほぼ同じ方向を軸に回転しており、低温相では静止していることが単結晶 X 線構造解析から確認されている。中間相では、分子は回転しているものの、それぞれの分子の双極子モーメントの方向は揃っており、自発分極を示す。さらに中間相では電場を双極子モーメントとは反対の方向に印加することにより、分子が 180° 回転することで分極が反転する、強誘電性を示すことが見出されている。しかしながら、完全に分子が静止している低温相では、分極の反転は起こすことは出来ていない。この点から、電場による物性制御を行う上で、分子が静止している状態に比べ、自由に運動している状態では電場による分子の配向制御を容易に行うことが出来ると期待される。一方、中間相では、電場印加によって分子はある分極軸に対して 180° フリップを示すのみであり、この軸から 90° 回転した方向などには分子は配向しない。しかしながら興味深いことに、高温相で自由に分子が回転している状態に対し、電場を印加しながら中間相まで冷却すると、高温相で印加した電場方向に、分極軸が発生する様な分子配向を取ることが見出されている(図 1.1.14(e))。これは、中間相では取り得なかった分子配向を、高温相であらかじめ電場印加しながら、分子運動が穏やかな動的-静的状態が切り替わる温度近傍まで冷却することで、分子が電場方向に一斉に配向したことを示唆している。この研究の知見から、特に、動的-静的状態が切り替わる温度近傍では、電場によって容易に分子の配向を制御することが出来ると期待される。第四章では、物性の電場制御、特にスピン状態の電場制御の実現を目指し、その機構としてプロトンの電場応答性と、動的状態にある分子の電場応答性に着目した。プロトンが動的状態から静的状態に切り替わる温度近傍で電場を加えることにより、プロトンを静的状態に切り替えることが出来、さらに連動してスピン状態が切り替わる様な系の構築を目指した(図 1.1.15)。そこで、HS 状態ではプロトンが動的に

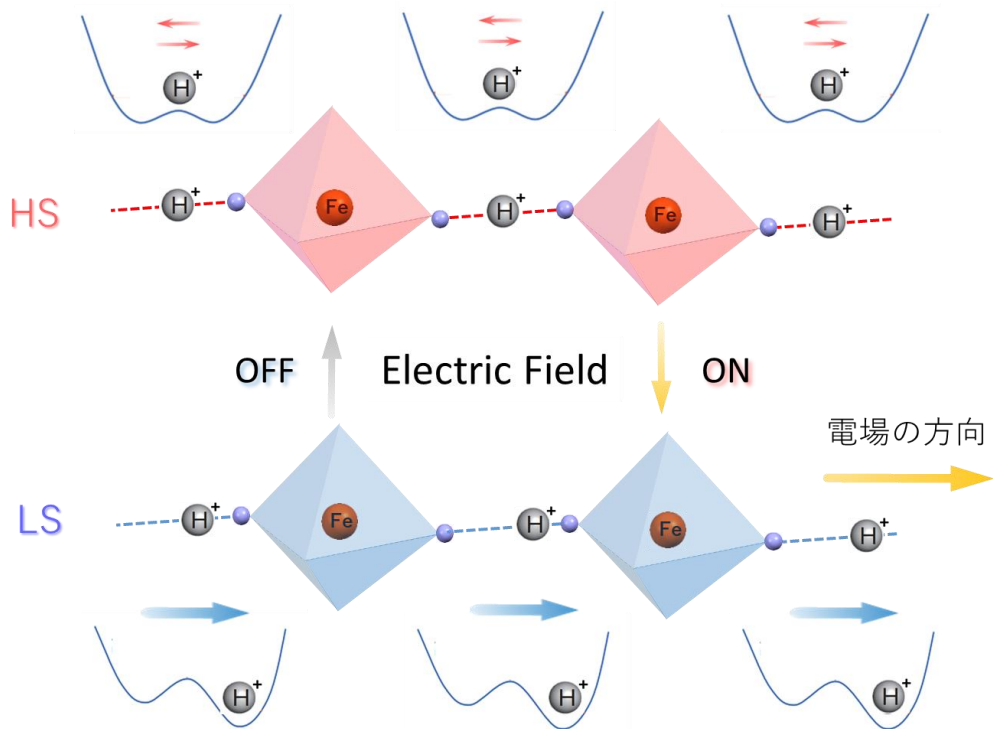


図 1.1.15 電場によるプロトンの動的—静的状態のスイッチと、それに伴うスピン状態の変化

ディスオーダーし、LS 状態ではプロトンが静的にオーダーする様な、プロトンの動的—静的挙動の切り替わりとスピン状態の変化が連動する様な化合物の設計を検討した。

1.2 スピンクロスオーバー(SCO)

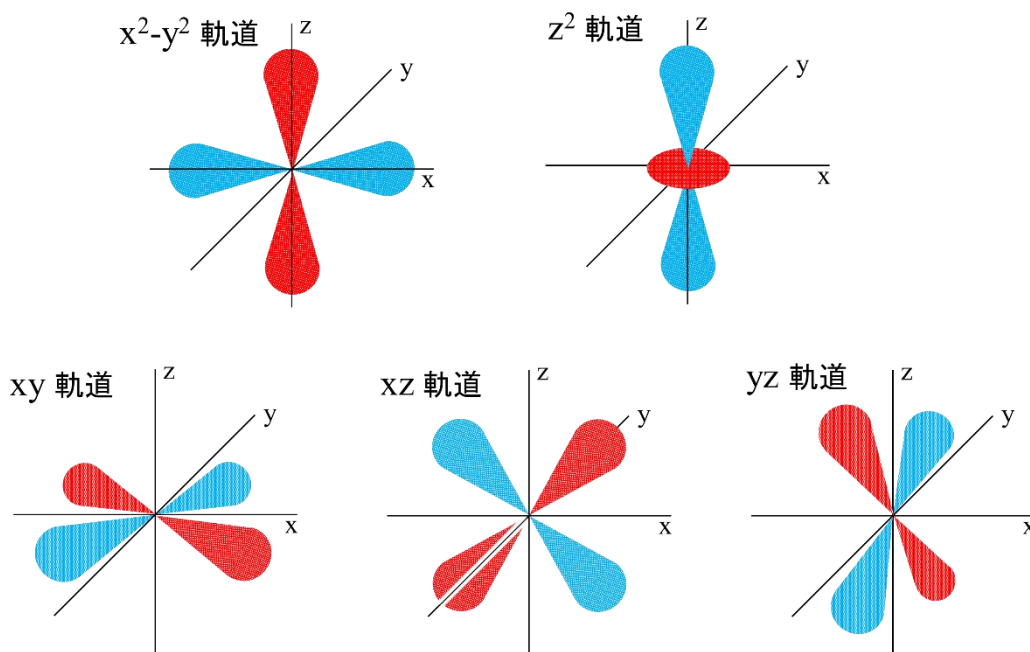


図 1.2.1 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_z^2 、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道

遷移金属の 5 つの d 軌道 (d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_z^2 、 $d_{x^2-y^2}$) (図 1.2.1) は配位子が周囲にない環境では縮重しているが、配位子が遷移金属イオンに 6 つ配位した八面体結晶場の場合、配位子との結合に寄与する d_z^2 、 $d_{x^2-y^2}$ は結合性軌道と反結合性軌道を形成する。結合性軌道には配位子側の電子が入り、反結合性軌道には条件に応じて電子が入る。この遷移金属イオンと配位子との結合の間の反結合性軌道を e_g 軌道 (d_z^2 、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道に由来) と呼ぶ。残りの d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 軌道は、配位子と d_z^2 、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道との間の σ 結合を避ける方向にあるため、 σ 結合の形成にはほとんど関与しない。配位子の π 軌道と d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} との間での π 供与、 π 逆供与などの相互作用により、 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 軌道の安定性は変化するが、ここでは省略する。これらの結果から、5 重縮退していた d 軌道は三重縮退した非結合性軌道である t_{2g} 軌道 (d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz}) と二重縮退した e_g 軌道とに分裂する (図 1.2.2)。 e_g 軌道と t_{2g} 軌道との間の分裂幅は、d 軌道に配位する配位子の σ 供与性の大きさによって変化する。 e_g 軌道、 t_{2g} 軌道中の計 5 つの d 軌道への電子の入り方は、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道との間の分裂幅に依存し、例として d 軌道に 6 つの電子を持つ Fe^{2+} をモデルに説明する。電子対の生成による不安定化が分裂幅よりも大きければ、電子対の形成を避ける

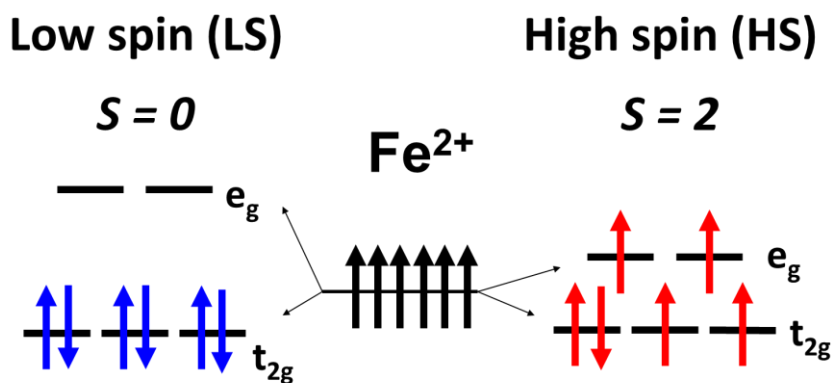


図 1.2.2 Fe²⁺の低スピン(LS)、高スピン(HS)での電子状態

ために、それぞれの軌道に一つずつ電子が入る。この場合には、電子対が t_{2g} 軌道内で一つ形成されるのみであり、全スピン角運動量は $S = 2$ となる。このような電子配置を高スピン(HS)状態と呼ぶ。対して、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道とのエネルギー差が電子対の形成による不安定化よりも大きい場合、電子はエネルギーの高い e_g 軌道の占有を避け、 t_{2g} 軌道に対を形成して占有する。この場合、 t_{2g} 軌道の三重縮退した全ての軌道に電子が2つ収まり、電子対の形成によりスピンは互いに打ち消し合うため、全スピン角運動量は $S = 0$ となる。このような電子状態を低スピン(LS)状態と呼ぶ。 t_{2g} 軌道と e_g 軌道との間の分裂幅(配位子場分裂)が、電子対の形成による不安定化の寄与と同程度である様な錯体では、HS 状態、LS 状態の電子配置の間でエネルギー差がほとんどなく、そのため外場(温度、圧、光など)により両者の電子配置は d 軌道間の電子移動を介して容易に入れ替わる。このような錯体をスピントロクロオーバー錯体と呼ぶ(図 1.2.3)。

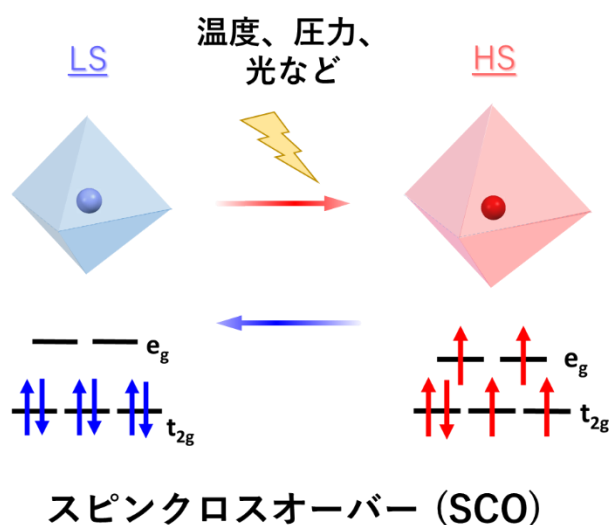


図 1.2.3 鉄二価 SCO 錯体の SCO に伴うスピン状態の変化

SCO を引き起こす外場として最も一般的なものが温度であり、以下では温度によって引き起こされる SCO について説明する。HS 状態と LS 状態の間の変化は、HS 状態と LS 状態の間の自由エネルギー、 $G=H-T \cdot S$ (H = エンタルピー、 S = エントロピー)の大小関係の逆転によって起こる。LS 状態から HS 状態に変わる際に、配位子と金属イオンとの結合の反結合性軌道である e_g 軌道に電子が入るため、 Fe^{2+} と配位子との結合は弱くなる。そのため、LS 状態から HS 状態への変化は、 Fe^{2+} と配位子との間の結合を弱くし、結合を伸長させる。この Fe^{2+} –配位子間の結合の伸長は、 Fe^{2+} と配位子との間の結合の振動準位のエネルギー間隔を密にする (図 1.2.4)。

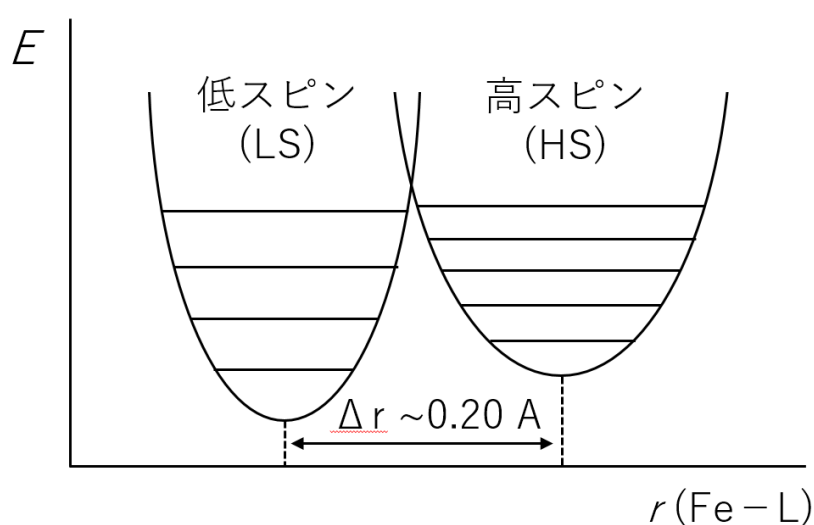


図 1.2.4 Fe^{2+} の低スピン(LS)、高スピン(HS)での Fe–配位子(L)間の距離と振動準位

振動準位のエネルギー間隔が密になることは、同じ温度下において占有することが出来る準位数が増大すること意味しており、これは系のエントロピーの増大に寄与する。また、LS 状態と HS 状態の電子配置はスピン多重度の観点から見ると、LS 状態から HS 状態への変化に伴い、電子状態は ${}^1A_{1g}$ から ${}^5T_{2g}$ に変化するため、スピン多重度は大きくなる。この LS 状態と HS 状態との間でのスピン多重度の違いと、 Fe^{2+} –配位子間の結合の振動準位の間隔の違いは、LS 状態と HS 状態の系のエントロピー (S) の違いを生み出ししており、LS 状態と比べ、HS 状態の S は大きな値となる。このため、LS 状態、HS 状態における自由エネルギー (G) を比べると、エネルギー的には (エンタルピー (H) 的には) LS 状態が安定であるものの、温度上昇に伴い $T \cdot S$ の寄与が増大するに伴い、両相の間でのエントロピー項の差である $T \Delta S$ とエンタルピーの差 ΔH との間の差が小さくなり、あ

る温度で $\Delta H = T \Delta S$ 、 $G_{(HS)} = G_{(LS)}$ となる (図 1.2.5)。これ以上の温度ではエントロピー項

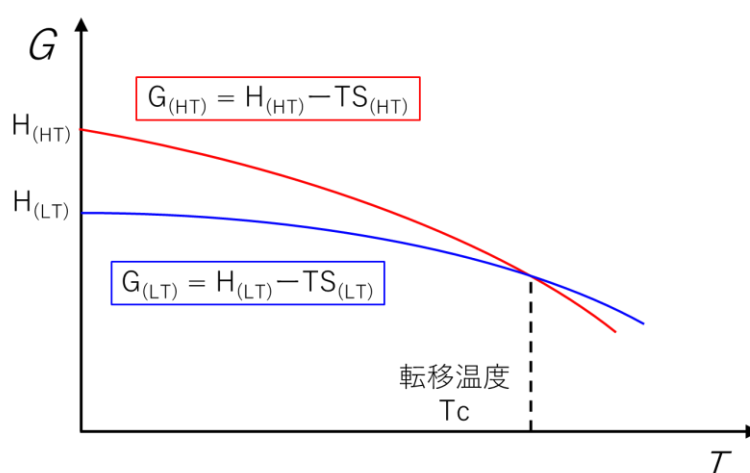


図 1.2.5 HS 状態(赤線)、LS 状態(青線)の自由エネルギー(G)の温度変化

$T \cdot S$ の大きい HS 状態が自由エネルギー的に有利となるため、電子状態は LS 状態から HS 状態へと転移する。これが温度によって引き起こされる SCO 挙動の機構である。SCO に伴い全スピン角運動量に変化するため、磁化率の変化を観察することにより、SCO 挙動を観察することが出来る。また金属周りの結合長も変化することから、結晶構造解析における金属周りの結合長を基に HS、LS 状態を判断することもできる。

SCO 錯体は温度の他に、光や圧力などの外場によっても引き起こすことが出来るため、その様な外場によってスピン状態を HS 状態—LS 状態間で制御することで磁化情報を書き込むことが可能な、従来の磁場による入力よりも高効率な磁気記憶素子としての応用が期待される。磁化の制御に用いられる外場として、発生させるための電力が磁場と比べて格段に低い、電場を用いた制御の実現が求められており、磁石と強誘電体の特性を兼ね備えたマルチフェロイック材料や³³、無機金属の磁化の制御などにおいて実現されている³⁴。SCO 挙動の電場による制御に関しても古くから取り組まれているが、単分子の SCO 錯体に対する電場印加による観測は達成されているものの³⁵⁻³⁶、結晶試料に対する電場印加によって実現した例はなく、またその様な化合物の設計指針も確立されていない。本研究では、先の水素結合中のプロトン移動の電場制御の機構を、SCO 錯体を含む化合物の結晶中に応用させることが出来れば、SCO 挙動を電場によって制御できるのではないかと考えた。そこで、水素結合を形成可能な SCO 錯体を設計し、電場によってプロトンの移動が起こり、それに伴ってスピン状態が HS—LS 間で切り替わる様な系の

構築を目指した。詳細は第四章にて議論する。

また SCO 錯体はその多重安定性を利用した記憶材料への応用の他にも、様々な外場によって、電子状態、または金属—配位子間の結合長の変化により錯体体積が急激に増減する特徴から、周囲の分子の電子状態に影響を与えるトリガー分子としての応用も可能である。高橋らは SCO 錯体の SCO に伴う錯体体積の増減を利用し、SCO 錯体と導電性分子とが共存した系を構築することにより、SCO の発現に伴う体積変化が化学圧力を生み出すことで、伝導分子が形成している伝導層が歪み、伝導率の挙動が変化する様子を観測している³⁷。本研究の第二、第三章では、物性の新規な外場制御機構として、外場に応答する SCO 錯体と物性を切り替えるプロトン移動の機構を連動させた、SCO 誘起プロトン移動による物性制御の実現を試みている。SCO 錯体は、SCO に伴い配位子の電子状態が変化することから、配位子を介した水素結合を形成させることにより、水素結合中のプロトンを SCO によって移動させることが出来ると期待される。従来の SCO 錯体の SCO 前後での体積の変化による周囲の分子の物性を変化させる機構は、電子状態の変化を特定の分子のみに限定することが困難であり、また引き起こされる変化の予測も困難であった。SCO 誘起プロトン移動の機構は分子間電子移動の様に、プロトン移動のやり取りをする特定の分子の電子状態にのみ大きく作用し、またその様な系は特定の分子にのみ、プロトンドナー/アクセプター部位を導入することで、容易に構築することが出来る。またプロトン着脱に伴う物性の変化や電子移動の方向も予測が可能であることから、計画的に化合物を設計することが出来る。さらにこの様な系を構築することが出来れば、通常、光や圧力などに応答しない様な物性に対しても、外場誘起 SCO に伴うプロトン移動によって、その様な物性を外場によって制御することが可能になると期待される。本研究の第 2、第 3 章では、SCO によってプロトン移動を引き起こす様な錯体の設計を行い、その様な分子を導入した水素結合ネットワークを構築し、SCO 誘起プロトン移動によって、実際に水素結合ネットワーク中の分子の物性の制御が可能かどうかを検討した。

第二章 SCO 誘起プロトン移動を引き起こす SCO 錯体と水素結合ネットワークの構築

2.1 研究背景

水素結合は、結晶構造のデザインやタンパク質の機能発現、触媒の活性経路などの中で重要な役割を担っており、様々な分野で研究の対象となっている^{38-39 40}。近年、材料開発分野において、プロトン移動やプロトン変位といったプロトンダイナミクスが分極反転の引き金となっている水素結合型強誘電体の機構を、有機酸、有機塩基を組み合わせることで構築することに成功した例が多数、報告された²⁷⁻³¹。この水素結合型強誘電体の設計手法は、強誘電性が他の物性とカップルする多機能材料を有機物や金属錯体をベースに設計するための指針として注目されている。

プロトン移動やプロトン変位といった現象は別の側面として、プロトンダイナミクスに関与する分子の電子状態をプロトンの位置の変化によって大きく変化させることで、その分子由来の物性を大きく変化させる引き金としても働く。例として、森らは短い水素結合が形成可能なプロトンドナー部位を有する有機伝導体を開発し、温度変化に伴う水素結合中の重水素イオンの変位が引き金となって有機伝導体の電荷を変化させ、同時に伝導性の大幅な変化、また反磁性—常磁性状態間のスイッチングが引き起こされることを見出した²³。これらの観点から、プロトン移動、プロトン変位の機構は、機能性分子と組み合わせることで、機能性分子の物性のプロトンダイナミクスを介した制御が可能な多機能材料を開発できると期待される。さらに、プロトンダイナミクスを温度変化だけでなく、他の外場(光、圧力、電場)により引き起こすことが出来れば、プロトンダイナミクスを介して、水素結合ネットワーク中の分子の物性の外場制御が可能になると期待される。この様な物性発現の機構のモデルとして、生体中の光駆動プロトンポンプの機構が盛んに研究されている²¹⁻²²。タンパク質の一種であるバクテリオロドプシンは、光に晒されることにより *cis-trans* 異性化を示すレチナールと呼ばれる光応答部位を有しており、またプロトン化されているレチナールは、タンパク質中で短い水素結合を形成している。レチナールは *cis-trans* 異性化に伴う *pKa* の変化によってプロトンを放出し、そ

のプロトンがタンパク質外部に運ばれる。この様に、生体中の光駆動プロトンポンプは、光によって構造や pKa の変化を示すトリガー部位の応答が、水素結合中でのプロトンのやり取りを引き起こし、機能発現に繋がっている。つまり、外場によって構造や pKa の変化を引き起こす外場応答性分子(トリガー分子)を見出し、その分子を基に水素結合ネットワークを形成させることが出来れば、水素結合ネットワーク中の他の分子の物性を、トリガー分子の構造変化、pKa の変化によるプロトン移動の発現によって制御することが可能な新規外場応答スイッチングの機構として応用できると期待される(図 2-1)。

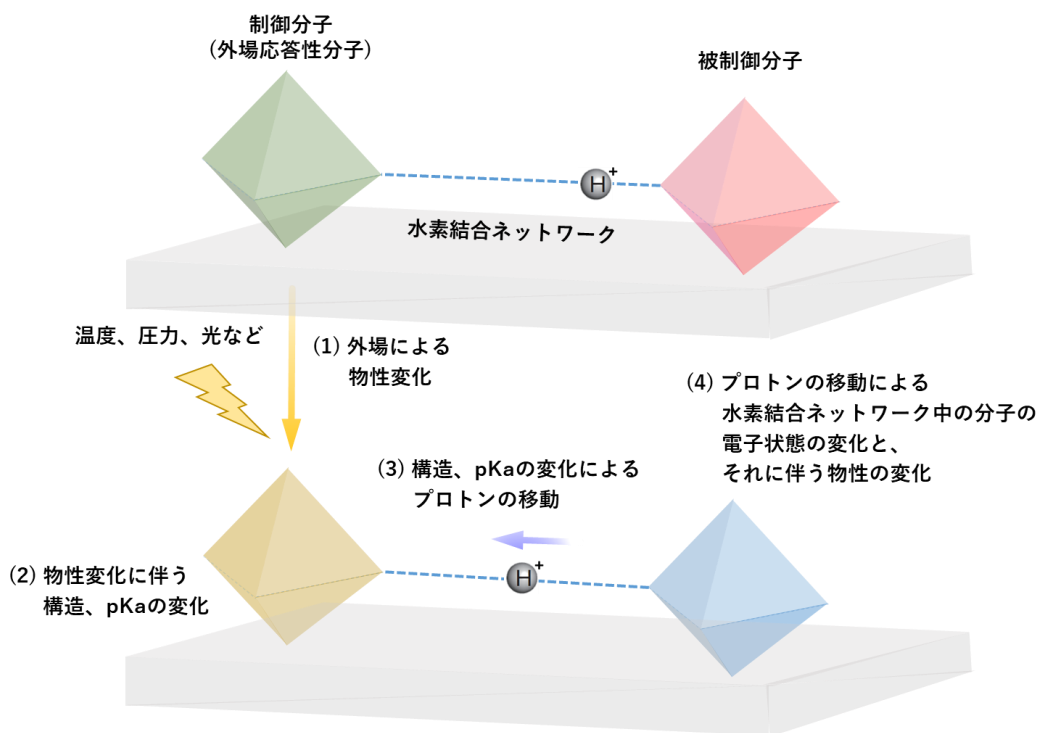


図 2-1 トリガー分子の物性変化によるプロトン移動と、それに伴う水素結合ネットワーク中の分子の物性発現の機構

この機構では、光や圧力などでは物性を変化させることが出来ない機能性分子でも、プロトンの移動に伴う電子分布の大きな変化を介して、物性のスイッチングを引き起こすことが可能になる。本研究では外場応答性分子として、スピנקロオーバー(SCO)錯体に着目した。SCO 錯体は温度、光、圧力などの外場によりスピン状態を高スピン(HS)と低スピン(LS)の間で制御することができる⁴¹。またスピン状態の変化は、金属-配位子間結合距離の伸長、収縮を伴い、同時に配位子上の電子分布、電子密度、そして分子体積の変化を引き起こす。SCO に伴うこれらの変化は、生態系のプロトンポンプシステム

において、外場誘起プロトン移動の引き金となるレチナールの外場誘起構造変化と同じ役割を果たすと期待される。このことから、SCO 錯体を用いて水素結合ネットワークを構築することが出来れば、SCO によってプロトン移動を引き起こすことで、水素結合ネットワーク内の分子の物性を制御することが可能になると期待される。本研究では、SCO によってプロトン移動を誘起し、それにより水素結合ネットワーク中の SCO 錯体の物性の制御が可能な系の構築を目指した。まず、分子間水素結合のデザインとして、SCO 錯体と有機酸との間で分子間水素結合を形成させる、錯体—有機酸型の水素結合ネットワークの構築を検討した。特に有機酸として、ジカルボン酸を選択した。錯体—ジカルボン酸間で形成された図 2-2 の様な水素結合ネットワークでは、SCO によって引き起こされる錯体とジカルボン酸との間でのプロトン移動が、水素結合ネットワーク中の別の錯体周りの水素結合中のプロトン移動を引き起こすと期待される。

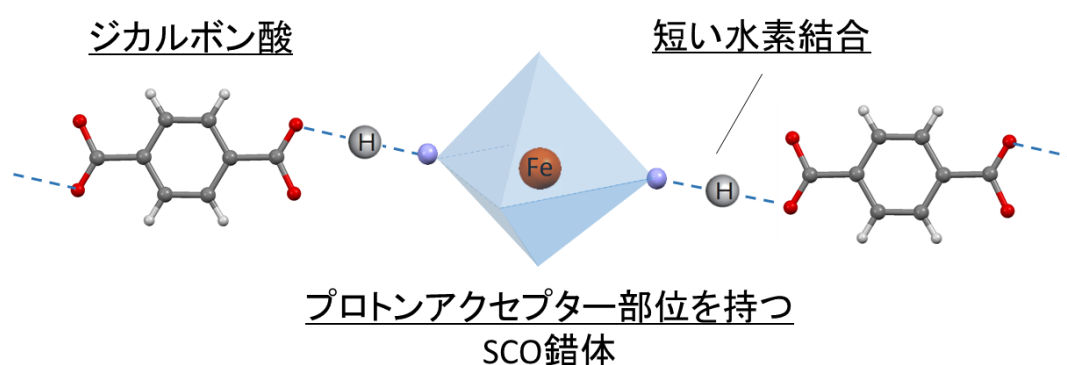


図 2-2 錯体—ジカルボン酸型の水素結合ネットワーク

また、有機酸との組み合わせを選択した理由として、以下の点が挙げられる。プロトン移動を発現させるためには、プロトンドナー/アクセプター間のポテンシャル障壁を低くする必要があり、その高さは水素結合距離が短いほど、低くなる^{42,43}。短い水素結合の設計指針として、一般的にプロトンドナー/アクセプター部位の pKa 値を一致させる方法が知られている¹⁶。そのため、SCO 錯体と短い水素結合を形成する酸として、置換基の導入によって pKa の値を広く調整可能なジカルボン酸を用いることにより、容易に最適な錯体と酸の組み合わせを見出すことが出来ると考えた。本研究では特に、ハロゲン置換基を導入したジカルボン酸を用いた。ハロゲン置換基の種類はジカルボン酸の

pKa に大きく影響するものの、酸分子の形状自体は大きく変化しない。そのため、目的の水素結合ネットワークが設計出来たのち、ハロゲン置換基の調整によってさらに水素結合距離を微調整することが可能となる。続いて、SCO によってプロトン移動を引き起こすことが出来る、SCO 錯体の配位子の設計を行った。錯体—有機酸型の水素結合ネットワークの形成が可能な錯体の配位子を設計するに辺り、以下の点を考慮した。(1)プロトンドナーもしくはアクセプター部位を有する錯体を形成する。(2)ジカルボン酸による配位子置換反応が引き起こされない様な、十分に強い配位力を持つ。(3)錯体が水素結合を形成した状態で、SCO を発現する適度な配位子場強度を示す。(4)プロトン移動を SCO によって引き起こすことが出来る、水素結合を形成する。まず(1)、(2)を満たす配位子として、プロトンアクセプター部位を有する錯体を形成する三座配位子である、ヒドラゾン配位子を検討した。ヒドラゾン配位子上のヒドラゾン部位はプロトンアクセプター部位として働き、既にパラジウム錯体や鉄錯体において、有機酸と水素結合ネットワークを形成した例が報告されている⁴⁴⁻⁴⁵。また、ヒドラゾン配位子の一種である、*aroylhydrazone* 配位子(図 2-3)を有する Fe(II)錯体の一部は、プロトンを持たない中性錯体の状態で、SCO を示す事が報告されていることから⁴⁶⁻⁴⁷、プロトンがカルボン酸側にある状態の水素結合を形成させることが出来れば、条件(3)を満たす。

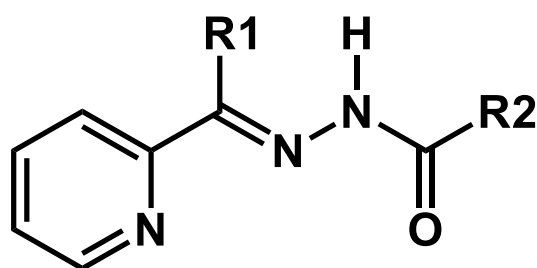


図 2-3 *Aroylhydrazone* 配位子の構造。

さらに、*aroylhydrazone* 配位子のアミド部位は、プロトンアクセプター部位である Amide-N のプロトン化、脱プロトン化に伴い、図 2-4 の様な互変異性を示すことが知られている⁴⁸。この挙動は中心の Fe(II)と結合している Amide-O の電子密度に大きな影響を与え、また逆に SCO に伴う Fe—O 間の距離の変化は、Amide-N の電子密度に大きな影響を与えることから、Amide-N を介して形成された水素結合の環境は SCO によって大きく変

化すると期待される。

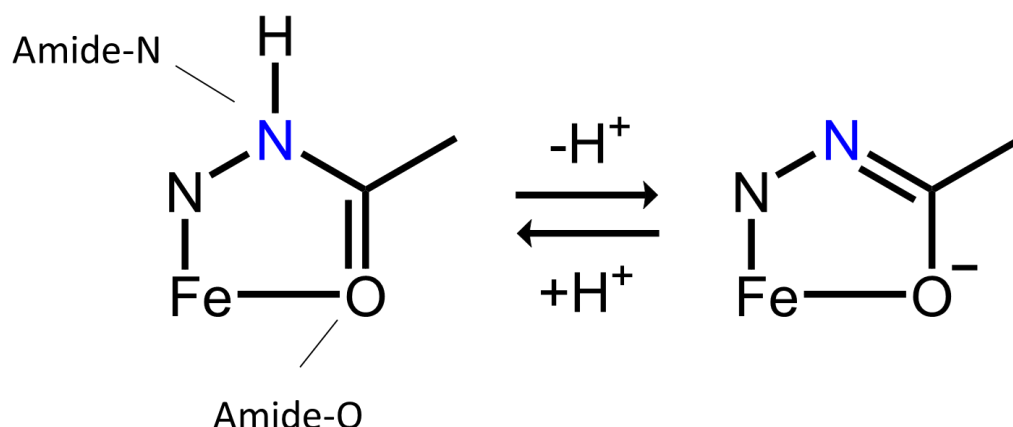


図 2-4 アミド部位でのプロトン化-脱プロトン化に伴う互変異性。

このことから、*aroylhydrazone* 配位子は SCO によってプロトン移動を引き起こすことが出来るトリガー分子の設計に最適であると考えられる。しかしながら、*aroylhydrazone* 型の配位子を有する SCO 錯体では、有機酸との短い水素結合を形成した化合物は報告されていない。そこで、種々の *aroylhydrazone* 配位子を有する Fe^{2+} 錯体を合成し、有機酸との組み合わせによって得られた結晶を構造解析することにより、目的の、短い水素結合が形成可能な SCO 錯体の配位子を選別した。しかしながら、種々のジカルボン酸と、*aroylhydrazone* 配位子を有する錯体との組み合わせを検討した結果、プロトンが配位子上に移動してしまうことにより、三座配位子であるにもかかわらずジカルボン酸による配位子の脱離反応や、錯体のプロトン化による配位子場強度の低下に伴う SCO 挙動の消失などが引き起こされ、目的の系の構築が出来なかった。そこで、ヒドラゾン部位とは別のプロトンアクセプター部位を導入した配位子、2-acetylpyridine isonicotinoylhydrazone(HL)を検討した。HL の分子構造を図 2-5 に示す。

HL はプロトンアクセプター部位として Amide-N の他に、末端ピリジン環の Py-N を有している。Py-N は金属中心から大きく離れており、そのため Amide-N とは異なり、SCO に伴う配位子-金属イオン間の距離の変化に伴う pKa の大きな変化は期待できない。しかしながら、ピリジンはプロトンアクセプター部位としてカルボン酸と組み合わせることにより、プロトンの移動が容易に起こる、非常に短い水素結合を形成することが知られている。今日までに、約 2.54 Å の N···O 型の短い水素結合を形成している有機

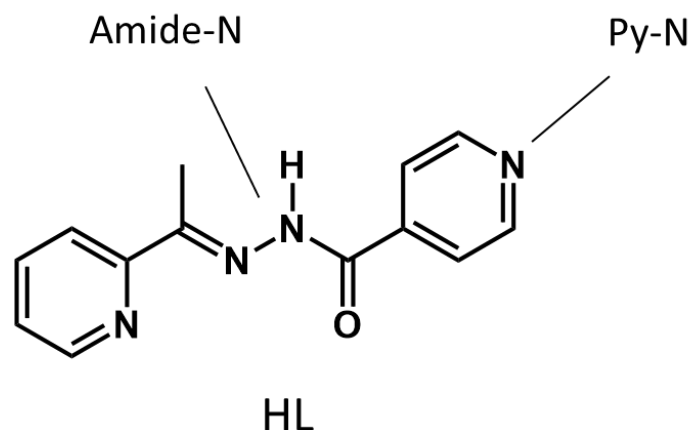


図 2-5 2-acetylpyridine isonicotinoylhydrazone (HL)の分子構造と部位の略称。

物において、温度変化に伴いプロトンの位置が変化する、プロトン変位を示すことが報告されている^{12 11 13}。また、それらの化合物のほとんどが、ピリジン—有機酸の組み合わせから構築されている。このことから、HLの末端ピリジン環は、SCOによる配位子上の電子分布の変化によって容易にプロトン移動が引き起こされる、短い水素結合を形成することが期待される。以上をまとめると、本研究では、配位子として脱プロトン化されたHLを有する鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ を合成し、図 2-6 の様な水素結合ネットワークの構築を目指し、ジカルボン酸との組み合わせの検討を行った。

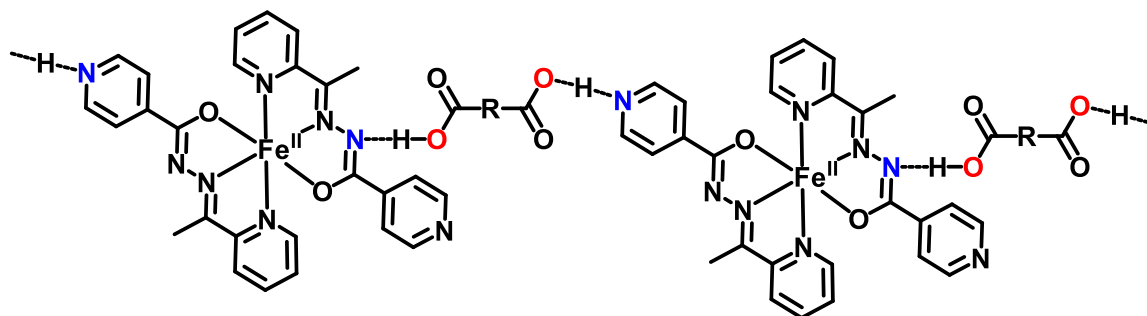


図 2-6 目的の錯体—ジカルボン酸型の水素結合ネットワーク。

ジカルボン酸として、ハロゲン置換されたテレフタル酸、 $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TPA}$ ($\text{H}_2\text{Cl}_2\text{TPA}$ = 2, 5-dichloroterephthalic acid)、 $\text{H}_2\text{Br}_2\text{TPA}$ ($\text{H}_2\text{Br}_2\text{TPA}$ = 2,5-dibromoterephthalic acid)、 $\text{H}_2\text{Cl}_4\text{TPA}$ ($\text{H}_2\text{Cl}_4\text{TPA}$ = tetrachloroterephthalic acid)、 $\text{H}_2\text{Br}_4\text{TPA}$ ($\text{H}_2\text{Br}_4\text{TPA}$ = tetrabromoterephthalic acid)を用いた(図 2-7)。

得られた化合物の、結晶構造、水素結合、SCO挙動、IRスペクトルについて議論する。

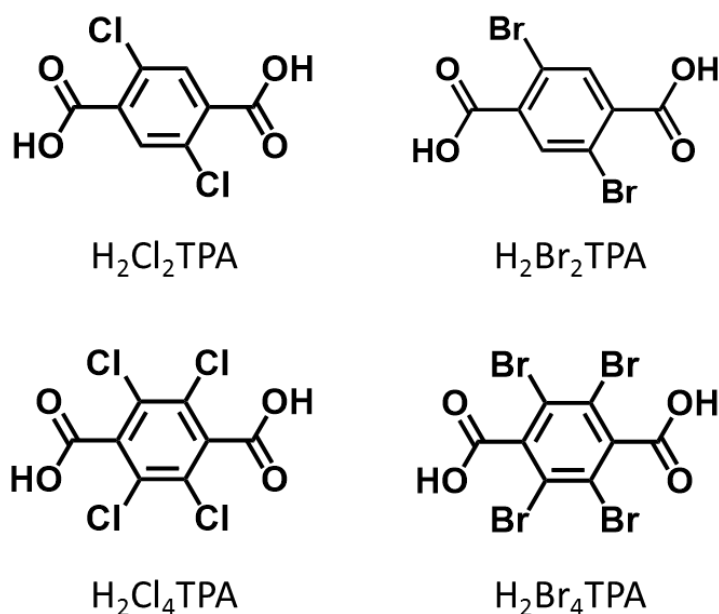


図 2-7 本研究で用いたハロゲン置換基を有するジカルボン酸の分子構造。

2.2 実験

2.2.1 化合物の合成

2-Acetylpyridine isonicotinoylhydrazone (HL)の合成

合成は、Musuc らの論文の方法を参考に行った⁴⁹。メタノール 100 ml に Isoniazid 4.1 g (30 mmol)を加えたのち、攪拌した。その溶液に 2-acetylpyridine 3.4 ml (30mmol)を加えたのち、1 時間加熱還流した。得られた溶液を静置し、白色の糸状結晶を得た。収量 6.3 g、収率 88%。

[Fe(L)₂](H₂Cl₂TPA) (1-Cl₂) の合成

メタノール 60 ml を N₂ バブリングで脱気し、(HL 50mg、0.2 mmol)を加えた。トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II) (34 mg、0.1 mmol)を加え、10 分間攪拌した。H₂Cl₂TPA (XXX mg、0.1 mmol)を加えたのち、トリエチルアミン (28 μl、0.2 mmol)を加え、10 秒間攪拌した。溶液を窒素雰囲気下で密封し、50°Cの乾燥炉に静置した。3 日後、目的物の板状結晶を得た。収量 47 mg、収率 61%。Anal. C₃₄H₂₄Cl₂FeN₈O₆ (769.38); C 53.08, H 3.41,

N 14.56; found. C 52.66, H 3.54, 14.50

[Fe(L)₂](H₂Br₂TPA) (1-Br₂)の合成

[Fe(L)₂](H₂Br₂TPA)の合成は[Fe(L)₂](H₂Cl₂TPA)の合成と同様の方法で、H₂Cl₂TPA の代わりに H₂Br₂TPA を加えて行った。50°Cの乾燥炉に静置することで、3 日後に目的物の板状結晶を回収した。収量 65 mg、 収率 76%. Anal. C₃₄H₂₄Br₂FeN₈O₆ (858.28); C 47.58, H 3.05, N 13.06; found. C 47.66, H 3.10, 12.85.

[Fe(L)₂](H₂Cl₄TPA) · xH₂O (1-Cl₄) の合成

メタノール 60 ml を N₂ バブリングで脱気し、HL (48 mg、0.2 mmol)を加えた。トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II) (34 mg、0.1 mmol)を加え、10 分間攪拌した。H₂Cl₄TPA(30 mg、0.1 mmol)を加えたのち、トリエチルアミン(28 μl、0.2 mmol)を加え、10 秒間攪拌した。溶液を窒素雰囲気下で密封し、室温で静置した。3 日後、目的物の板状結晶を得た。収量 66 mg。

[Fe(L)₂](H₂Br₂TPA) · xH₂O (1-Br₄)の合成

1-Br₄ の合成は 1-Cl₄ の合成と同様の方法で、H₂Cl₄TPA の代わりに H₂Br₄TPA を用いて行った。50°Cの乾燥炉に静置することで、3 日後に目的物の板状結晶を回収した。収量 79 mg。

2.2.2 測定

磁化率測定

Quantum Design 社製の MPMS-SS SQUID (superconducting quantum-interference device)を用いた。サンプル容器にはゼラチンカプセル、ストローを利用した。変温速度 5 K/min、磁場 5k Oe の下、10 K~400 K の温度範囲で昇温、降温を繰り返して測定を行った。

単結晶 X 線回折測定

Rigaku 社製の FR-E+ を利用した。測定温度の調整は窒素吹付低温装置を用いて行った。測定結果の解析は shelxl-97 を用いて行った。

赤外分光測定

日本分光社製の FT/IR-660 Plus を用いて、KBr 法で測定を行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 1-Cl₂、1-Br₂ の結晶構造

1-Cl₂、1-Br₂ の結晶構造中の錯体—ジカルボン酸間の水素結合の有無、またその距離を議論するために、単結晶 X 線回折測定をそれぞれ 123 K、320 K で行った。1-Cl₂ の 123 K での結晶構造を図 8 に示す。

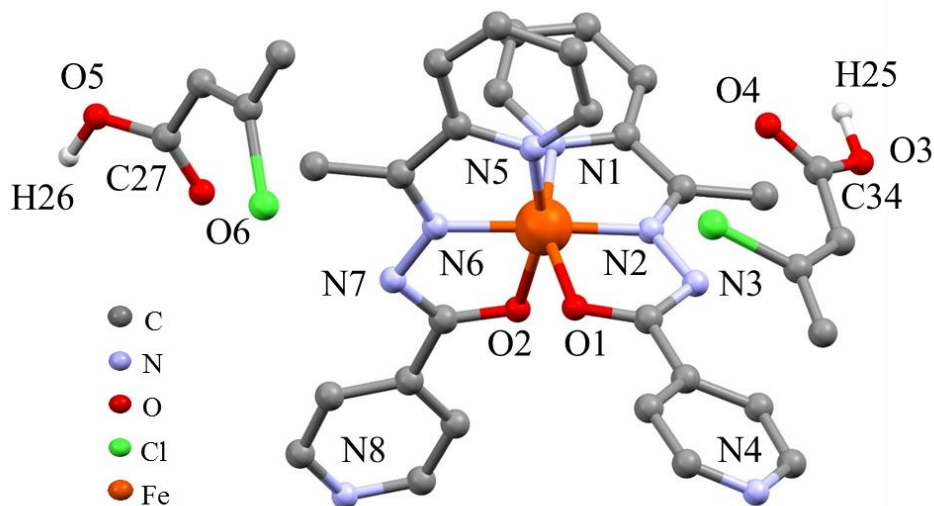


図 2-8 1-Cl₂ の結晶構造における非対称ユニット。

非対称ユニット中には、一つの[Fe(L)₂]錯体分子と、H₂Cl₂TPA 分子の半分が二つ確認された。この結果は、1-Cl₂ 中には[Fe(L)₂]錯体と H₂Cl₂TPA 分子が一对一の割合で含まれており、結晶学的には二種類の H₂Cl₂TPA 分子が存在していることを意味している。123

K、320 K における Fe(II) 周りの結合長、水素結合に関与する部位の結合長、結合角、および水素結合距離を表 2-1 に示す。Fe(II) 周りの結合長は Fe(II) のスピン状態を反映することが知られており、aroylhydrazone 配位子を有する Fe(II) の LS 錯体における Fe(II) と N(Py)、O(Amide) 間の距離はそれぞれ、1.946(2) Å、1.995(2) Å、であり、HS 錯体では 2.236(3) Å、2.086(3) Å、である⁴⁷。1-Cl2 の 123 K における Fe(II) 周りの結合長は Fe1-N1 = 1.966(3) Å、Fe1-O1 = 1.999(2) Å と、Fe(II) の LS 錯体に特徴的な値であった。320 K での Fe(II) 周りの結合長は 123 K での値に比べて長く、Fe1-N1 = 2.077(4) Å、Fe1-O1 = 2.047(3) Å であった。これは SCO に伴う金属-配位子間の結合距離の伸長を反映している。しかしながら Fe(II) の HS 錯体に特徴的な長さ比べると、320 K での結合長は短く、このことから 320 K の構造は SCO 挙動の途中の温度での結晶構造であると予想される。これらの結果から、1-Cl2 の [Fe(L)₂] は SCO を示していると考えられる。続いて、1-Cl2 で確認された水素結合ネットワークを図 2-9 に示す。

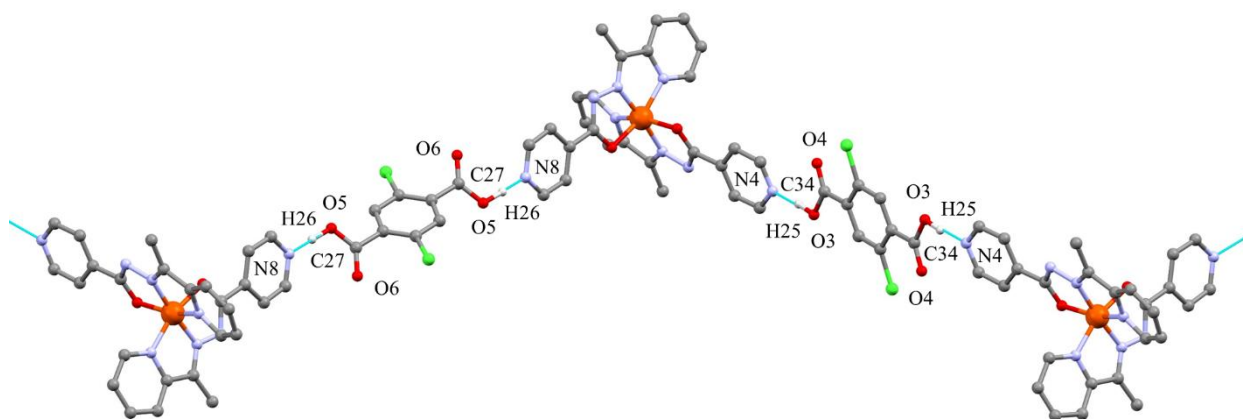


図 2-9 [Fe(L)₂] と H₂Cl₂TPA から成る zig-zag 型水素結合一次元鎖。

[Fe(L)₂] は二つの配位子の末端ピリジン環を介して H₂Cl₂TPA と水素結合を形成しており、全体として [Fe(L)₂] と H₂Cl₂TPA が交互に並んだ zig-zag 型の水素結合一次元鎖を形成していた。非対称ユニットにて確認された二種類の H₂Cl₂TPA 分子は、それぞれ長さの異なる水素結合を形成していた。一方は長い水素結合 (2.663 Å) を形成しており、もう一方の水素結合距離は短く、2.552 Å であった。この水素結合距離は、温度変化に伴ってプロトン変位を示す有機物にて確認されている 2.54 Å と比べると僅かに長く、その

表 2-1 1-Cl2、1-Br2 の結晶構造パラメータと、結合長、結合角、水素結合距離

Crystallographic Data				
	1-Cl2		1-Br2	
Formula	C34H26Cl2FeN8O6		C34H26Br2FeN8O6	
Formula weight	769.38		858.28	
Crystal system	Triclinic		Triclinic	
T (K)	123	320	123	320
Space group	P-1	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	8.336(3)	8.1849(16)	8.3141(12)	8.2936(18)
<i>b</i> (Å)	8.606(3)	8.6570(17)	8.7502(14)	8.7689(15)
<i>c</i> (Å)	23.279(8)	23.026(5)	23.465(4)	24.150(4)
α (°)	99.212(9)	97.818(5)	77.589(8)	77.177(11)
β (°)	97.935(8)	98.149(10)	82.085(10)	81.980(10)
γ (°)	91.648(7)	91.536(6)	87.203(10)	87.835(13)
<i>V</i> (Å ³)	1630.60(10)	1667.7(6)	1651.0(4)	1695.7(5)
<i>Z</i>	2	2	2	2
Dcal (g/cm ³)	1.563	1.528	1.726	1.681
F (000)	855	784	860	860
Data collected	27257	28574	29119	29629
Unique data	7389	7590	7545	7715
R(int)	0.0499	0.0500	0.0672	0.0687
GOF on F2	1.131	1.160	1.084	1.146
R1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0600	0.0733	0.0463	0.0738
Bond Lengths (Å) and Angles (°)				
	1-Cl2 (123 K)	1-Cl2 (320 K)	1-Br2 (123 K)	1-Br2 (320 K)
Fe1–N1	1.966(3)	2.077(4)	1.959(3)	2.011(4)
Fe1–N2	1.878(2)	1.989(3)	1.873(2)	1.923(4)
Fe1–O1	1.999(2)	2.047(3)	1.991(2)	2.010(3)
Fe1–N5	1.947(3)	2.089(3)	1.943(3)	1.974(4)
Fe1–N6	1.879(2)	1.988(4)	1.869(3)	1.916(4)
Fe1–O2	1.989(2)	2.043(3)	1.991(2)	2.016(4)
C34–O3	1.318(4)	1.315(4)	1.316(4)	1.306(7)
C34–O4	1.210(4)	1.187(6)	1.204(4)	1.173(6)
C27–O5	1.305(4)	1.299(5)	1.302(4)	1.312(6)
C27–O6	1.217(4)	1.208(5)	1.212(4)	1.199(6)
C13–N4–C11	117.6(3)	116.6(4)	117.3(3)	115.8(5)
C24–N8–C26	118.7(3)	118.3(3)	117.9(3)	117.7(5)
Hydrogen Bond Geometries (Å, °)				
N4–O3	2.663(4)	2.692(5)	2.681(4)	2.694(4)
N8–O5	2.552(4)	2.574(4)	2.560(4)	2.578(4)
O3–H25	1.03(7)	–	0.82(4)	–
N4–H25	1.64(7)	–	1.86(4)	–
O5–H26	1.09(6)	–	1.04(7)	–
N8–H26	1.47(6)	–	1.52(7)	–
N4–H25–O3	174(6)	–	177(4)	–
N8–H26–O5	175(6)	–	173(6)	–

ため SCO に伴うプロトン変位を示すのは困難であると予想される。実際に差フーリエから決定された水素結合中のプロトンは O-H = 1.09 Å、N · · · H = 1.47 Å と、カルボン酸側に局在化していることを示唆している。しかしながら 2.54 Å との差は僅かであり、有機酸側の pKa 値を調整することで、プロトン変位を示すと期待される短い水素結合を構築できると期待される。ここで、さらに短い水素結合を設計するために選択すべきジ 表 2-1 1-Cl₂、1-Br₂ の結晶構造パラメーターと、結合長、結合角、水素結合距離アクセプター部位のどちらに在るかが重要となる。本化合物中の二種類の水素結合中ではどちらも、水素原子はジカルボン酸側に局在化しており、これはジカルボン酸と錯体の pKa の大小関係が pKa(錯体) < pKa(ジカルボン酸) となっていることを示している。また一般的に、水素結合距離は、プロトンドナー/アクセプター部位の間の pKa の差が小さいほど、短くなることが知られている¹⁶。そのため、さらに短い水素結合を形成させるためには、有機酸側の pKa をより小さくする必要がある。この結果を基に、次のセクションでは、より pKa の小さいジカルボン酸と組み合わせることで得られた化合物について議論する。水素結合距離に対する温度変化の影響を調べるために 123 K と 320 K での水素結合距離を比較したところ、320 K では N · · · O = 2.692 Å、2.574 Å であり、温度上昇に伴い、水素結合距離が伸びていることが確認された。この傾向は、ピリジン-カルボン酸タイプの水素結合を形成した有機物において、一般的に観測されている。また、ジカルボン酸に導入された置換基の Cl を Br に変えた 1-Br₂ も、1-Cl₂ と同様の分子配列、水素結合ネットワークを形成していることが確認されており、1-Cl₂ と 1-Br₂ との間での比較で、水素結合距離に対する置換基効果が議論できる。全体として 1-Br₂ の水素結合距離は 1-Cl₂ に比べて僅かに長くなる傾向にあった。

2.3.2 1-Cl₂、1-Br₂ の IR スペクトル

結晶構造解析から、1-Cl₂、1-Br₂ のプロトンはカルボン酸側に存在しており、化合物は中性の錯体[Fe(L)₂]と、中性のジカルボン酸から成り立っていることを示した。この点は IR スペクトルからも議論することが出来る。1-Cl₂、1-Br₂ の IR スペクトルを図 2-10 に示す。緑線は 1-Cl₂、オレンジ色の線は 1-Br₂ の測定結果である。両スペクトルともに、1717 cm⁻¹ に強いピークが観測されている。このピークはカルボン酸の C=O 伸縮振動に

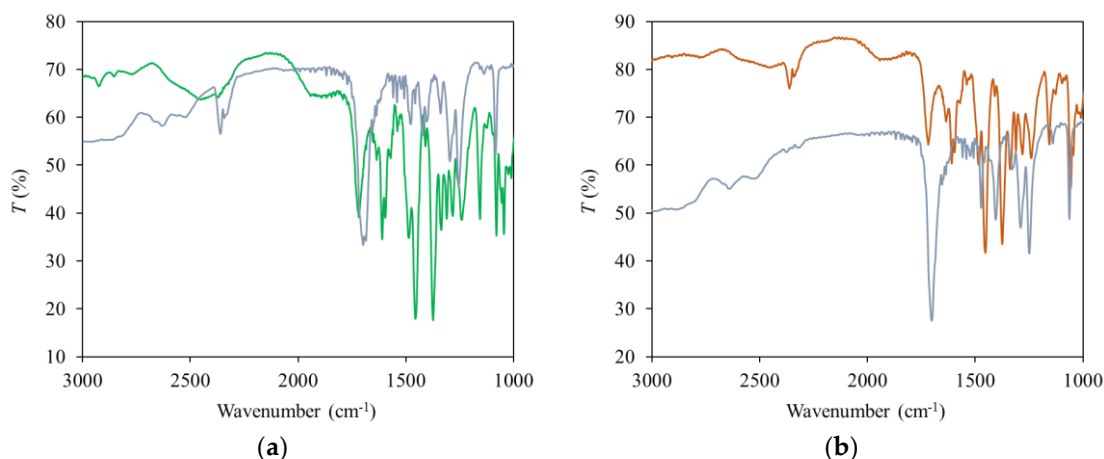


図 2-10 (a) 1-Cl₂(緑線)、H₂Cl₂TPA(灰色線)の IR スペクトル。(b) 1-Br₂(橙色線)、H₂Br₂TPA(灰色線)の IR スペクトル。

対応しており、またプロトンがカルボン酸側に存在していることを示している。例として、プロトンがカルボン酸についているテレフタル酸では、C=O 伸縮振動は 1692 cm⁻¹ に観測され、また脱プロトン化されたテレフタル酸のナトリウム塩では、C=O 伸縮振動は 1567 cm⁻¹ に観測される。また原料である H₂Cl₂TPA、H₂Br₂TPA の C=O 伸縮振動のピークが 1700 cm⁻¹ で観測されていることから、1-Cl₂、1-Br₂ の水素結合中のプロトンがカルボン酸側に存在していることが分かる。さらに、IR スペクトルにおける 1950 cm⁻¹ 周りのブロードなピークの位置からも、水素結合中のプロトン位置を判断することができ、特に短い水素結合中のプロトン位置を予測する際に役立つ。このピークは、O-H···N 型の短い水素結合を形成している O-H の伸縮振動に対応しており、プロトンが N 側に存在する場合、O⁻···H-N⁺ の様なケースでは、2150 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動に由来するブロードなピークが観測される(図 2-11)^{2,50}。

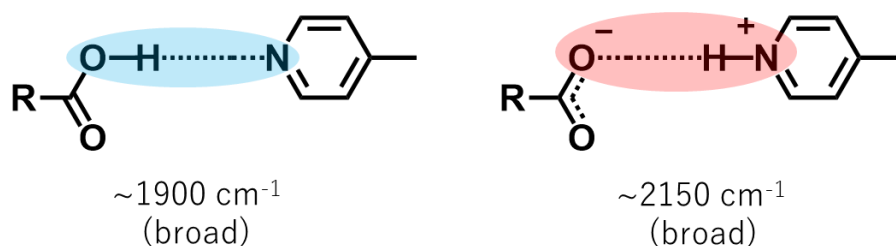


図 2-11 (a) N···O 型の短距離水素結合中での O-H、N-H 伸縮振動のピーク位置。

以上の結果からも、1-Cl₂、1-B2r とともに、プロトンがカルボン酸側に存在している、共晶(Cocrystal)であることが確認できた。

2.3.3 1-Cl2、1-Br2 の磁性

1-Cl2, 1-Br2 の結晶構造解析により、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ の末端ピリジン環はジカルボン酸と短い水素結合を形成可能な錯体であることが確認された。続いて、水素結合を形成した $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ 錯体が SCO を示すかどうかを調べるために、磁化率測定を行った。結果を基に作成した、 χT -T プロットを図 2-12 に示す。

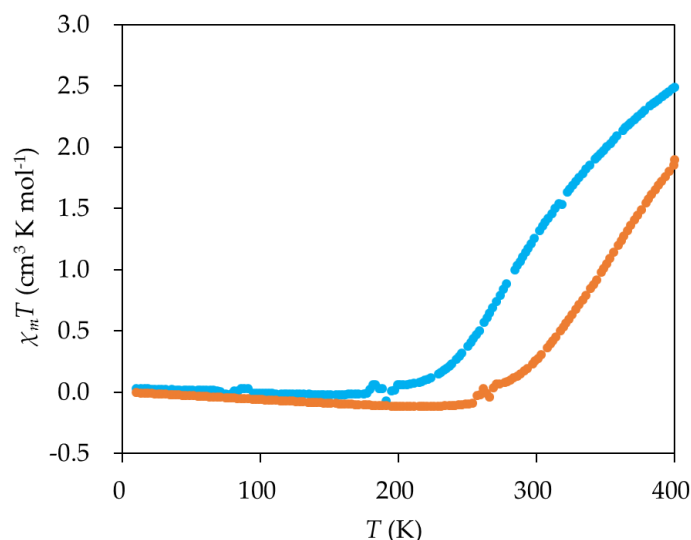


図 2-12 1-Cl2(緑線)、1-Br2(橙色線)の χT -T プロット。

の挙動は、化合物中の $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ が低スピン(LS)のみの状態から、徐々に高スピンの成分が増えていく SCO に由来する変化である。しかしながら両化合物ともに、測定上限の 400 K の時点で χT 値は 1-Cl2、1-Br2 でそれぞれ 2.49、1.89 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ であり、鉄二価 HS 錯体から予想される値 3.0 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ に達していないことから、全ての $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ が HS となる温度は 400 K 以上であることが分かる。結晶構造解析を行った温度 320 K は SCO により HS 錯体と LS 錯体が混在した状態にあり、Fe(II)周りの結合長が LS 状態と HS 状態の間の距離を示したこともとも一致している。 χT 値が HS 状態から予想される値の半分となる温度 $T_{1/2}$ は、緩やかな SCO を示す錯体同士の転移温度を比較する際の議論に用いられる。1-Cl2、1-Br2 の $T_{1/2}$ はそれぞれ 314 K、376 K であり、両者の中で明確な違いが確認できた。このことから、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と組み合わせるジカルボン酸に導入するハロゲン置換基を変えることで、分子配列や水素結合ネットワークを保ったまま、SCO の転

移温度を調整できることが示された。以上をまとめると、脱プロトン化された HL を有する Fe(II) 錯体は、末端ピリジン環を介して短い水素結合を形成させることが出来、同時に SCO を示すことが出来ることが示された。また、錯体と水素結合を形成するプロトンドナー分子としてハロゲン置換基を導入したジカルボン酸を用いることで、結晶構造中の分子配列や水素結合ネットワークの形状を維持したまま、水素結合距離や SCO 転移温度を調整出来ることが示された。

2.3.4 [Fe(L)₂](H₂Cl₄TPA) · xH₂O (1-Cl₄)、 [Fe(L)₂](H₂Br₄TPA) · xH₂O (1-Br₄)の結晶構造

1-Cl₂、1-Br₂ の結晶構造解析結果から、プロトン変位を示すような短い水素結合を [Fe(L)₂]錯体と形成し得るジカルボン酸は、H₂Cl₂TPA と比べ、より pK_a の小さいジカルボン酸であることが分かった。H₂Cl₂TPA には、さらに二か所、ハロゲン置換基を導入可能な箇所が存在しており、ハロゲン置換基の追加は pK_a 値の減少に寄与する。このセクションでは、H₂Cl₂TPA、H₂Br₂TPA に Cl、Br をさらに導入した H₂Cl₄TPA (tetrachloroterephthalic acid)、H₂Br₄TPA (tetrabromoterephthalic acid) と、[Fe(L)₂]との組み合わせにより得た化合物、[Fe(L)₂](H₂Cl₄TPA) · xH₂O (1-Cl₄)、[Fe(L)₂](H₂Br₄TPA) · xH₂O (1-Br₄)の、水素結合ネットワークと水素結合距離について議論する。図 2-13 に、123 K における 1-Cl₄ の結晶構造を示す。

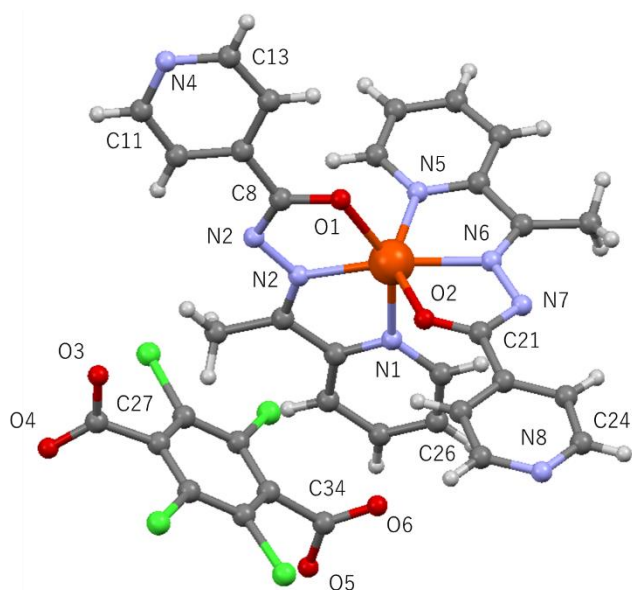


図 2-13 1-Cl₄ の結晶構造

表 2-2 1-Cl4、1-Br4 の結晶構造パラメーター

Crystallographic Data		
	1-Cl4	1-Br4
Formula	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ FeN ₈ O ₆	C ₃₄ H ₂₆ Br ₂ FeN ₈ O ₆
Formula weight	769.38	858.28
Crystal system	Triclinic	Triclinic
T (K)	123	123
Space group	P-1	P-1
a (Å)	11.971(3)	11.9976(9)
b (Å)	13.646(5)	12.5390(12)
c (Å)	13.961(5)	12.3239(16)
α (°)	77.97(6)	76.163(14)
β (°)	71.40(5)	70.010(13)
γ (°)	66.85(5)	68.073(13)
V (Å ³)	1978.5 (15)	1993.18
Z	2	2
Dcal (g/cm ³)	1.563	1.726
F (000)	1026	1134
Data collected	23359	28225
Unique data	8659	9098
R(int)	0.0983	0.0704
GOF on F ²	1.095	1.139
R1 [I > 2σ(I)]	0.1091	0.0946

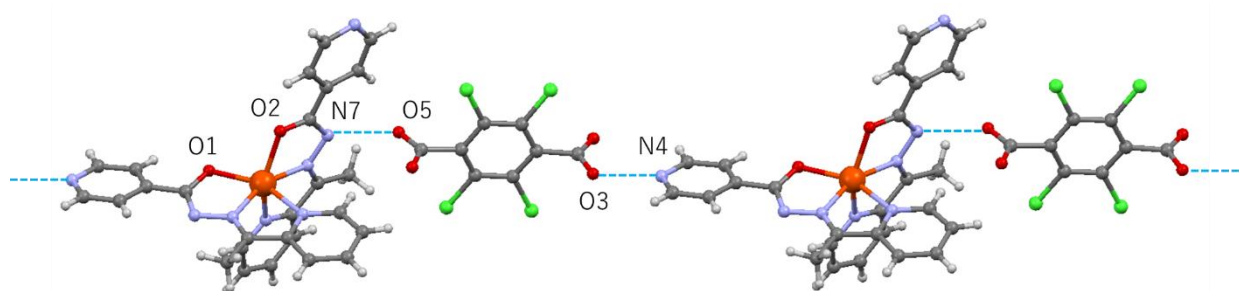


図 2-14 1-Cl4 中の[Fe(L)₂]と H₂Cl₄TPA から成る水素結合一次元鎖。

結晶中に含まれている水分子は省略している。1-Cl4 には[Fe(L)₂]分子と H₂Cl₄TPA 分子が一对一の割合で含まれていることが分かる。続いて 1-Cl4 中で確認された、水素結合ネットワークを図 2-14 に示す。1-Cl4 の結晶中では 1-Cl2 とは異なり、[Fe(L)₂]は異なる二種類のプロトンアクセプター部位を介して水素結合ネットワークを形成していた。一

表 2-3 1-Cl4、1-Br4 の結合長、結合角、水素結合距離

	1-Cl4	1-Br4
Bond lengths around Fe(II) (Å)		
Fe1-N1	2.220(6)	1.991(6)
Fe1-N2	2.124(8)	1.892(7)
Fe1-O1	2.071(5)	1.999(5)
Fe1-N5	2.152(7)	1.962(9)
Fe1-N6	2.159(7)	1.901(7)
Fe1-O2	2.148(7)	1.989(8)
Bond lengths in amide group (Å)		
C8-N3	1.31(1)	1.35(1)
C8-O1	1.34(1)	1.30(1)
C21-N7	1.391(9)	1.35(1)
C21-O2	1.24(1)	1.27(1)
Bond lengths in carboxyl group (Å)		
C27-O3	1.29(1)	1.25(1)
C27-O4	1.24(1)	1.24(1)
C34-O5	1.29(1)	1.28(1)
C34-O6	1.26(1)	1.23(2)
Angles in terminal Py group(°)		
C13-N4-C11	118.4(8)	120.9(9)
C24-N8-C26	116.9(8)	120(1)
Distances in hydrogen bonds (Å)		
N4-O3	2.52(1)	2.58(1)
N7-O5	2.662(9)	2.67(1)

つは末端ピリジン環の Py-N であり、もう一つはアミド部位の Amide-N である。得られた結晶構造における、構造パラメーターを表 2-2 に、結合長、結合角、水素結合距離に関する数値を表 2-3 にまとめた。両化合物共に水分子を多数含んでおり、また溶媒分子の脱離は室温から始まることが確認されている。そのため、良質な構造解析結果を得る

ことが出来ず、水素結合中の水素原子位置を特定することが困難であった。Amide-N を介して形成された水素結合の距離は 2.662 Å であり、一般的な N · · · O 型の水素結合距離の観点から見ると、プロトン移動やプロトン変位を引き起こすことは困難であると予想される。しかしながら Amide-N は、中心遷移金属との距離が非常に近く、またプロトン化—脱プロトン化に伴う互変異性を示すことから、SCO に伴うプロトン移動やプロトン変位の発現が期待される。一方で末端ピリジン環が形成している水素結合の距離は 2.52 Å であり、先の 1-Cl₂、1-Br₂ の結果を基に予想した通り、より小さな pK_a を有する H₂Cl₄TPA、H₂Br₄TPA を用いたことで、より短い水素結合が形成されていた。2.52 Å はプロトン変位を示す有機物にて観測されている水素結合距離に匹敵しており、このため水素結合中のプロトンは、温度や SCO に伴う配位子上の電子分布の変化により、容易に位置を変化させると期待される。以上のことから、[Fe(L)₂] は 1-Cl₂ の様な末端ピリジン環のみを介した水素結合ネットワークだけでなく、一方が末端ピリジン環、他方がアミド部位を介する水素結合ネットワークを形成出来ることが示された。さらに両水素結合は、プロトンアクセプター部位の位置と、水素結合距離の短さの観点から、プロトン移動が SCO によって容易に引き起こされると期待される。一方で H₂Br₄TPA を用いて得られた 1-Br₄ も、1-Cl₄ と同様の分子配列、水素結合ネットワークを形成していた。興味深いことに、遷移金属イオン周りの結合長に関して、両者は大きく異なっていた。1-Cl₄ における遷移金属イオン周りの結合長は Fe(II) の HS 状態に対応するが、1-Br₄ における結合長は Fe(II) の LS 錯体に特徴的な長さであった。さらに、1-Cl₄ において、アミド部位が水素結合形成に利用されている側の配位子の Fe—O 結合距離が、水素結合を形成していないアミド部位の Fe—O 距離と比べて、伸長していることが確認された。これは、アミド部位を介する水素結合の形成により、図 2-15 の様な Amide-N への電子の流入が引き起こされ、それに伴い Amide-O から Fe への σ 電子供与が低下し、Fe—O の伸長に繋がったと考えられる。一方で、1-Br₄ 側も Amide-N を介した水素結合を形成しているにもかかわらず、[Fe(L)₂] の両配位子間で Fe—O 距離の違いは観測されなかった。両者での違いは、恐らく水素結合中の水素原子位置の違いが影響していると考えている。Fe—O の結合長と、Amide-O から Fe への電子供与の大きさが関係しているとする、Fe—O 間距離の変化は配位子場の強さに大きく影響を与えたと考えられる。Fe—O 間距離の

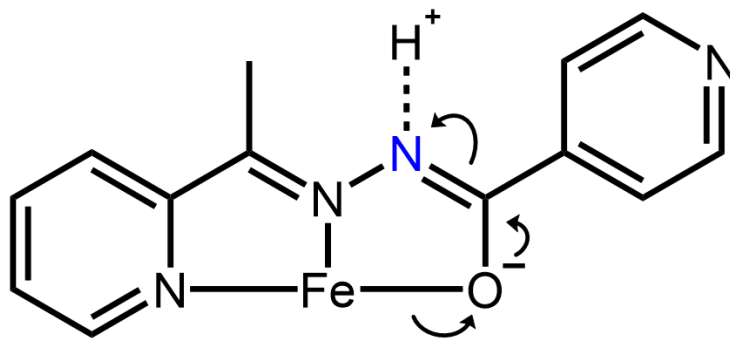


図 2-15 Amide-N を介する水素結合の形成に伴う電子の移動の様子。

伸長は配位子場強度の低下を招くと予想され、実際に、2 つの配位子の中の一方の Fe-O 距離が伸長していた 1-Cl4 は 123 K で HS 錯体であったのに対し、両配位子で Fe-O 距離が同じであった 1-Br4 は 123 K で LS であることが、金属イオン周りの結合長から示唆されている。以上のことから、Fe-O 間距離の変化は配位子場強度に大きな影響を与え、また Fe-O 間距離の伸長は Amide-N 中のプロトンの位置に依存する可能性があることが示唆された。1-Cl4、1-Br4 は結晶溶媒の脱離により水素結合周りの結合長、結合角の十分な議論が困難であったため、第 3 章では 1-Cl4、1-Br4 の結果を参考に新たに安定な化合物を合成し、SCO による水素結合中のプロトン位置の変化について議論を行っている。1-Br4 中の末端ピリジン環を介する水素結合の距離は 2.58 Å であり、アミド部位を介する水素結合は 2.67 Å であった。末端ピリジン環を介する水素結合距離は 1-Cl2 と比べて長く、1-Cl2、1-Br2 での結果と同様の傾向である。この結果は、ハロゲン置換基のサイズの増大に伴い、末端ピリジン環を介する水素結合距離が伸長することを示唆している。

2.3.5 1-Cl4、1-Br4 の IR スペクトル

1-Cl4、1-Br4 の水素結合中のプロトンの定性的な位置を結晶構造解析の結果から予測することが困難であったため、IR スペクトルの結果を基に、推測した。両化合物の IR スペクトルを図 2-16 に示す。緑線が 1-Cl4、オレンジ色の線が 1-Br4 のスペクトルに対応している。両化合物共に、 2150 cm^{-1} を中心にブロードなピークが観測された。このピークはプロトンが N 側に存在している N-H \cdots O 型の短い水素結合の、N-H 伸縮振動

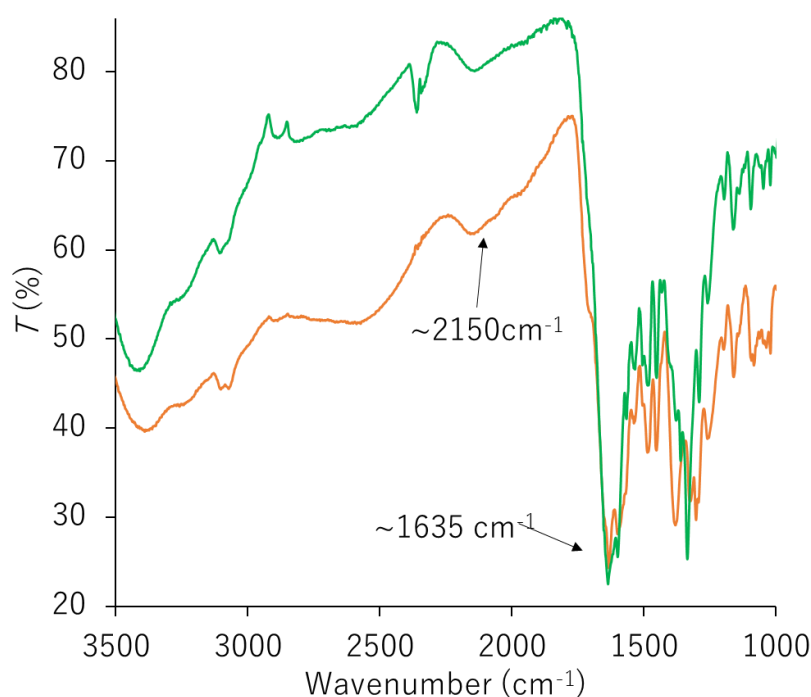


図 2-16 1-Cl4(緑線)、1-Br4(橙色線)の IR スペクトル。

に由来する。このことから、末端ピリジン環を介する短い水素結合ではプロトンはピリジン環側に移動していることが示唆される。C=O に由来するピークの先端は 1635 cm^{-1} に観測され、これはプロトンが脱離したカルボン酸が化合物内に存在していることを示している。C=O 伸縮に由来すると考えられるピークの幅が広く、 1725 cm^{-1} まで達していることから、化合物内には恐らくプロトンが脱離していないカルボン酸も存在しており、これはアミド部位と水素結合を形成しているカルボン酸に由来すると考えられる。以上の結果から、1-Cl4、1-Br4 はどちらも、末端ピリジン環が形成する水素結合中のプロトンはピリジン環側に存在し、アミド部位を介する水素結合中のプロトンはカルボン酸側に存在していると考えられる。

2.3.6 1-Cl4、1-Br4 の磁性

続いて、1-Cl4、1-Br4 の磁化率測定の結果について議論する(図 2-17)。1-Cl4 はサンプルをセットした直後の 100 K から 300 K への加熱過程では HS 状態を維持したままであったが、300 K を経た状態からの冷却過程では、186 K にて HS 状態から LS 状態への転移を示した。これは、溶媒の脱離がきっかけとなり、SCO を示したことを意味している。

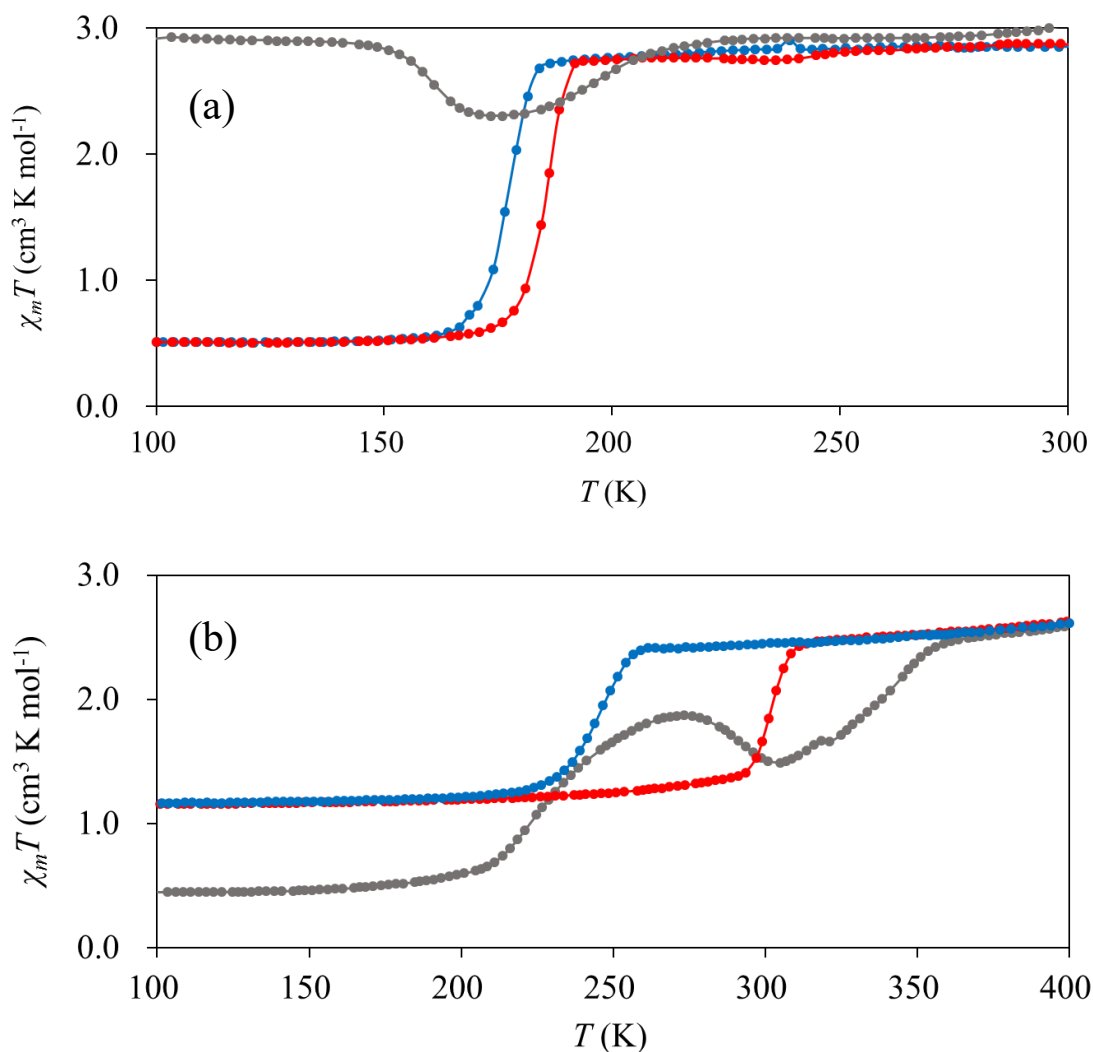


図 2-17 (a) 1-Cl4 の溶媒脱離前の加熱(灰色線)、溶媒脱離後の冷却(青線)、溶媒脱離後の加熱(赤線)過程の χT -T プロット。(b) 1-Br4 の溶媒脱離前の加熱(灰色線)、溶媒脱離後の冷却(青線)、溶媒脱離後の加熱(赤線)過程の χT -T プロット。

また、1-Br4 はサンプルをセットした後、100 K から加熱することにより、150 K から徐々に χT 値が増大し、273 K から減少、300 K で再び上昇し、400 K で χT 値が $2.61 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に達した。150 K ~ 273 K 間の増大は結晶溶媒を含んだ状態で引き起こされた SCO 挙動であり、その後の減少、増大は溶媒脱離による影響だと考えられる。また、1-Cl4、1-Br4 とともに、溶媒脱離後の SCO 挙動にはヒステリシスが観測され、特に 1-Br4 のヒステリシス幅は非常に広く、 $\Delta T = 57 \text{ K}$ であった。1-Br4 に関しては、低温側、高温側の χT 値が Fe(II) HS 状態、LS 状態から予想される値のいずれとも一致していないことから、一部の錯体のみ、SCO を引き起こしていると予想される。しかしながら、溶

媒脱離後の結晶構造の測定が出来ないため SCO に伴う構造の変化、ヒステリシスの原因や、高温側、低温側での χT 値と結晶構造の関係に関する情報を得ることが出来なかった。

2.4 結論

本研究では、プロトン移動を外場によって引き起こすことが出来る系を設計し、外場誘起プロトン移動によって水素結合ネットワーク中の分子の物性制御の実現を目指した。生体中で見られるような外場応答性部位を有する部位を組み込んだ、短い水素結合ネットワークに着目し、外場応答性分子として SCO 錯体が組み込まれた、短い水素結合ネットワークの構築を目指した。まず、短い水素結合、またプロトン移動が誘起され得る水素結合を形成可能な SCO 錯体の配位子として、HL(2-acetylpyridine isonicotinoylhydrazone)を選択した。また、短い水素結合を有する水素結合ネットワークの設計として、短い水素結合の設計が容易であると期待される、錯体—有機酸型の系の構築、特に、錯体とハロゲン置換基を導入したジカルボン酸から成る系の構築を検討した。脱プロトン化された HL を有する鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と、種々のハロゲン置換基を導入したジカルボン酸とを反応させた結果、水素結合ネットワークを末端ピリジン環を介して形成した 1-Cl₂、1-Br₂ と、末端ピリジン環、アミド部位を介して水素結合ネットワークを形成した 1-Cl₄、1-Br₄ の合成に成功した。特に後者の水素結合ネットワークは、非常に短い水素結合と、SCO に伴う構造変化の影響が顕著に現れると期待される水素結合から構成されており、SCO によるプロトン移動の発現、またそれに伴う水素結合ネットワーク中の分子の物性変化を引き起こすことが出来ると期待される。また磁化率測定により、いずれの化合物中においても、水素結合ネットワークを形成した $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ は SCO を示すことが確認された。残念ながら、SCO によるプロトン移動の発現が期待される水素結合ネットワークを形成した 1-Cl₄、1-Br₄ は結晶溶媒として水分子を多数含んでおり、溶媒分子の脱離に伴い、結晶が崩壊してしまうため、SCO に伴う構造の変化を議論することが困難であった。しかしながら、目的の水素結合ネットワークが $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と H₂Cl₄TPA、H₂Br₄TPA との組み合わせで形成されることから、類似のジカルボン酸を用いることで、目的の水素結合ネットワークを形成し、十分に安定な化合物を設計するこ

とが可能であると考えられる。

第三章 SCO 誘起プロトン移動を利用した配位子場の制御と多重安定性の発現

3.1 研究背景

水素結合中で観測されるプロトン移動やプロトン変位といったプロトンダイナミクスは、水素結合ネットワーク中の分子の電子分布を大きく変化させることから、物性スイッチングの機構として有望である。さらに、プロトンダイナミクスを外場によって引き起こすことが出来れば、外場による物性制御の機構として様々な系に導入することが出来る。外場誘起プロトン移動のモデルとして、外場応答性部位の構造変化、pKa の変化によりプロトン移動が駆動する、プロトンポンプの機構がよく知られている^{22 21}。このモデルを参考に、外場応答性分子を導入した水素結合ネットワークを構築することが出来れば、外場応答に伴う分子の構造変化、pKa の変化によってプロトン移動が引き起こされることで、水素結合ネットワーク中の他の分子の物性を制御することが出来ると期

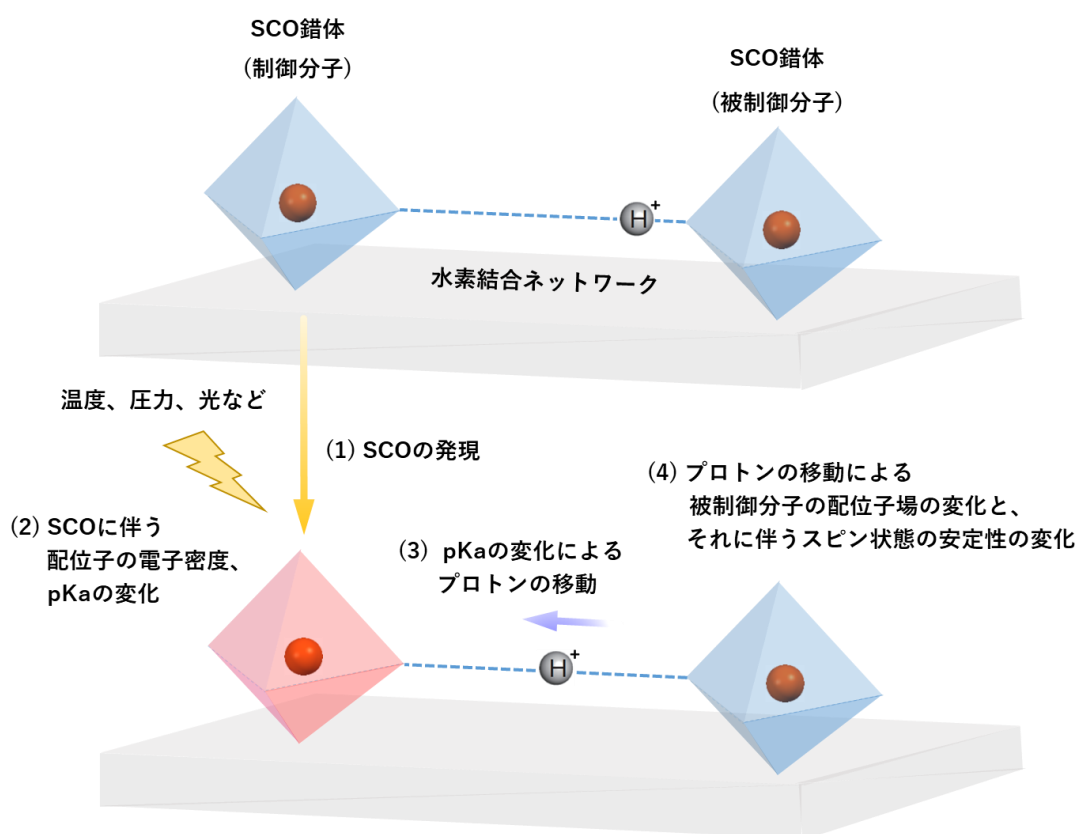


図 3-1 制御分子の SCO 誘起プロトン移動による、被制御分子のスピン状態の制御

待される。本研究では外場応答性分子として、スピントスオーバー (SCO) 錯体を選択し、特に HL (HL = 2-acetylpyridine isonicotinoylhydrazone) を有する SCO 錯体をプロトンアクセプターとして用いることで、SCO 錯体から成る水素結合ネットワークの構築を目指した。SCO 錯体から構築された水素結合ネットワークでは、一方の錯体の SCO によって引き起こされるプロトン移動により、他方の錯体の配位子場に影響を与え、スピン状態の安定性が変化することで、SCO 挙動に多重安定性が発現されると期待される (図 3-1)。第二章での実験結果により、脱プロトン化された HL を有する鉄二価錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ が、末端ピリジン環を介してプロトンが容易に動くと期待される非常に短い水素結合を、また SCO に伴い大きな電子密度の変化が期待されるアミド部位を介した水素結合を、 $\text{H}_2\text{Cl}_4\text{TPA}$ 、 $\text{H}_2\text{Br}_4\text{TPA}$ と組み合わせることで形成することが分かった。しかしながら、第二章で目的の水素結合ネットワークを形成していた化合物はいずれも結晶溶媒を含んでおり、また SCO が溶媒脱離後に引き起こされるタイプであったため、SCO と水素結合周りの変化について、議論することが出来なかった。そこで第三章では、 $\text{H}_2\text{Cl}_4\text{TPA}$ 、 $\text{H}_2\text{Br}_4\text{TPA}$ と類似のジカルボン酸である、 H_2FPA (tetrafluorophthalic acid) と $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ を組み合わせた化合物、 $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{H}_2\text{FPA})$ (1-F) を合成した (図 3-2)。

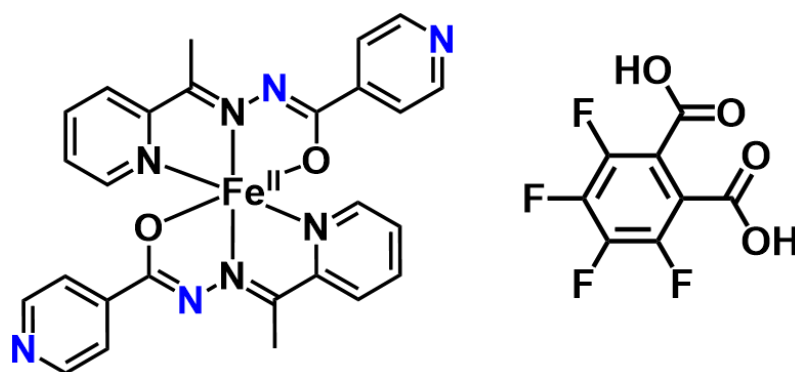


図 3-2 SCO によって引き起こされたプロトン移動による物性発現

SCO に伴うプロトン移動と、それによる水素結合ネットワーク中の分子の物性の変化について議論する。

3.2 実験

3.2.1 合成

[Fe(L)₂](H₂FPh)の合成

メタノール 20 ml を N₂ ガスで脱気した後、HL 48 mg (0.2 mmol)、トリフルオロメタン
スルホン酸鉄(II) 34mg (0.1 mmol)を加え、10 分間攪拌した。H₂FPh を 25 mg(0.1 mmol)加
え、10 分間攪拌した後、トリエチルアミン 28 μl (0.2 mmol)を加えた。得られた溶液を、
50°Cの乾燥炉の中で静置し、4 日後に目的物の結晶を回収した。収量 42 mg、収率 54%.
Anal. C₃₄H₂₄F₄FeN₈O₆ (772.45); calcd. C 52.87, H 3.13, N 14.51; found C 52.65, H 3.25, N
14.35.

3.2.2 測定

磁化率測定

Quantum Design 社製の MPMS-SS SQUID (superconducting quantum-interference
device)を用いた。サンプル容器にはゼラチンカプセル、ストローを利用した。変温速
度 5 K/min、磁場 5k Oe の下、10 K~300 K の温度範囲で昇温、降温を繰り返して測定
を行った。光誘起磁性の測定には、光ファイバーをサンプル位置まで導入したサンプル
ロッドを使用し、光源には 532 nm の緑色レーザーを用いた。測定サンプルは、透明テ
ープの上に粉末サンプルを塗布することで調製した。

メスバウアー分光測定

メスバウアースペクトル測定は ⁵⁷Co/Rh 源を用いて、定常加速度運動生成器の送信モー
ドで行った。温度調整には iwatani 社製の密閉型ヘリウム冷却装置を用いた。得られた
メスバウアースペクトルのフィッティングは、解析ソフトウェアの Moss Winn を用いて
最小二乗法で行った。

単結晶 X 線回折測定

単結晶 X 線回折測定には、Rigaku 社製の FR-E+を利用した。測定温度の調整は窒素吹付
低温装置を用いて行った。測定結果の解析は shelxl-97 で行った。

赤外分光測定

日本分光社製の FT/IR-660 Plus を用いて行った。室温測定は KBr 法で行った。温度変化 IR スペクトル測定は、クライオスタット (Helitran LT-3-110) にサンプルをセットし、冷媒として液体窒素を用いて 90 K まで冷却した後、273 K まで測定を行った。Lakeshore 社製の 331 型温度コントローラーを用いてサンプル温度をモニターした。サンプルはフッ化カルシウム板に粉末サンプルを塗布することで調製した。

DFT 計算

DFT 計算は、Gaussian 09 の B3LYP 法を用いて行った。既定関数には鉄原子の Wachters-Hay 基底を、それ以外は D95**基底を用いた。電子状態としては HS に 9 重項、IS に 5 重項、LS に 1 重項を考慮した。

3.3 Results and Discussion

3.3.1 磁性

1-F がスピントロソオーバーを示すかどうか調べるために、磁化率測定を行った。得られたデータを基に作成した χT -T プロットを図 3-3 に示す。

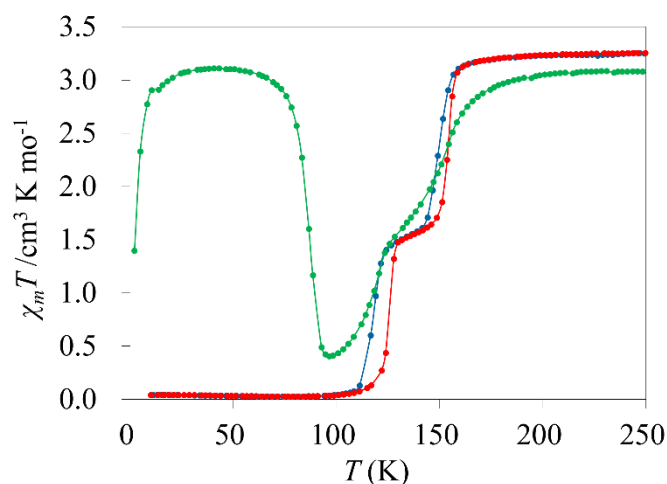


図 3-3 1-F の加熱過程(赤線)、冷却過程(青線)、光照射後(緑線)の χT -T プロット

赤線、青線はそれぞれ加熱、冷却過程に対応している。 χT 値は温度変化に伴い、2 ステップで増大または減少することが確認された。10 K から 90 K の範囲では χT 値は 0

付近であり、この値は低スピン(LS)の Fe(II)錯体 $S=0$ から予想される結果と一致している。今後、90 K 以下の温度領域の相は低温相と呼称する。90 K から 111 K にかけて χT 値は徐々に増大し、111 K から 126 K にかけて急激な増大が観測された。126 K から 145 K にかけて χT 値はゆるやかに上昇し、135 K における χT 値は $1.44 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ であった。この値は高スピン(HS)の Fe(II)錯体 $S=2$ から予想される値 $\chi T=3.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ の半分の値に近い。このことから、126 K から 145 K の間の温度領域では、1-F 中の $[\text{Fe(L)}_2]$ の全体の半分が HS 状態、半分が LS 状態となっていると考えられる。以後、126 K~145 K の相は、中間相と呼称する。146 K から 163 K にかけて、再び χT 値の増大が観測された。163 K から 300 K にかけて、 χT 値はほぼ一定の値 3.20 を示した。この値は、HS の Fe(II)錯体から予想される値 3.0 に近い。以上をまとめると、1-F は温度変化に伴い、2 ステップのスピントスオーバーを示し、中間相では Fe(II)錯体全体の半分が HS、半分が LS 状態になっていることが示唆された。続いて、1-F は 2 K にて 532nm の光を照射されることにより、光誘起スピントス転移を示す事が確認された。光照射後の χT -T プロットを緑線で示した。 χT 値は 46 K で $3.11 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ に達した後、78 K から急激に減少し、96 K で元の LS 状態へと緩和した。その後の SCO に伴う χT 値の増大の挙動は結晶サンプルの結果と異なり、2 段階の増大が明瞭ではなかった。協同的な SCO を示す錯体の中には、結晶状態のサンプルをすり潰すことにより、SCO 挙動が緩やかに、かつ不飽和となるメカノケミカル効果を示すものが報告されている⁵¹⁻⁵²。これまでに合成した、水素結合ネットワークを形成している SCO 錯体の多くは、メカノケミカル効果を示す事が確認されている。1-F の光励起状態から緩和した後の SCO 挙動と結晶サンプルでの挙動の違いは、メカノケミカル効果によるものと考えられる。

3.3.2 メスバウアースペクトル

磁化率測定によって確認された二段階の χT 値の変化が SCO に由来するものか調べるために、1-F のメスバウアースペクトル測定を 90, 135, 200 K にて行った (図 3-4)。低温相である 90 K でのメスバウアースペクトルは doublet であり、異性体シフトは 0.361 mm s^{-1} 、四極子分裂パラメーターは 1.285 mm s^{-1} であった。これは鉄二価の LS 成分に由来するスペクトルであり、90 K は低スピン錯体のみから構成されていることが確認でき

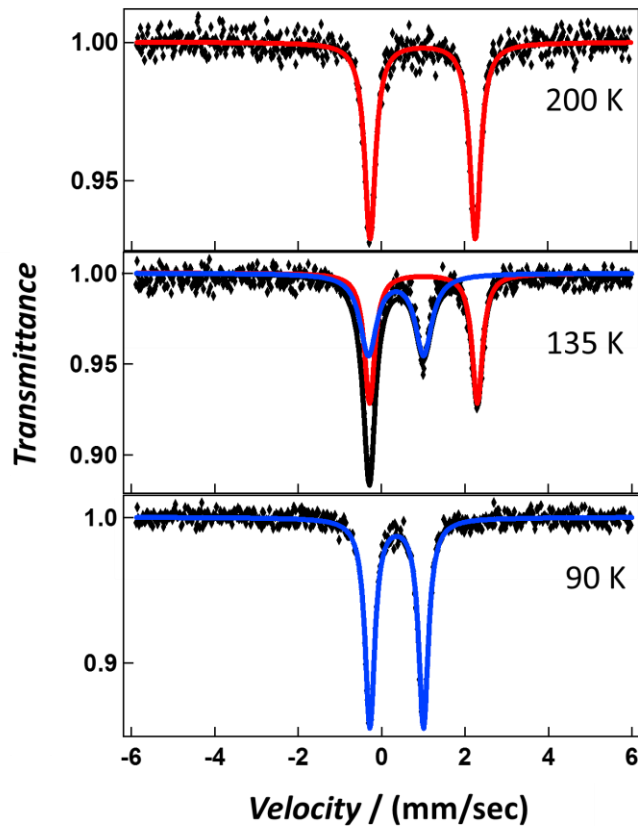


図 3-4 1-F の 90、135、200 K におけるメスバウアースペクトル

た。続いて中間相ある 135 K では、LS 成分の他に、HS 錯体の成分も検出された。メスバウアースペクトルにおける LS、HS 成分の寄与をそれぞれ青線、赤線で示した。赤線のダブルットのスペクトルの異性体シフトは 1.009 mm s^{-1} 、四極子分裂パラメーターは 2.584 mm s^{-1} であることから、これは鉄二価の HS 成分に由来する。また、青線の異性体シフトは 0.348 mm s^{-1} 、四極子分裂パラメーターは 1.326 mm s^{-1} であり、これは 90 K での結果と同様に LS の鉄二価錯体に由来する。赤線、青線のピークの面積比はそれぞれ 50.4 %、49.6 % であり、これは 135 K にて、1-F 中の $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ 錯体の半分が HS 状態、半分が LS 状態であることを示している。最後に、高温相である 200 K でのメスバウアースペクトルを示す。高温相でのスペクトルの異性体シフトは 0.993 mm s^{-1} 、四極子分裂パラメーターは 2.531 mm s^{-1} であり、鉄二価の HS 成分に由来するスペクトルのみ検出された。このことから、高温相における $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ のスピン状態は全て HS であることが確かめられた。それぞれの温度におけるメスバウアースペクトルの結果は、磁化率測定の結果と良く一致しており、温度変化に伴って観測された χT 値の増大は、SCO に由来する変化であることが確かめられた。

3.3.3 単結晶 X 線構造解析

1-F の SCO に伴う結晶構造の変化を調べるために、低温相(90 K)、中間相(135 K)、高温相(200 K)の結晶構造解析を行った。図 3-5 に 90 K におけるユニットセル中の分子の構造を示す。

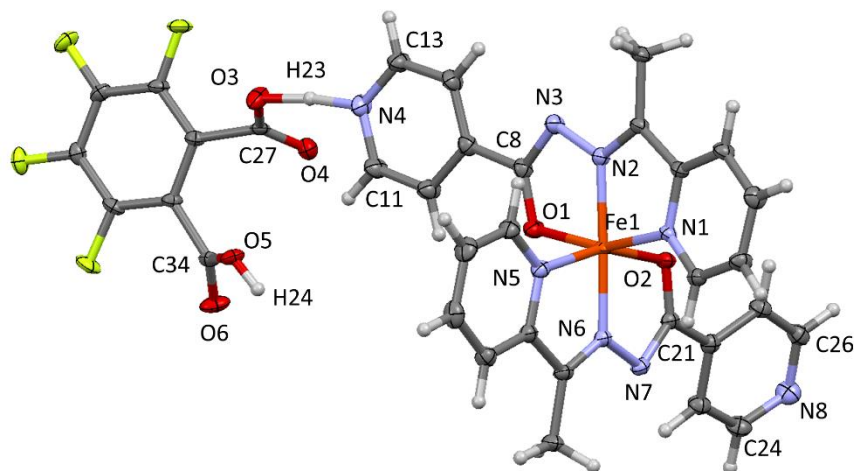


図 3-5 低温相(90 K)におけるユニットセルの分子構造

本化合物中には $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と H_2Fph が一対一の割合で含まれていることが分かる。それぞれの相における結晶構造パラメーターを表 3-1 に示す。本化合物中においても、ジカルボン酸—錯体間で水素結合ネットワークを形成していることが確認された(図 3-6)。

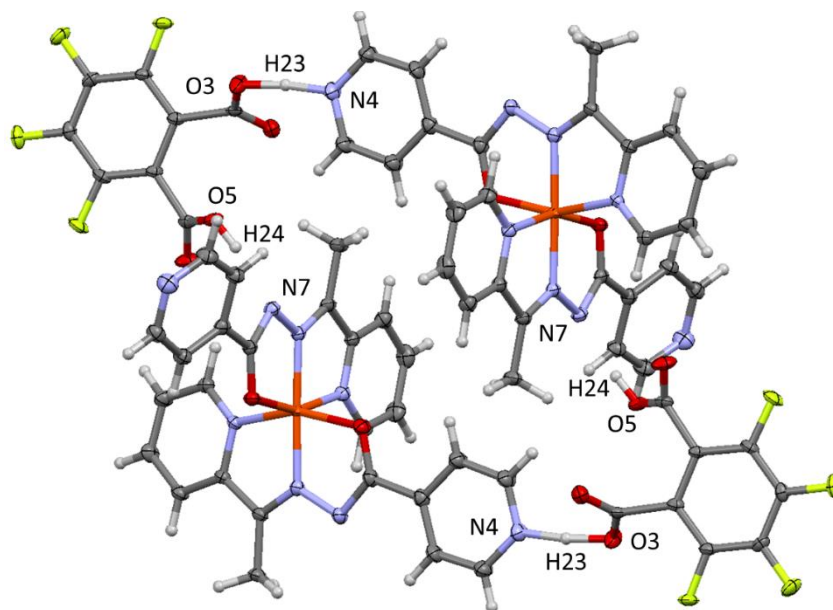


図 3-6 低温相(90 K)における 1-F 中の水素結合ネットワーク

表 3-1 1-F の各温度における結晶構造パラメーター

1-FPh			
Formula	$C_{34}H_{24}F_4FeN_8O_6$		
Formula weight	772.45		
Crystal system	Triclinic		
T (K)	90	135	200
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a	8.2792(5)	12.6810(18)	8.2892(11)
b	12.1488(7)	16.567(2)	12.3062(13)
c	17.1346(10)	17.294(2)	17.624(2)
α	71.609(5)	72.454(15)	70.237(5)
β	82.433(6)	77.738(17)	80.747(12)
γ	73.242(5)	67.580(12)	72.101(10)
V	1564.39	3182.9(8)	1606.77
Z	2	4	2
D_{cal} (g/cm ³)	1.640	1.562	1.616
F (000)	512	1528	652
Data collected	20620	55325	22489
Unique data	7116	14493	7305
R(int)	0.0575	0.0514	0.0385
GOF on F ²	1.078	1.145	1.079
R_I^a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0452	0.0789	0.0472

第二章の[Fe(L)₂]とテレフタル酸系のジカルボン酸から成る水素結合一次元鎖とは大きく異なり、1-F は四角形型の閉じた水素結合ネットワークを形成していた。それぞれの相における錯中心の Fe(II)イオンと配位子の配位部位との間の距離、および確認された水素結合ネットワークに関与する部位の結合長、結合角、水素結合距離を、表 3-2 にま

表 3-2 1-F の各温度における結合長、結合角、水素結合距離

90 K		200 K	135 K			
LS complex		HS complex	HS complex		LS complex	
Bond lengths around Fe(II) (Å)			Bond lengths around Fe(II) (Å)			
Fe1-N1	1.965(2)	2.184(1)	Fe1-N1	2.143(2)	Fe2-N9	1.991(2)
Fe1-N2	1.893(2)	2.115(2)	Fe1-N2	2.111(2)	Fe2-N10	1.914(3)
Fe1-O1	1.980(2)	2.062(2)	Fe1-O1	2.044(2)	Fe2-O3	1.992(2)
Fe1-N5	1.962(2)	2.170(2)	Fe1-N5	2.163(3)	Fe2-N13	1.980(3)
Fe1-N6	1.888(2)	2.123(2)	Fe1-N6	2.099(3)	Fe2-N14	1.919(3)
Fe1-O2	2.034(2)	2.148(1)	Fe1-O2	2.141(2)	Fe2-O4	2.033(2)
Bond lengths in amide group (Å)			Bond lengths in amide group (Å)			
C21-N7	1.334(4)	1.346(3)	C21-N7	1.343(5)	C47-N15	1.336(5)
C21-O2	1.276(3)	1.259(2)	C21-O2	1.266(5)	C47-O4	1.276(5)
Bond lengths in carboxyl group (Å)			Bond lengths in carboxyl group (Å)			
C27-O3	1.283(2)	1.295(2)	C53-O9	1.292(4)	C61-O5	1.302(4)
C27-O4	1.214(3)	1.213(2)	C53-O10	1.219(4)	C61-O6	1.216(4)
C34-O5	1.306(3)	1.293(2)	C68-O7	1.307(4)	C60-O11	1.322(4)
C34-O6	1.214(2)	1.216(2)	C68-O8	1.212(5)	C60-O12	1.208(4)
Angles in terminal Py group(°)			Angles in terminal Py group(°)			
C13-N4-C11	119.9(2)	119.0(2)	C13-N4-C11	119.4(3)	C37-N12-C39	118.5(2)
Distances in HB-Py (Å)			Distance in HB-Py (Å)			
N4-O3	2.519(3)	2.535(2)	N4-O9	2.510(3)	N12-O5	2.531(3)
O3-H24	1.21(4)	1.12(3)	Distance in HB-Amide			
N4-H24	1.32(3)	1.43(3)	N7-O7	2.597(4)	N15-O11	2.669(4)
Distances in HB-Amide (Å)						
N7-O5	2.641(2)	2.618(2)				
O5-H23	0.87(3)	1.11(4)				
N7-H23	1.77(3)	1.51(4)				

とめた。まず、中心の Fe(II)イオン周りの結合長から、それぞれの相における [Fe(L)₂] のスピン状態を調べた。中心の Fe(II)イオンと配位部位との結合長はそれぞれの相によって大きく異なり、この変化はスピנקロスオーバー挙動に由来するものである。低温相

における Fe(II)イオン周りの結合長は、Fe1-O2 距離を除き、報告されている鉄二価の SCO 錯体の LS 状態における長さとも一致している^{46, 47}。また高温相での結合長は、Fe1-O2 を除いて、報告されている鉄二価の HS 状態での結合長とも一致している。このことから、90 K と 200 K の結晶構造はそれぞれ LS 錯体、HS 錯体のみから構成されており、この結果は磁性、メスバウアースペクトルの結果とよく一致している。ここで、中間相における結晶構造の単位ユニットを図 3-7 に示す。

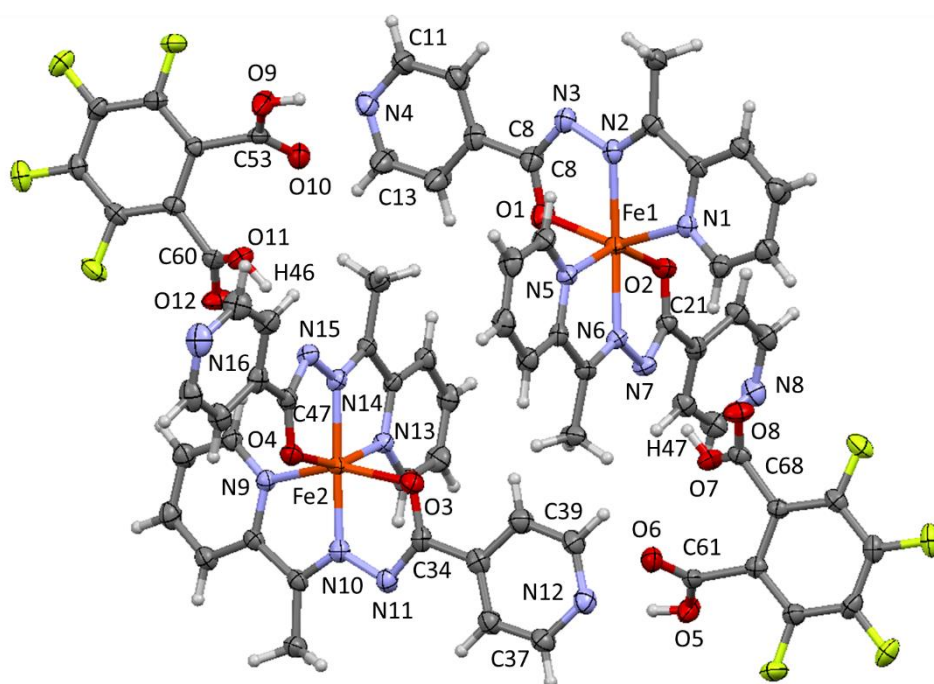


図 3-6 中間相(135 K)におけるユニットセルの分子構造

中間相では二種類の $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ および H_2Fph が閉じた水素結合ネットワーク内で確認されており、この結果は高温相、低温相では対称操作により結晶学的に同一の分子と見なされていた $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と H_2Fph が、結合長などの違いから結晶学的に異なる分子として解析されたことを意味している。それぞれの錯体の中心である Fe1 と Fe2 では、配位部位と間の結合長に関して大きく異なり、Fe1 周りの結合長は HS 錯体、Fe2 周りは LS 錯体において観測された結合長に近い。これらの結果から、中間相において確認されている Fe1 錯体と Fe2 錯体はそれぞれ HS 錯体、LS 錯体であり、互いに 1:1 の割合で存在していることが分かる。まとめると、磁性、メスバウアースペクトルの結果通りに、低温相と高温相はそれぞれ LS、HS 錯体で構成されており、中間相は HS、LS 錯体が 1:1 の割

合で含まれていることが確認できた。

続いて、**1-F** において確認された水素結合ネットワークについて議論する。本化合物中では、二つの $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ 錯体と、二つの H_2FPh 分子が四角形型の閉じた水素結合ネットワークを形成していることを示した(図 3-6)。90 K では、ネットワークを構築している二つの錯体分子、もしくは二つの H_2FPh 分子は、結晶学的に互いに同一の分子として見なされている。また、水素結合ネットワークの詳細を、図 3-8 に示す。

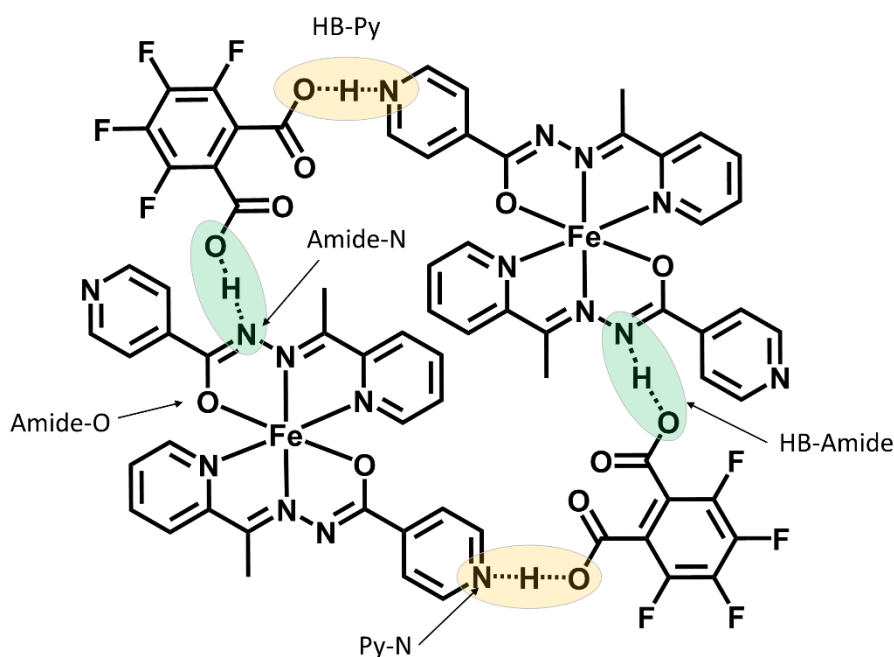


図 3-8 四角形型の水素結合ネットワークの詳細と各部位、水素結合の略称

$[\text{Fe}(\text{L})_2]$ 錯体は、先の第二章で議論した **1-Cl4**、**1-Br4** のケースと同様に、二種類のプロトンアクセプター部位を介して水素結合を形成していることが分かった。 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ の一方の配位子は末端ピリジン環の N を介して水素結合を形成しており、90 K における水素結合距離は 2.535 Å であった。以後、末端ピリジン環の N を介して形成された水素結合を、HB-Py と呼称する。この HB-Py の距離は、今日までに報告されている、温度変化に伴ってプロトン変位を引き起こすとされる有機物が形成している水素結合距離に匹敵する¹¹⁻¹³。これは、水素結合中のプロトンが、外的要因により容易に位置を変えることを示しており、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ の末端ピリジン環によって形成された水素結合中のプロトンは、スピנקロスオーバーに伴う末端ピリジン環の電子分布の変化により、容易にプロ

トン移動を引き起こすと期待される。 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ のもう一方の配位子は、アミド部位を介して水素結合を形成しており、その水素結合距離は 2.635 \AA であった。以後、Amide-N を介した水素結合を HB-Amide と表記する。HB-Amide は一般的な $\text{O} \cdots \text{N}$ 型の水素結合の中では比較的短い水素結合と呼べるが、HB-Py やプロトン変位を示す有機物と比べると長く、温度変化に伴うプロトン位置の変化は起こらないものと予想される。その一方で、HB-Amide 中のプロトンの位置は、SCO に伴い大きく変化すると期待される。一般的に Aroylhydrazone 配位子は、Amide-N のプロトン化-脱プロトン化に伴いアミド部位の N-C、C-O を介した図 3-9 の様な互変異性を示す事が知られている⁴⁸。

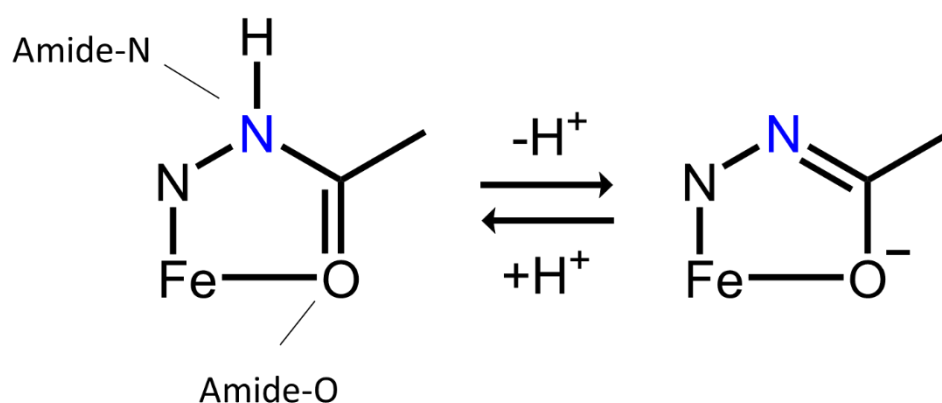


図 3-9 Aroylhydrazone 配位子で見られる、プロトン化-脱プロトン化に伴う互変異性

つまり、Amide-N のプロトン化-脱プロトン化は、 $\text{Fe}(\text{II})$ イオンと配位している Amide-O の電子状態を大きく変化させる。またこの互変異性の機構は、プロトンの直接的な脱着だけでなく、Amide-N を介した水素結合の形成、消失や、水素結合中のプロトンの位置の変化に対しても適応することが出来る。実際に、HB-Amid を形成している側の Fe-O 距離は、HB-Py を形成している側の Fe-O と比べ、明らかに長くなっている。これは、HB-Amide の形成に伴う、Amide-O の電子密度の減少に伴い、Amide-O から $\text{Fe}(\text{II})$ イオンへの電子供与が減少したことを意味している(図 3-10)。また逆の観点から、Fe-O 間の距離に大きな変化を伴う SCO 挙動は、Amide-N を介して形成されている水素結合の距離、もしくはプロトンの位置に大きな変化を及ぼすと期待できる。故に、HB-Amide は SCO によって距離、プロトンの位置を大きく変化させると期待される。

次に、形成されている水素結合中の水素原子の定性的な位置を調べた。水素結合中のプ

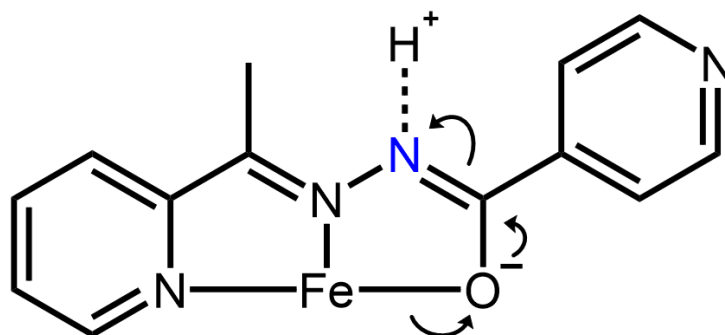


図 3-10 Amide-N を介する水素結合の形成に伴う電子の移動の様子

ロトンがプロトンドナー/アクセプター側のどちらに存在しているかはドナー、アクセプターの pK_a の大小関係に依存しており、ドナー側の pK_a がアクセプター側に比べて大きければ、水素原子は定性的にドナー側に存在し、逆であればアクセプター側に存在している。ここで、ドナーもしくはアクセプターの pK_a の値が外的要因によって変化するケースにおいて、それに伴う水素結合距離の変化を議論する際に、 pK_a が変化する前のプロトンの位置が重要となる。水素結合距離は、プロトンドナー、アクセプター部位の pK_a の値の差が小さいほど、短くなることが知られている¹⁶。このためプロトンがプロトンアクセプター側にある場合とドナー側にある場合とで、プロトンアクセプターもしくはドナーのどちらかの pK_a が変化した際の水素結合距離の変化の方向が正反対となる。例えば、 pK_a の大小関係がドナー>アクセプターの場合、水素原子はドナー側に存在しており、アクセプター側の pK_a の増大に伴い、ドナーとアクセプター間の pK_a の差が小さくなることから、水素結合距離は短くなる。一方、大小関係が逆の場合、アクセプター側の pK_a の増大はドナーとの間の差を大きくすることから、水素結合距離は伸びてしまう。そのため、以降の SCO に伴う水素結合距離やプロトンの位置の変化を議論するに辺り、プロトンの定性的な位置(ドナー/アクセプターの pK_a の大小関係)を判断しておく必要がある。水素結合中のプロトンの位置は、水素結合の形成に関与している部位の結合長、結合角のプロトン着脱に伴う変化を参考に判断される。**1-F** の場合、水素結合の形成にはカルボキシル基、ピリジン環、アミド部位が関与しており、それぞれの部位はプロトンの脱着に伴い図 3-11 の様な結合長、結合角の変化を示す⁵³⁻⁵⁵。**1-F** の対応する部位の結合長、結合角は表 3-2 にまとめた。C34-O5 は HB-Amide の形成に

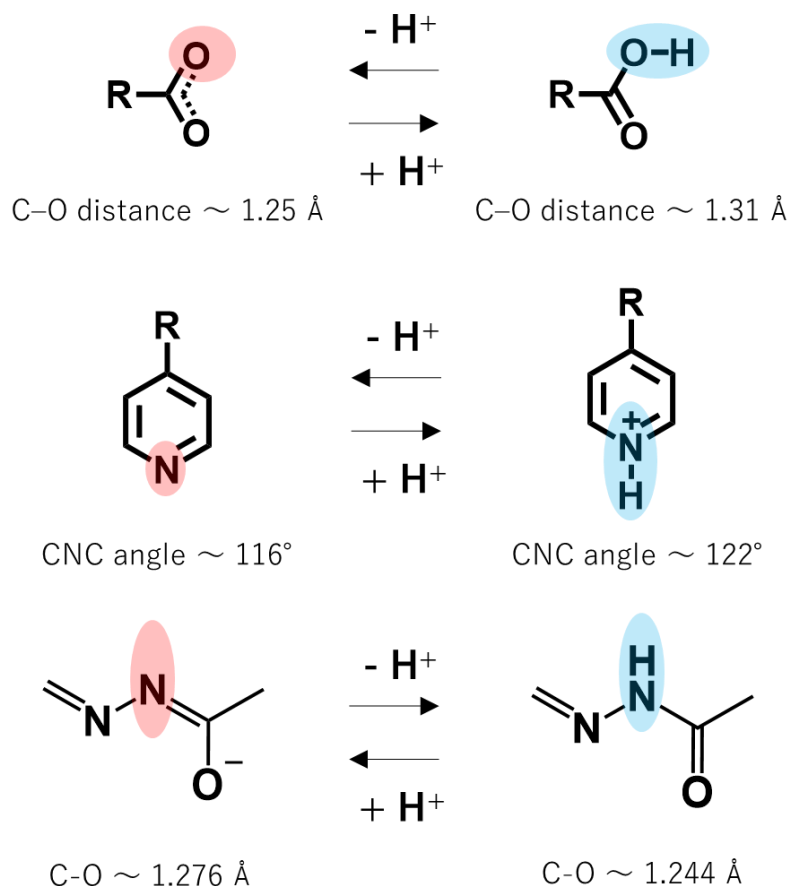


図 3-11 各部位のプロトン化—脱プロトン化に伴う結合長、結合角の変化

関わっているカルボキシル基の C-O であり、この距離は水素原子がカルボン酸側に位置していることを意味している。また、アミド部位の結合長 C8-N3 および C8-O2 は Amide-N がプロトン化されていない状態での結合長と一致している。このことから、HB-Amide 中の水素原子は明確にカルボン酸側に存在していることが分かる。また、差フーリエから決定した HB-Amide 中の水素原子位置も、N7-H24 = 1.77(8) Å、O5-H24 = 0.87(8) Å であることから、カルボン酸側に存在していることを強く支持している。一方、HB-Py に関与している末端ピリジン環の CNC 結合角およびカルボン酸の C-O 結合距離は、プロトン化、脱プロトン化した状態の平均の値に近く、また差フーリエから決定された水素原子も、ややカルボン酸側寄りの中央付近に位置しており、予測が困難となっている。そこで、第二章と同様に IR スペクトルからプロトン位置を推定した (図 3-12)。N···O 型の短い水素結合を形成している化合物では、プロトンが O 側にある場合には 1950 cm⁻¹ に O-H 伸縮振動に由来する幅広なピークが観測され、プロトンが N 側に存

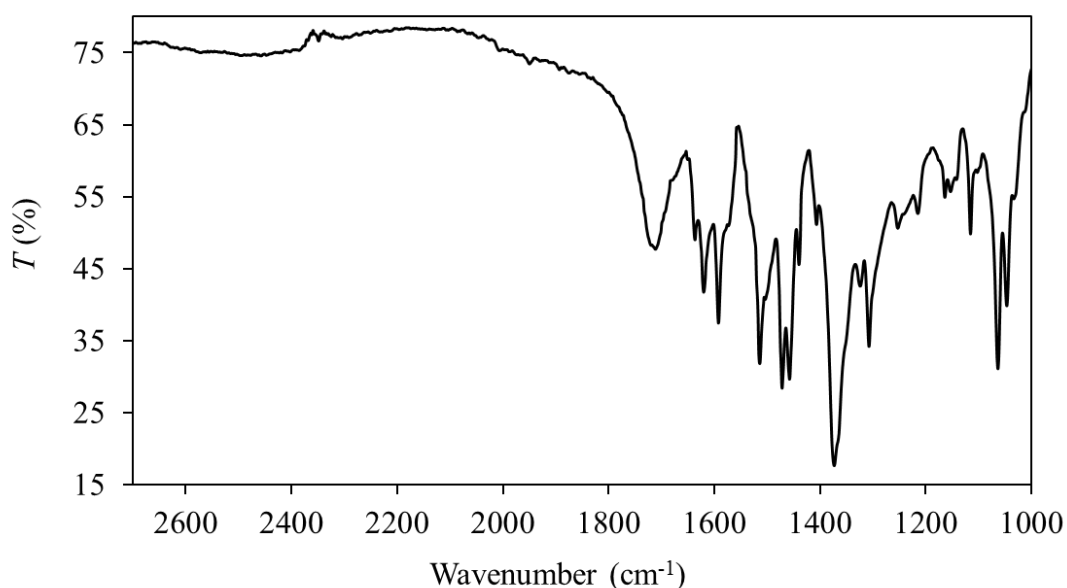


図 3-12 1-F の IR スペクトル

在する場合には、 2150 cm^{-1} を中心に N-H 伸縮振動に由来する幅広なピークが観測される(図 3-13)^{2, 56, 50}。

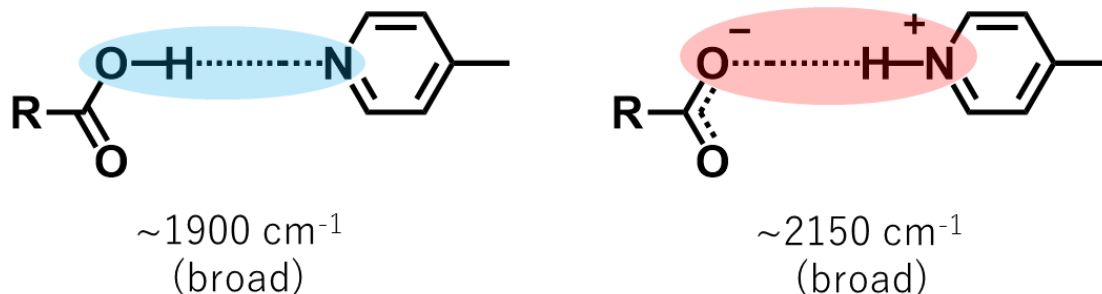


図 3-13 IR スペクトルにおける N···O 型の短距離水素結合中でのプロトン位置と振動数との関係

1-F の IR スペクトルでは、 1950 cm^{-1} を中心にショルダーが観測された。以上を踏まえ、1-F 中の水素結合中の水素原子はいずれもカルボン酸側にある。このことから、1-F は中性錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と中性の H_2FPh から成る共晶(Cocrystal)であると認識できる。よって、錯体のプロトンアクセプター部位である Amide-N、Py-N の pKa の増大、減少は、水素結合距離の縮小、伸長に寄与すると考えられる。

続いて、実際に観測された SCO に伴う水素結合の距離、水素原子位置の変化と、それ

に伴うスピン状態の安定性について議論する。中間相における水素結合ネットワーク中の分子配列と、HS、LS の配置を図 3-14(a)、3-14(b)に示す。

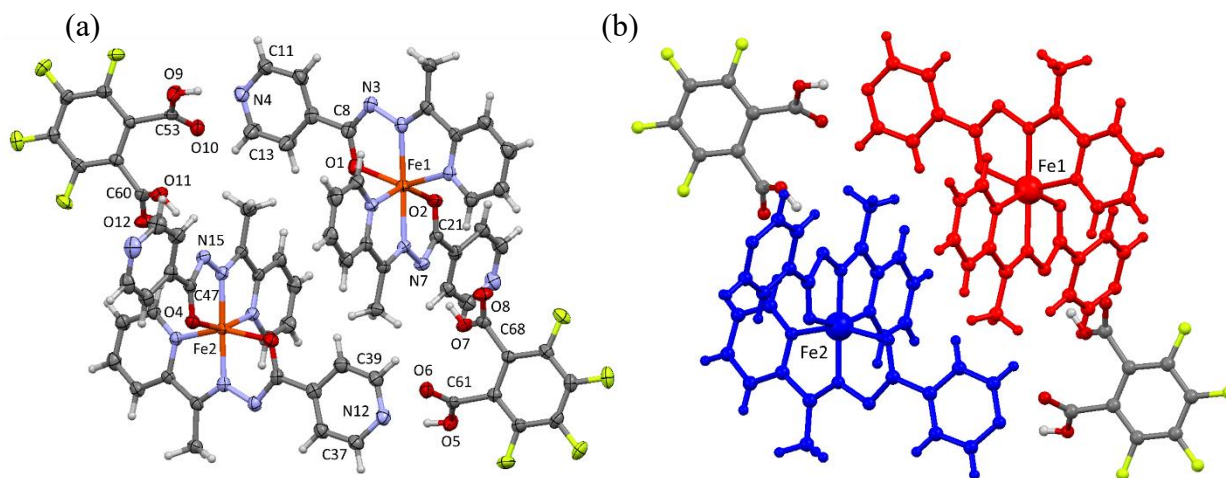


図 3-14 (a)中間相における水素結合ネットワーク。(b)水素結合ネットワーク中の HS 錯体(赤色)と LS 錯体(青色)

中間相では四角形の水素結合ネットワークを形成する二つの錯体のうち、一方が HS 状態(赤色)、他方が LS 状態(青色)となっていることを示した。HS 錯体、LS 錯体のプロトンアクセプター部位周りの結合長、結合角、またそれぞれの錯体が形成している水素結合の距離を表 3-2 にまとめた。まず、低温相での LS 錯体が、中間相で HS 錯体となった際の水素結合距離の変化について議論する。HS 錯体が形成している HB-Amide の距離は 2.597(4) Å であり、これは低温相において LS 錯体が形成していた HB-Amide (2.641(3) Å)と比べ、非常に短くなっている。一般に、水素結合距離はプロトンドナー/アクセプター部位の pKa の差が小さくなるほど短くなるということが知られており、また **1-F** の HB-Amide では水素原子はカルボン酸側に存在しているという点から、LS→HS へのスピン転移に伴う水素結合距離の縮小は、プロトンアクセプター部位である Amide-N の pKa の増大に由来すると考えられる。ここで、SCO と Amide-N の pKa の増大の関係について考える。LS から HS へのスピン転移に伴い、d 軌道の t_{2g} 軌道の 2 つの電子が、反結合性軌道の e_g 軌道に入るため、Fe(II)イオン周りの結合長は一様に伸長する。これは配位子から Fe(II)イオンへの電子供与の低下を意味している。特に、Fe-O 距離の伸長に伴う O から Fe への電子供与の減少は、図 3-9 の互変異性のメカニズムを

介して Amide-N 部位の電子密度を増大(pKa を増大)させると期待される(図 3-15)。

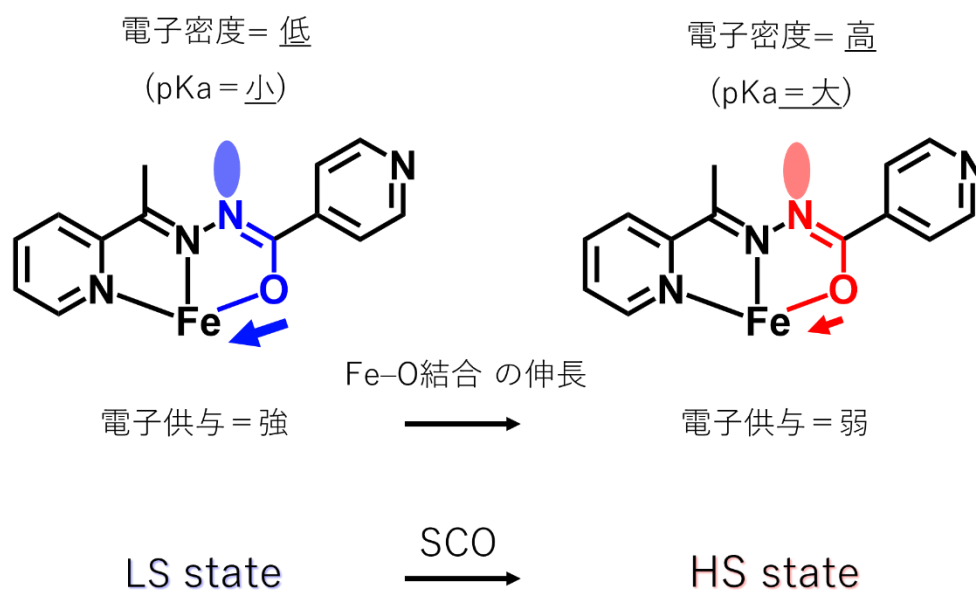


図 3-15 (a)スピン状態の変化に伴う Fe-O 結合長と、Amide-N の電子密度、pKa の関係

つまり、HS 錯体の Amide-N の pKa は、LS 錯体に比べて増大すると考えられる。この pKa の増大により、LS→HS への SCO に伴う HB-Amide の距離の減少が引き起こされたと考えられる。また HB-Amide の短縮、Amide-N の pKa の増大は、HB-Amide 中のプロトンの Amide-N 側への接近を意味している。低温相の LS 錯体の C21-N7、C21-O2 と比べ、中間相の HS 錯体のそれらの距離が増大、減少しているのはプロトンの Amide-N への接近に由来すると考えられる。このことから、Aroylhydrazone 配位子を有する SCO 錯体は、Amide-N 部位を介した水素結合中のプロトン、LS→HS への SCO では Amide-N 方向に、HS→LS では逆方向に移動させる事が可能な、トリガー分子として働くことが期待される。プロトンの HS 錯体への接近は、HS 錯体によって形成されている HB-Py においても観測されている。低温相の LS 錯体が形成していた HB-Py の長さとは比べ、中間相の HB-Py はわずかに短くなっている。しかしながら、末端ピリジン環の CNC 結合角である C11-N4-C13 の大きさは、低温相との間で大きな違いが見られなかった。HB-Py の温度変化に伴う水素結合距離や末端ピリジン環の CNC 結合角の変化を議論するに辺り、SCO やその他の構造変化を示さない Ni 錯体 [Ni(L)₂](H₂FPh) を合成し、温度変化のみの寄与の参考とした(表 3-3)。

表 3-3 Ni 錯体における結合長、結合角、水素結合距離

1-FPh	123 K	300 K
Bond lengths in amide group (Å)		
C8-N3	1.335(2)	1.333(3)
C8-O1	1.270(3)	1.270(3)
C21-N7	1.353(3)	1.354(3)
C21-O2	1.252(2)	1.251(3)
Bond lengths in carboxyl group (Å)		
C27-O3	1.294(2)	1.292(3)
C27-O4	1.213(2)	1.206(3)
C34-O5	1.296(2)	1.283(2)
C34-O6	1.222(2)	1.218(2)
Bond angles in terminal Py group (°)		
C13-N4-C11	119.2(2)	118.2(2)
C24-N8-C26	117.5(2)	116.8(2)
Hydrogen bond geometries (Å, °)		
N4-O3	2.528(2)	2.554(3)
N8-O5	2.596(2)	2.630(3)
O3-H25	1.29(4)	1.25(5)
N4-H25	1.26(3)	1.31(5)
O5-H26	1.21(4)	1.27(4)
N8-H26	1.39(4)	1.36(4)

[Ni(L)₂](H₂FPh)の結晶構造中での原子のラベルは 1-F の 90 K での分子構造(図 3-5)のラベルを引用した。[Ni(L)₂](H₂FPh)の結晶構造を 123 K、300 K でそれぞれ調べたところ、HB-Py は温度変化に伴い伸長し、CNC 結合角は縮小することが確認された。このことから、HS 錯体によって形成されている HB-Py の距離の減少は、SCO による寄与であると考えられる。HB-Py の距離の減少は HB-Py 中のプロトンの末端ピリジン環の N への接近を意味しており、CNC 結合角が低温相、中間相の間で大きく変化していないのは、プロトンの受け取りによる CNC 角の増大と、温度上昇による減少の寄与が相殺されているためであると考えられる。全体として、低温相の LS 状態から中間相への HS 状態への転移に伴い、HB-Amide、HB-Py 中のどちらのプロトンも錯体側に接近していることが分かった。

一方、低温相の LS 錯体と中間相の LS 錯体との間での水素結合距離の変化を調べたところ、HS 錯体のケースとは真逆の結果が得られた。中間相の LS 錯体が形成している HB-Py は低温相の LS のものくらべて伸長しており、また末端ピリジン部位の CNC 結合角(C37-N12-C39 = 118.5(2)°)は、低温相の LS 錯体の結合角(C13-N4-C11 = 119.9(2)°)と比べて小さくなっている。これは、HB-Py 中の水素原子が、LS 錯体の末端ピリジン

環の N から離れる方向に移動していることを示している。しかしながら、中間相での LS 錯体は、低温相でのスピン状態から変わっていない。中間相の LS 錯体の HB-Py の伸長は、二つの寄与の足し合わせであると考えられる。一つは温度変化の寄与であり、 $[\text{Ni}(\text{L})_2](\text{H}_2\text{FPh})$ において、温度上昇に伴い、HB-Py の伸長、C-N-C 結合角の収縮が確認されている。二つ目は、中間相の HS 錯体が形成している HB-Amide 中のプロトンの Amide-N 方向への接近に伴って起こる、 H_2FPh のカルボキシル基の pKa の増大の寄与である。一般にジカルボン酸では、一方のカルボキシル基のプロトンの脱離は、他方のカルボキシル基の pKa は増大に寄与する。中間相の LS 錯体と HB-Py を形成している H_2FPh は、同時に中間相の HS 錯体と HB-Amide を形成しており、HB-Amide 中のプロトンの HS 錯体側への移動は、LS と HB-Py を形成しているカルボキシル基の pKa を増大させる。カルボキシル基側の pKa の増大は、LS 錯体の末端ピリジン環の N から水素原子を遠ざける方向に、また水素結合距離を伸長させる方向に働く。よって LS 錯体の HB-Py の伸長は、HS 錯体の、HS 錯体方向へ水素結合中のプロトンを引き寄せる寄与により、 H_2FPh の pKa を増大させたことで、引き起こされたと考えられる。

同様の変化が、LS 錯体の HB-Amide でも観測された。中間相の LS 錯体が形成している HB-Amide の距離は 2.669(4) Å であり、低温相の LS 錯体の HB-Amide (2.641(3) Å) と比べ、明らかに伸びている。またこの HB-Amide の距離の増大は、HB-Amide 中のプロトンが錯体から離れる方向に移動していることを意味している。LS 錯体の HB-Amide の伸長も HB-Py と同様に、HS 錯体のプロトンを引き寄せる寄与が H_2FPh の pKa を増大させることにより、LS 錯体の HB-Amide 中のプロトンを H_2FPh 側に引き寄せることで、引き起こされていると考えられる。

全体として、中間相への転移に伴い、水素結合中のプロトンは HS 錯体側に接近し、LS 錯体側から離れていっていることが分かった図(3-16)。

ここで、水素結合中の水素原子の移動方向と、スピン状態の安定性との関係について考察する。プロトンドナー部位を有する SCO 錯体において、プロトンの脱離に伴い、配位子場が強くなっていくことが報告されている²⁶。本化合物中においても、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ 錯体へのプロトンの接近に伴い配位子場は弱くなり、またプロトンが離れることで配位子場は強くなると考えられる。特に、HB-Amide 中のプロトンの移動に伴う配位子場の変化

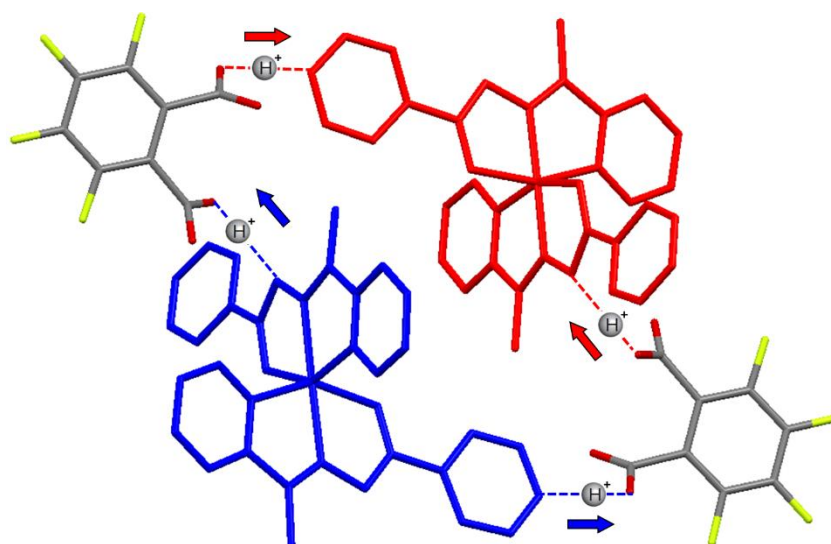


図 3-16 低温相から中間相への転移に伴うプロトン移動の方向

は、Fe-O 結合距離の伸長、収縮を介して起こる。実際に、中間相 LS 錯体と低温相の LS 錯体との間で Fe(II)イオン周りの結合長を比較すると、Fe-N 結合長と、HB-Py を形成している配位子の Fe-O はいずれも低温相から中間相への相転移に伴って伸長しているのに対し、HB-Amide を形成している配位子側の Fe-O 結合長にのみ、変化が見られなていない。これは中間相の LS 錯体の HB-Amide 中のプロトンが Amide-N から離れることにより、Fe-O 距離が縮小していることを示している。図 3-17 に、水素結合中のプロトンの移動方向と、配位子場 Fe-O 結合距離、配位子場強度の変化の関係を示す。

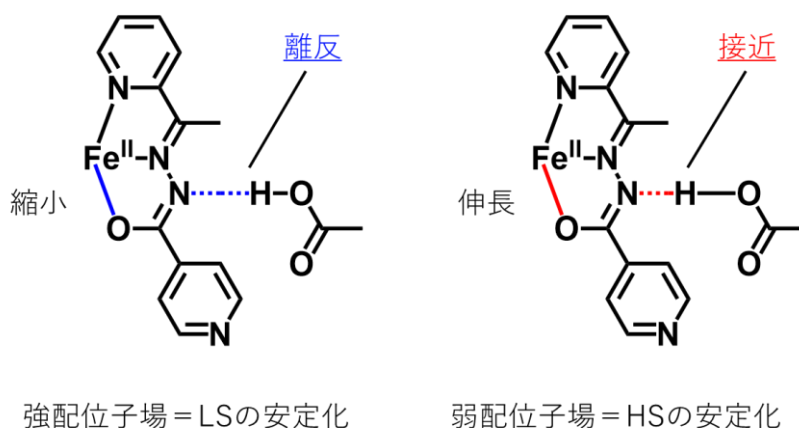


図 3-17 Amide-N へのプロトンの接近、離反に伴う Fe-O 結合長と配位子場の変化

1-F の低温相から中間相への相転移の際のプロトンの移動方向を、配位子場強度の変化の観点からみると、LS 錯体からプロトンが離れていく挙動は LS 状態の安定化に寄与

し、プロトンの HS 錯体への接近は HS 状態の安定化に寄与している。即ち、低温相での二つの LS 錯体のうちの 하나가 HS になることは、残りの LS 錯体の LS 状態の安定化を引き起こす。このことから、HS 状態へのスピン転移が引き起こす HS 錯体側へのプロトンの引き寄せが、水素結合ネットワークを経由して LS 錯体周りの水素結合の環境を変えることで LS 錯体の LS 状態が安定化され、**1-F** の中間相が発現されたと考えられる。以上の議論をまとめると、低温相から昇温した際に現れる中間相は以下の様な経路で形成されていると考えられる。①二つの LS 錯体のうちの 하나가 HS 錯体になる。② HS 錯体になることで配位子から Fe(II)イオンへの電子供与が減少し、同時に配位子の電子密度(pKa)が増大する。③HS 錯体の pKa の増大に伴い、HS 錯体周りの水素結合中のプロトンが、錯体側に引き寄せられる。④HS 錯体のプロトンの引き寄せにより H₂FPh の pKa を増大させることで、LS 錯体周りの水素結合中のプロトンが LS 錯体から遠ざかる。⑤LS 錯体周りの水素結合中のプロトンが LS 錯体から離れることで LS 錯体の LS 状態が安定化する。このメカニズムにより、磁化率測定において確認された 123 K から 146 K までの昇温過程の中で、中間相として LS 錯体は HS 錯体にスピン転移せずに維持されていると考えられる。

この様な一方の分子(制御分子)の電子状態の変化が、ネットワークを経由することで他方の分子(被制御分子)の電子状態を変化させる挙動として、二核錯体の酸化還元挙動が一般的に知られている(図 3-18)⁵⁷。

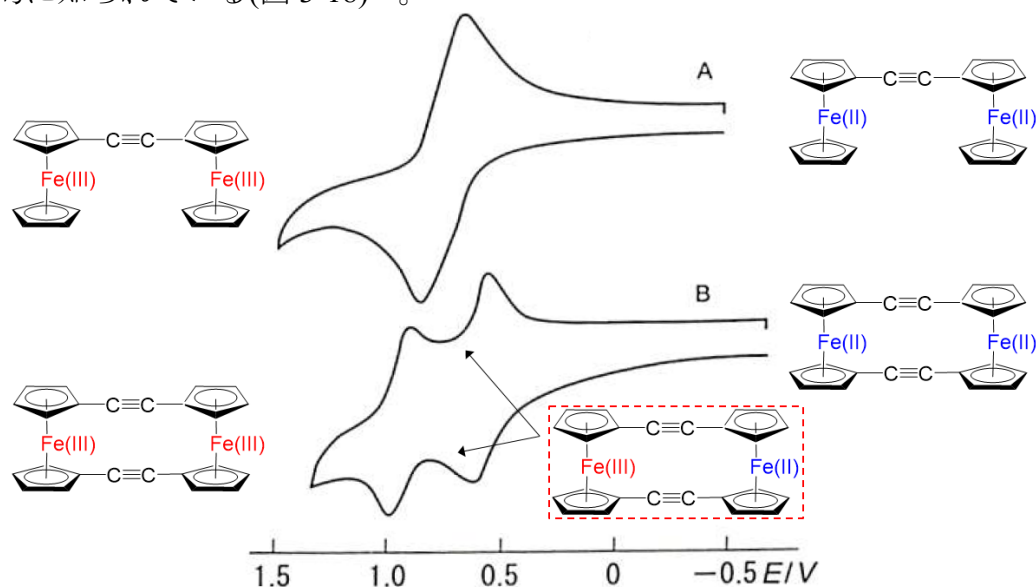


図 3-18 二核錯体の金属間の電子的な相互作用に由来する、酸化還元に伴う混合原子価状態の発現の例 (図は Ref. 57 から参照、改変)

例として、二つの鉄二価フェロセン分子がアセチレン基で架橋された化合物 A、B を示す。A では二つのフェロセン分子が一つのアセチレン基で架橋されており、B では二つのアセチレン基が架橋している。このため、A に比べ、B は一方のフェロセンの酸化に伴う電子状態の変化が、他方のフェロセンの電子状態に強く影響を及ぼす。実際に A、B のサイクリックボルタンメトリー測定の結果を見ると、A は Fe(II)—Fe(II) の酸化状態から、一段階の二電子酸化で Fe(III)—Fe(III) となっており、これはフェロセン分子が互いに影響を及ぼし合っていない、独立な状態での挙動に近い。一方、B の分子では、一方のフェロセンが酸化されることにより、分子内電子移動が引き起こされ、他方のフェロセン周りの電子状態が変化し、二価から三価になり難くなることで、Fe(II)—Fe(III) の混合原子価状態が現れる。最終的に、残りの Fe(II) が Fe(III) に酸化されることで、Fe(III)—Fe(III) の状態が形成される。また逆の還元過程においても、同様に Fe(II)—Fe(III) の混合原子価状態が形成されている。この挙動では、一方のフェロセン分子が酸化、還元される際の電子状態の変化が、分子内電子移動によって他方のフェロセン分子の酸化還元電位を変化させており、その結果が Fe(II)—Fe(III) の混合原子価状態として現れていることが分かる。本研究の SCO 誘起プロトン移動の系では、フェロセン分子の系における分子内電子移動による伝搬の機構に代わり、一方の SCO 錯体の SCO の影響が、分子間プロトン移動を経由して他方の SCO 錯体の電子状態を変化させることで、他方の SCO 錯体の配位子場を変化させ、磁氣的挙動やスピン状態の安定性を制御している。

続いて、高温相から中間相への転移の場合の水素結合距離、プロトンの位置の変化とスピン状態の変化との関連について議論する。高温相中では低温相と同様に、四角形の水素結合ネットワークを形成している二つの錯体もしくは二つの H₂FPh は、結晶学的に同一の分子であると解析されている。高温相での結合長、結合角、水素結合距離の数値を表 3-2 にまとめた。高温相から中間相への相転移に伴い、二つの HS 錯体のうちの一方は LS 錯体となる。中間相の LS 錯体周りの HB-Amide は高温相の HS 錯体周りの水素結合距離と比べ、著しく長い。これは HS 錯体が LS 錯体となることで、プロトンが LS 錯体の Amide-N から離れていくことを示している。一方で、HB-Py の距離は HS 錯体が LS 錯体に変化する際にほとんど変化していない。これは、HS 錯体が LS 錯体となる際に、HB-Py 中のプロトンが末端ピリジン環から遠ざかることで HB-Py が伸びる寄与と、

200 K から 135 K に冷却した際の HB-Py の収縮の寄与が相殺されているためと考えられる。また、中間相の HS 錯体と高温相の HS 錯体を比較すると、HB-Amide、HB-Py ともに中間相の HS の方が短くなっている。これは、高温相から中間相への相転移に伴い、中間相の HS 錯体側にプロトンが移動していることを示している。これらの挙動をまとめると、高温相から中間相への相転移に伴い、HS 錯体周りの水素結合中のプロトンは HS 錯体側に移動し、逆に LS 錯体からは離れており、低温相から中間相への転移で確認された変化の方向と同じである。プロトンの移動の方向は低温相から中間相、高温相から中間相への相転移のどちらも、綱引きのイメージによって容易に理解できる。低温相では引く力の弱い LS 錯体同士で形成されているが、中間相への相転移に伴い一方の錯体が引く力の強い HS 錯体となることで、HS 錯体側に水素原子が移動する。高温相は引く力の強い HS 錯体同士形成されているが、中間相への相転移に伴い一方の錯体がプロトンを引く力の弱い LS 錯体となることで、やはり HS 錯体側にプロトンが移動する (図 3-19)。

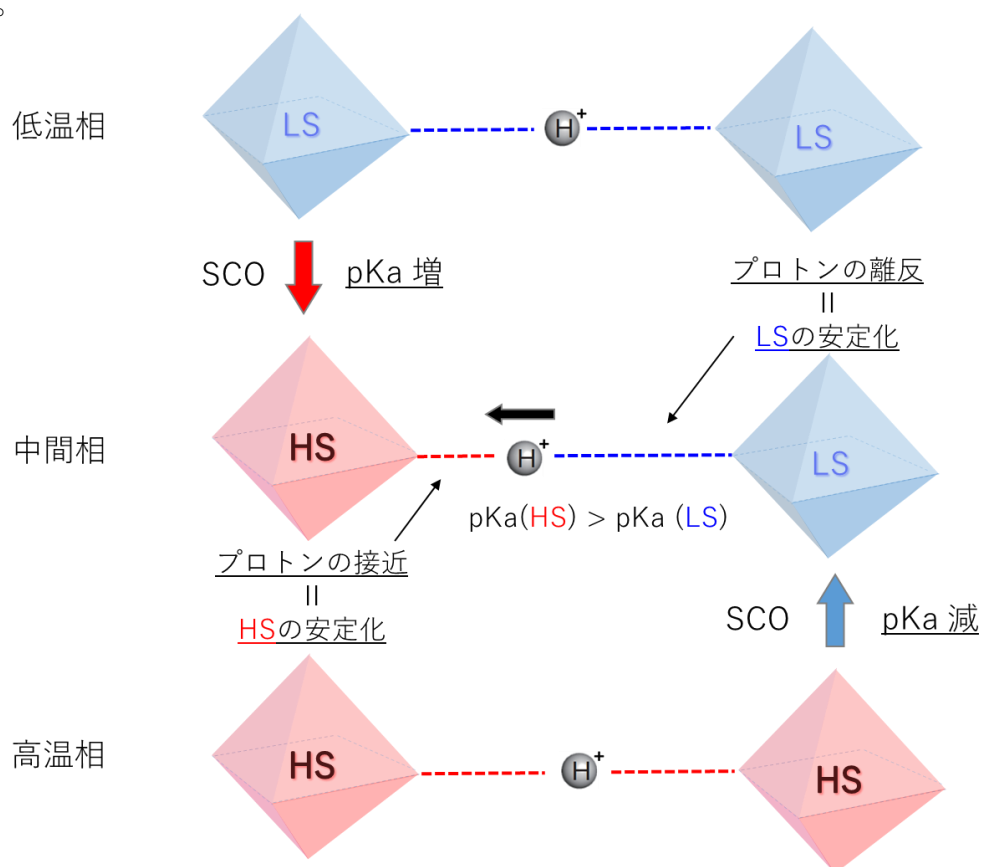


図 3-19 高温相、低温相から中間相へのスピン状態の変化に伴う pKa の変化とプロトン移動の方向、スピン状態の安定化の関係

スピン状態の安定化の観点から見ても、高温相から中間相への相転移は低温相から中間相への相転移と同様に、LS 錯体の LS 状態、HS 錯体の HS 状態が安定化されている。そのため中間相では、145 K から 126 K への冷却過程の中で、HS 錯体が LS 状態とならずに安定して存在している。以下に中間相への相転移の議論をまとめる。高温相から中間相、低温相から中間相への相転移はともに、二つの pKa の拮抗した分子から成る状態から、一方が大きく、他方が小さい pKa を持つ分子になるという観点から見ると同一の挙動である。pKa の異なる二つの分子の間では、pKa の大きい側の分子の方向にプロトンが移動する。この挙動を本研究では SCO 錯体同士で引き起こしたことにより、一方の錯体の HS 状態、他方の錯体の LS 状態が安定化され、中間相が安定相として現れた。最後に、高温相と低温相の間での HB-Amide の距離の違いについても触れる。低温相と高温相での HB-Amide の長さを比較すると、高温相の方が短くなっている。この挙動は先までの議論と同様に、LS から HS へのスピン転移に伴う pKa の増大、それに伴うプロトンの錯体側への移動を示している。実際に差フーリエから決定した HB-Amide 中のプロトンは、低温相から高温相への相転移に伴い、HS 錯体側に移動していることを示唆している。またアミド部位の C8-O2 の長さも、低温相から高温相への転移に伴って短くなっており、これは Amide-N へのプロトンの接近を反映している。一方、HB-Py 中のプロトンは低温相から高温相への相転移に伴って伸長しており、H₂FPh 側に移動していることを示している。これは Ni 類似体において確認された温度上昇に伴う HB-Py の伸長の寄与の他に、LS 状態から HS 状態への変化に伴う Amide-N と Py-N の電子密度の増大の幅の違いに由来すると考えられる。Amide-N は金属中心に近く、また Fe-O 間距離の伸長に伴って図 3-15 の機構を介して電子密度が大きく増大すると考えられる。一方、Py-N は金属中心から離れているため、pKa の増大は Amide-N での増大と比べて、小さいと予想される。低温相から高温相への転移に伴い、pKa の増大の著しい Amide-N にプロトンが接近し、その影響で HB-Py を形成している H₂FPh のカルボキシル基の pKa は増大する。このカルボキシル基の pKa の増大と比べ、Py-N の pKa の増大が小さいために、HB-Py 中のプロトンは H₂FPh 側に移動したと予想される(図 3-20)。

以上の結果から、Aloylhydrazone 配位子を有する SCO 錯体は、Amide-N を介する水素結合を形成させることにより、水素結合中のプロトンの位置を SCO によって大きく変化

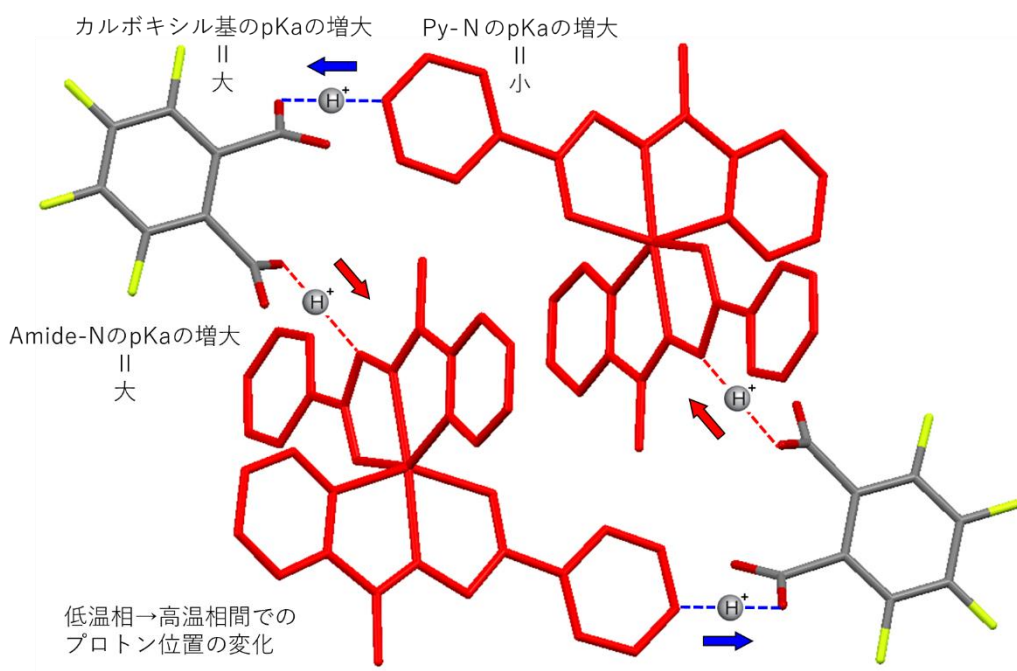


図 3-20 低温相から高温相へのスピン転移に伴うプロトン移動の方向

させることが可能なトリガー分子として応用出来ることが示された。さらに、プロトン移動の発現が期待される水素結合ネットワークを SCO 錯体によって構築することにより、一方の錯体の SCO が引き起こすプロトン移動によって他方の SCO 錯体のスピン状態の安定性に影響を与えることで、スピン状態の多重安定性が発現されることが確認できた。

3.3.4 温度変化 IR スペクトル

水素結合を形成するプロトンドナー/アクセプター部位の多くは、プロトン化-脱プロトン化により、ピーク強度の変化や大きなシフトを示す。結晶構造の議論において、**1-F** では SCO に伴い、特に HB-Amide が大きく変化することが示された。そこで、温度変化 IR スペクトル測定を行い、結晶構造解析によって明らかとなった SCO に伴う HB-Amide 中の水素原子位置の変化を IR スペクトルの面から議論した。温度変化 IR スペクトルでは全体として、3つの波数領域において、温度上昇に伴う顕著な変化が観測された。3つの波数域の拡大図をそれぞれ図 3-21(a)、(b)、(c)に示す。一つ目の波数域、 $1200 \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ は H_2FPh のカルボキシル基の C-O 伸縮振動に対応するピークが現れる^{2,55}。二つ目の波数域、 $1300 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ では、アミド部位の C-N 伸縮振動に由来するピーク

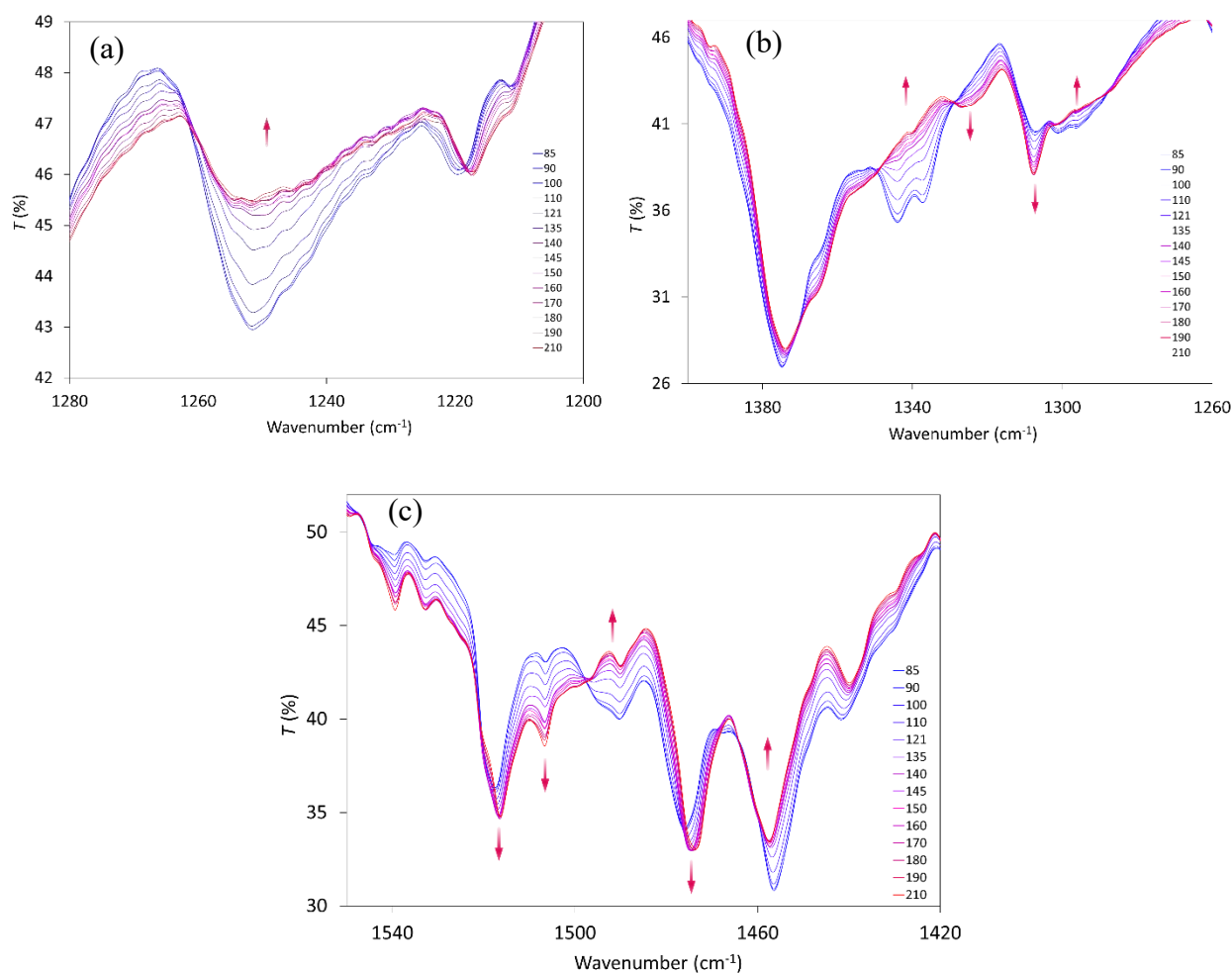


図 3-21 温度変化 IR スペクトルにおける、(a)カルボン酸 C-O 伸縮振動の領域での変化。(b)アミド部位の N-C 伸縮振動の領域での変化。(c)アミド部位の C-O 伸縮振動の領域での変化。

位と関わっていることから、これらの領域での IR スペクトルの変化は、結晶構造解析で議論した SCO に伴う HB-Amide 中の水素原子位置の変化に由来する可能性が高い。しかしながら、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ の中には HB-Amide の形成に関与している配位子と、関与していない配位子があり、またカルボキシルの C-O 伸縮に関しても、HB-Amide を形成しているものと HB-Py を形成しているものの 2 種類が存在している。そのため、これらに由来するピークの帰属を過去の文献の値を参考に行うのは大変困難である。そこで我々は DFT 計算を行い、それぞれの相における水素結合ネットワークを再現することで、温度変化 IR スペクトルの帰属を行った。

3.3.5 DFT 計算

1-F 中では、高温相または低温相から中間層への転移に伴い、水素結合ネットワーク中のプロトンが HS 錯体に接近し、LS 錯体から離れることが、SCO に伴う HB-Amide、HB-Py の長さの変化から確かめられた。この挙動は、LS→HS の変化に伴う、配位子上のプロトンアクセプター部位の電子密度の増大 (pKa の増大)、もしくは逆の変化に伴う電子密度の減少 (pKa の減少) に起因していると考えている。水素結合ネットワーク中の二つの錯体のスピン状態が LS-LS、HS-LS、HS-HS と変化するに伴い、水素結合中のプロトンが、結晶構造解析の結果と同様の方向に移動するのか、またスピン状態の変化に伴い、配位子上の電子密度が、想定している増大、減少を示すのかを調べるために、低温相、中間相、高温相の水素結合ネットワークの DFT 計算を行った。計算によって得られた水素結合ネットワークの構造を示す。それぞれの計算結果との間で、ネットワーク構造の形状を比較すると、LS-LS は結晶構造と同様であるのに対し、HS-HS では二つの錯体が四角型水素結合ネットワークの中心方向に傾いていることが分かる (図 3-22 (a)、(b))。

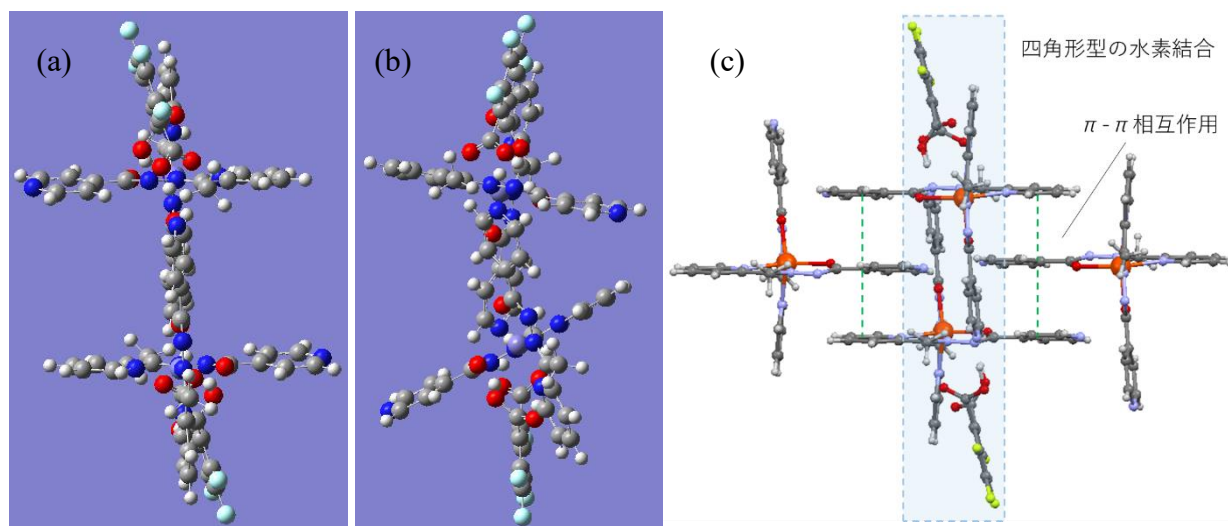


図 3-22 (a)LS-LS の水素結合ネットワークの外観 (b)HS-HS の水素結合ネットワークの外観 (c)結晶中の水素結合ネットワークと、隣接錯体との $\pi-\pi$ 相互作用

結晶構造中では、HB-Amide を形成している配位子と、隣接する水素結合ネットワーク中の錯体の HB-Amide を形成している配位子が $\pi-\pi$ 相互作用形成しており、そのため四

角型水素結合ネットワーク中の HB-Amide を形成している配位子は中心側に倒れ込むことが出来ない(図 3-22(c))。計算では、真空中に置かれた一つの水素結合ネットワークのみ考慮しているため、結晶との構造の違いが現れている。このため、HS-HS での水素結合ネットワーク中の二種類の錯体は異なる環境にあり、そのため結晶構造中で確認された、SCO に伴う微小な変化を再現することは困難であった。しかしながら、SCO によって著しく水素結合距離が変化した HB-Amide 中のプロトンの移動は確認することが出来たので、ここで議論する。LS-LS、LS-HS、HS-HS での HB-Amide の距離、水素原子の位置を表 3-4 にまとめた。

表 3-4 LS-LS と LS-HS、HS-HS と LS-HS との間での HB-Amide の距離、HB-Amide 中のプロトンの位置の変化(赤矢印は増大、青矢印は減少)。

LS-LS		LS-HS					HS-HS		
		LS-HSのHS錯体との比較			LS-HSのLS錯体との比較				
	LS	LS-LS ↓ LS-HS	HS	HS-HS ↓ LS-HS	LS-LS ↓ LS-HS	LS	HS-HS ↓ LS-HS	HS1	HS2
N··O	2.6950	→	2.6545	←	→	2.7066	←	2.6769	2.69009
O-H	1.0246	→	1.0316	←	→	1.0227	←	1.0300	1.02866
N-H	1.6717	→	1.6250	←	→	1.6854	←	1.6418	1.64577

LS-LS から LS-HS へのスピン状態の変化に伴い、HS 錯体が形成している HB-Amide の距離は短くなっており、実際にプロトンも、HS 錯体の Amide-N 方向に移動していることが分かる。また LS 錯体は HS 錯体と異なり、HB-Amide は伸長しており、プロトンも LS 錯体の Amide-N から離れる方向に移動している。HS-HS から LS-HS へのスピン状態の変化も同様に、HS 錯体の形成している HB-Amide は短くなると同時にプロトンは HS 錯体の Amide-N に接近しており、また LS 錯体の形成している HB-Amide は伸長し、プロトンは LS 錯体から離れていく挙動が確認された。以上のことから、結晶構造解析で確認された相転移に伴うプロトン移動は、水素結合ネットワークを構築している錯体のスピン状態の変化によって、引き起こされていることが示された。

温度変化 IR スペクトルによって観測された Amide-0 の伸縮振動の波数域でのスペクト

ルの変化と、SCOに伴う HB-Amide 中のプロトンの移動との関係も、計算による振動解析の結果から明らかにすることが出来た。[Fe(L)₂]には二つの L が配位しており、一方は HB-Py、他方は HB-Amide を形成している。LS-LS のスピン状態における、それぞれの配位子のアミド部位の C-O 伸縮振動に由来するピークの波数は、HB-Py を形成している配位子では 1489 cm⁻¹、HB-Amide を形成している配位子では 1496 cm⁻¹に現れた(表 3-5)。HB-Amide を形成している側の配位子の波数が HB-Py を形成している側の配位子と比べて大きいのは、Amide-N を介して水素結合を形成しているため、図 3-9 の互変異性の寄与により、C-O 結合に二重結合性が加わっているためである。スピン状態が LS-HS となることにより、HS 錯体の Amide-N にプロトンが接近することから、HB-Amide を形成している配位子の C-O 伸縮振動に由来するピークは、LS 状態と比べてより高波数側にシフトすると予想される。実際に、LS-HS の HS 錯体中の HB-Amide を形成している配位子の C-O 伸縮振動のピークは 1502 cm⁻¹、HB-Py を形成している側の配位子では 1478 cm⁻¹に現れた。また、HS-HS の二つの HS 錯体でも HB-Amide を形成している配位子では 1502 cm⁻¹、1509 cm⁻¹であり、HB-Py を形成している配位子では 1483 cm⁻¹、1478 cm⁻¹であった。

表 3-5 HB-Py、HB-Amide を形成している配位子中のアミド部位の C-O 伸縮振動の振動数

	低温相		中間相		高温相	
	LS	HS	LS	HS	HS	HS
アミド部位 C-O伸縮 (計算)						
L(HB-Py)	1489 cm ⁻¹	1481 cm ⁻¹	1491 cm ⁻¹	1483 cm ⁻¹	1478 cm ⁻¹	
L(HB-Amide)	1496 cm ⁻¹	1502 cm ⁻¹	1496 cm ⁻¹	1502 cm ⁻¹	1509 cm ⁻¹	

この結果から、LS から HS へのスピン転移に伴うプロトンの接近により、HB-Py を形成している配位子の C-O 伸縮に由来するピークは高波数側にシフトし、HB-Py を形成している配位子の C-O 伸縮のピークは低波数側にシフトすることが分かる。温度変化 IR スペクトルでは、90 K から 200 K への加熱に伴い、1490 cm⁻¹のピーク強度が減少し、1506 cm⁻¹と 1473 cm⁻¹のピークの強度の増大が観測された。計算で得られた値に基づくと、1506 cm⁻¹のピークは、プロトンの接近により高波数側にシフトした HB-Amide を形成し

ている配位子の C-O 伸縮に帰属され、1473 cm^{-1} は HB-Py を形成している配位子の C-O 伸縮ピークに帰属される。以上の結果から、温度変化 IR スペクトルの変化からも、HS 錯体の Amide-N へのプロトンの接近を確かめることが出来た。最後に、スピン転移に伴うプロトン移動が、スピン状態の変化に伴う配位子上の電子密度の変化に起因していることを確かめるために、LS-LS、LS-HS、HS-HS における Fe^2 イオンと、 Fe^{2+} イオンに配位している部位の ATP charge (Atomic polar tensor charge) を調べた(表 3-6)。

表 3-6 LS-LS、LS-HS、HS-HS の計算結果における配位部位、Fe の APT charge

	低温相		中間相		高温相	
	LS	LS	HS	LS	HS	HS
Amide-O						
L(HB-Py)	-0.67959	-0.6796	-0.87184	-0.67895	-0.82891	-0.86043
L(HB-Amide)	-0.68993	-0.68993	-0.91024	-0.67049	-0.89034	--0.91569
N(配位 Py)						
L(HB-Py)	-0.05761	-0.05762	-0.24091	-0.06305	-0.25912	-0.2412
L(HB-Amide)	-0.038	-0.03801	-0.20555	-0.04514	-0.24899	-0.2064
N(azomethine)						
L(HB-Py)	0.580478	0.580525	0.150858	0.581428	0.22265	0.130119
L(HB-Amide)	0.481511	0.4815	0.080212	0.476013	0.059319	0.04621
Fe						
	-0.063838	-0.063829	1.068283	-0.046109	1.031547	1.088213

配位部位の ATP 電荷はいずれも LS から HS へのスピン状態の変化に伴って増大するのに対し、Fe の電子密度は減少する傾向が確認できた。これは、LS から HS へのスピン転移に伴って配位子から Fe^{2+} への電子供与が減少していることを反映しており、このことから LS から HS へのスピン転移に伴い、実際に配位子上の電子密度は増大していることが分かる。この傾向は、他の SCO 錯体の計算においても確認されている⁶⁰。この配位子上の電子密度の増大が、プロトンアクセプター部位の pKa の増大を引き起こしていると考えられる。

3.4 結論

SCO によってプロトン移動を示し、さらにプロトン移動が水素結合ネットワーク中の分子の物性に影響を与える様な系の構築を目的に、 $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{H}_2\text{FPh})$ (1-F)を合成した。1-F は 2 ステップの SCO を示し、中間相では高スピン錯体と低スピン錯体が 1:1 の割合で存在していることを磁性、メスバウアースペクトルから確認した。単結晶 X 線構造解析により、1-F 中の H_2FPh と $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ は四角型の水素結合ネットワークを形成しており、錯体の一方の配位子の Py-N が非常に短い水素結合である HB-Py を、また他方の配位子は SCO に伴い電子密度が大きく変化すると期待される Amide-N を介して HB-Amide を形成していることを確かめた。高温相、または低温相から中間相への SCO に伴い、HS 錯体が形成している HB-Amide、HB-Py 中のプロトンが HS 錯体に接近し、LS 錯体が形成している HB-Amide、HB-Py 中のプロトンが LS 錯体から離れていく挙動が確認された。この挙動が、中間相における HS 錯体の HS 状態、LS 錯体の LS 状態を安定化させることで、中間相が安定相として形成されていると考えられる。相転移に伴うプロトンの移動が、スピン状態の変化に伴う配位子上のプロトンアクセプターサイトである Py-N、Amide-N の電子密度の変化に由来することを確かめるために、DFT 計算を行った。それぞれの相での水素結合ネットワークと錯体のスピン状態を再現することにより、スピン状態の変化に伴い配位子の電子密度が変化し、それによって HB-Amide 中のプロトン移動が引き起こされていることを確認した。また、SCO に伴う HB-Amide 中のプロトンの移動は、温度変化 IR スペクトルのアミド部位の C-O 伸縮振動のシフトとしても観測され、DFT 計算から得られた計算スペクトルから帰属することが出来た。また、LS 状態から HS 状態への SCO に伴う、 Fe^{2+} への電子供与の減少による配位子上の電子密度の増大を、APT charge の変化から確認することが出来た。本研究ではまず、スピנקロスオーバー錯体が、プロトン移動を引き起こすトリガー分子として機能することを実証し、さらに水素結合ネットワーク中の二つの SCO 錯体の内の一つが、SCO によってプロトン移動を引き起こすことにより、他方の錯体のスピン状態の安定性が制御されていることを、SCO 挙動における HS-LS 状態が維持された相の発現から、確認することが出来た。SCO 錯体によるプロトン移動の方向は、スピン状態の変化に伴う配位子のプロトン

アクセプター部位の pK_a の変化に依存しているため、結晶中でのパッキングによる影響を受けずに、狙った方向にプロトンを動かすことが出来るという利点がある。本研究では SCO 錯体とジカルボン酸から成る水素結合ネットワークを設計したが、SCO 錯体と、物性を制御したいターゲット分子とで水素結合ネットワークを構築すれば、SCO によるプロトン移動により、ターゲット分子の物性を制御することに応用できると期待される。また、プロトンの移動は、やり取りをする分子の酸化還元電位の制御にも利用できることから、電子移動に基づく物性の制御にも応用することが出来る。さらに、SCO 挙動は、光や圧力でも引き起こすことが出来る。このことから、外場による物性制御が困難なターゲット分子の物性も、外場誘起 SCO によってプロトン移動を引き起こすことが出来れば、外場によってターゲット分子の物性を制御することが可能となる。今後、SCO 錯体が形成する水素結合ネットワークに他の分子を導入した系を構築し、外場による SCO の誘起と、それによるプロトン移動の発現、そして外場誘起が困難な物性の制御を実現したい

第四章 プロトンの動的—静的挙動と連動する SCO 錯体の開発

4.1 研究背景

第三章の研究では、SCO によってプロトン移動を引き起こし、水素結合ネットワーク中の分子の物性を制御する機構として、SCO 挙動、プロトン移動に着目した。一方でプロトン移動の機構は、強誘電体などの誘電材料の開発においても注目されている。近年、プロトンドナー/アクセプター部位を有する分子によって形成される水素結合ネットワーク中のプロトンの移動に連動して分極が反転する、水素結合型強誘電体の機構を、有機分子の組み合わせから構築した例が多数、報告された²⁷⁻³¹。またこの様な系では、電場による分極反転に伴い、プロトンを移動させることが出来ることから、電場応答の観点からも、電場印加によってプロトン移動を引き起こし、かつその方向が操作可能なモデルの一つとして注目されている。今日では、水素結合ネットワークを、電場応答性を示す機能性部位として認識し、機能性分子と組み合わせることで、機能性分子の物性の電場スイッチングの実現を目指す研究が盛んに行われている⁶¹。本研究では機能性分子として SCO 錯体を用いることで、電場による SCO 挙動の制御を目指してきた。しかしながら今日まで、SCO を示す固体試料への電場印加により、SCO 挙動に変化を与え

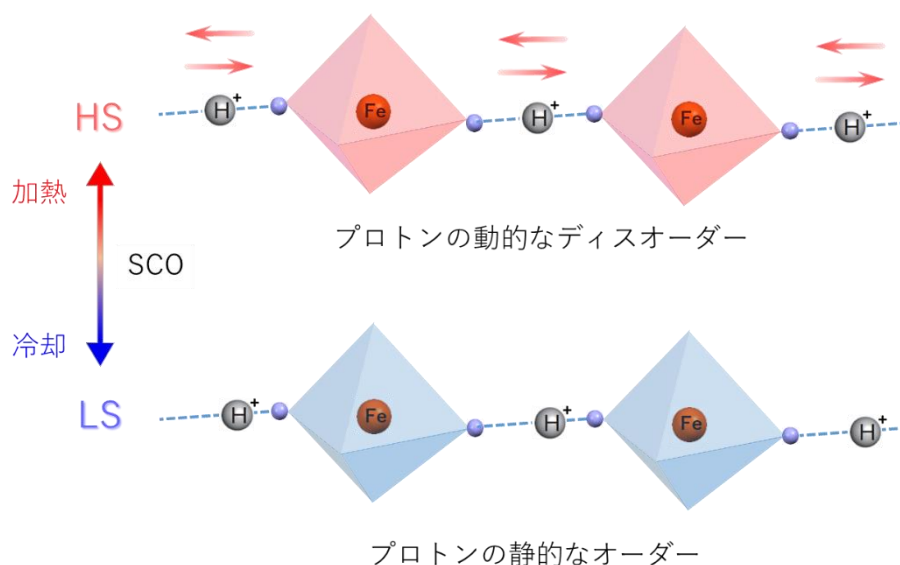


図 4-1 プロトンの動的—静的挙動と SCO が連動する目的の系

られた例がほとんど無く、そのため電場応答性を示す SCO 錯体の設計指針も確立されていない。本研究では、プロトン移動の電場応答性を介して SCO 挙動を制御することが出来る化合物の設計として、SCO に伴ってプロトンの静的—動的挙動が切り替わる系の構築を検討した(図 4-1)。2016 年に稲辺らによって報告された柔軟性結晶の強誘電体において、分子の動的—静的挙動と電場応答に関する興味深い知見が得られている³²。反転対称のない空間群である低温相では、分子が完全に静止しており、電場の印加による分子配向の反転を引き起こすことが出来ないが、同様に反転対称がない空間群であり、かつ分子が軸を中心に回転している中間相では、電場により分子を 180° 回転させることが可能であり、それに伴って強誘電性を示す。この点から、分子が運動している相は静止している相に比べ、分子配向を電場によって容易に制御が可能であると考えられる。また、興味深いことに、高温相では分子の運動が完全にランダムとなっており、高温相で電場を、中間相での分子の配向とは異なる方向に印加しながら中間相に相転移させると、電場の方向に分極が生じる様に分子が配向することが確認されている。しかしながら、中間相でこのような方向に電場を加えても、分子の配向は変化しない。この結果は、

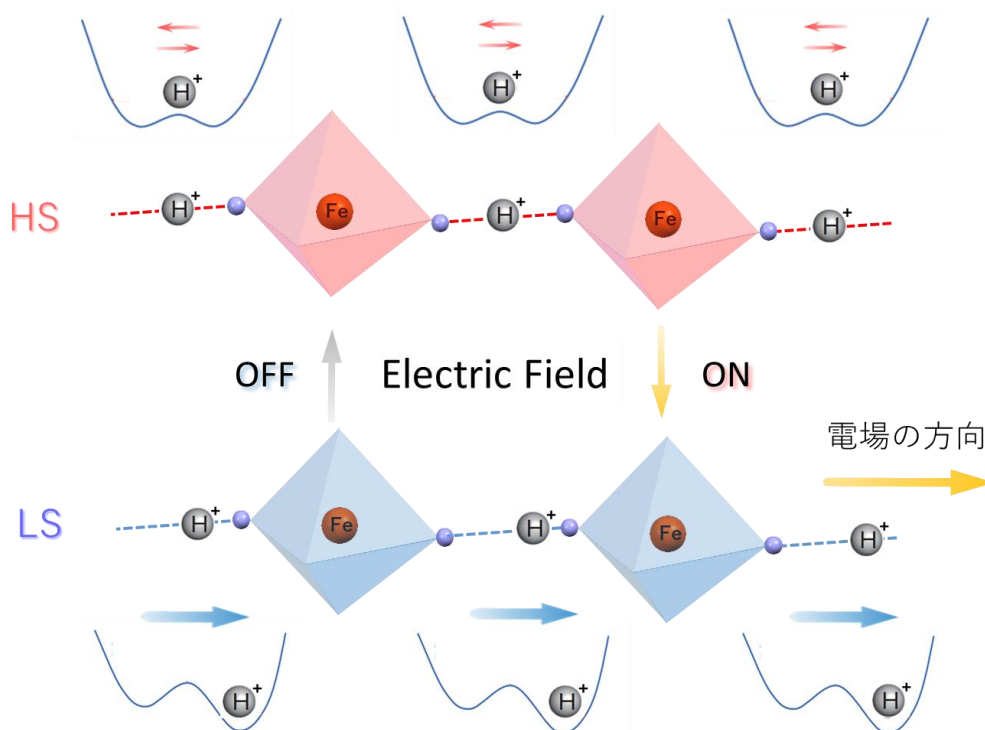


図 4-2 電場によるプロトンの動的—静的状態のスイッチと、それに伴うスピン状態の変化

分子が自由に運動している相から静止している相へと相転移する温度の近傍では、分子の配向は電場によって容易に制御することが出来ることを示唆している。このことから、プロトンがドナー/アクセプター間を絶えず移動している動的ディスオーダー状態から静的ディスオーダー状態に切り替わる温度の近傍で電場を印加すれば、プロトンが静的にディスオーダーしている状態への相転移が引き起こされると期待される。またそれに連動して、スピン状態が切り替わる様な系を構築できれば、電場印加による動的ディスオーダー状態から静的ディスオーダー状態への移行に伴い、スピン状態をスイッチすることが出来るのではないかと考えた(図 4-2)。動的ディスオーダーを示す様な対称な二極小ポテンシャルを形成している水素結合に対し、静電場を印加することにより、電場方向に分極が生じるようなプロトンの配置が安定化されることで、プロトンが電場方向に移動し、かつ局在化されると期待される。この様な系の構築に際し、水素結合ネットワークのデザインとして第二、第三章に検討した錯体—有機酸型ではなく、錯体—錯体型の水素結合を検討した。理由は、プロトンの動的ディスオーダーを示す系を構築する上で、ポテンシャルエネルギーが同程度の二極小ポテンシャルとなるドナー/アクセプターの組み合わせを選択することが重要であり、同種のプロトンドナー/アクセプターの組み合わせから成る錯体—錯体型の水素結合はこの条件を満たしているためである。SCO 錯体として、第二、第三章に引き続き、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ 錯体を検討し、二つの配位子の末端ピリジン環の一方をプロトン化した錯体と、アニオンから成る、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})](\text{A})(\text{A}=1 \text{ 価のアニオン})$ を合成した。様々なアニオンとの組み合わせを検討した結果、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})]$ と、 AsF_6^- アニオンとの組み合わせにおいて、隣接する錯体との間で末端ピリジン環を介した $\text{N} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{N}$ 型の水素結合ネットワークを形成していることが確認された。得られた化合物 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})](\text{AsF}_6)$ (1-As)の水素結合中のプロトンの動的—静的挙動と、SCO 挙動の有無について、磁化率測定、DSC 測定、結晶構造解析、誘電率測定結果から議論する。また、室温下における 1-As の電場応答性を、電場印加下における顕微ラマンスペクトル測定から議論する。

4.2 実験

4.2.1 化合物の合成

[Fe(L)(HL)]AsF₆ (1-A)の合成

メタノール 60 ml を N₂ バブリングで脱気し、(HL 50mg、0.2 mmol)を加えた。トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II) (34 mg、0.1 mmol)を加え、10 分間攪拌した。LiAsF₆ (19 mg、0.1 mmol)を加えたのち、トリエチルアミン (14 μ l、0.2 mmol)を加え、10 秒間攪拌した。溶液を窒素雰囲気下で密封し、50°Cの乾燥炉に静置した。3 日後、目的物の板状結晶を得た。収量 54 mg、収率 74%。Anal. C₂₆H₂₃AsF₆FeN₈O₂ (724.28); C 43.12, H 3.20, N 15.47; found. C 42.88, H 3.24, 15.39

4.2.2 測定

磁化率測定

Quantum Design 社製の MPMS-SS SQUID (superconducting quantum-interference device)を用いた。サンプル容器にはゼラチンカプセル、ストローを利用した。変温速度 5 K/min、磁場 5k Oe の下、250 K~370 K の温度範囲で昇温、降温を繰り返して測定を行った。

DSC 測定

Mettler Toledo 社製の DSC300 を測定に用いた。サンプル容器には Al パンを使用した。変温速度は 5°C/min で行った。測定は 123 K~380 K の間で昇温、降温を繰り返して行い、冷却には窒素ガス吹き付け装置を用いた。

単結晶 X 線回折測定

単結晶 X 線回折測定には、Rigaku 社製の FR-E+を利用した。測定温度の調整は窒素吹付低温装置を用いて行った。測定結果の解析は shelxl-97 で行った。

誘電率測定

測定サンプルとして、粉末試料を錠剤成型したものをを用いた。電極として直径 5 mm の白金の円板を使用した。誘電率測定には、Hewlett Packard 社製の Precision LCR Meter 4284A を用いた。冷却装置は、住友重機械工業(株)製の Cryocooler SRDK-205 を用いた。

電場印加下での顕微ラマン分光測定

サンプルとして、1-As の板状結晶を用いた。電極として、1-As の結晶に金ペースト(徳力本店)を塗布したのち、金線(太さ 10 μm)を接着させた。サンプルを固定する土台として、スライドガラスに電線をはんだ付けしたものを作成した(図 4-3)。はんだ部分に金線(太さ 100 μm)を接着し、そこに金線を接着したサンプルをセットした。サンプルに接着した金線と土台の金線は互いに金ペーストで接着した。電場印加用の高圧電源として、松定プレジジョン社製の HJPM-5R0.6 を利用した。土台にはんだ付けした電線と高圧電源とを、先端がワニ口クリップの電線で繋げて、電圧をサンプルに印加した。顕微ラマン測定装置は、日本分光社製の NRS-3100KK を利用した。測定には 532 nm の緑色光を利用し、照射時間 30 秒、積算回数 3 回の測定条件でスペクトルを得た。加熱したサンプルのラマンスペクトルは、図 4-3 のサンプル固定台ごとホットプレート上で 80°C まで加熱した後、すぐに顕微ラマン装置にセットし、測定することで得た。

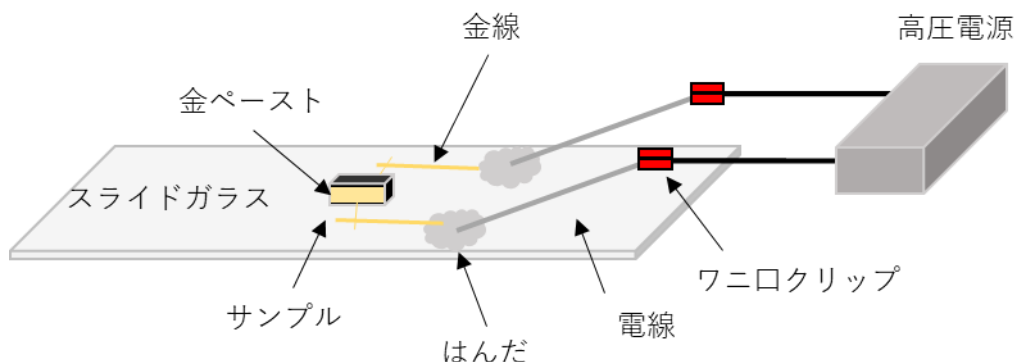


図 4-3 電場印加下用の金線付きサンプルの固定台と高圧電源

4.3 結果と考察

4.3.1 1-As の磁性

(1-As)の SCO 挙動を調べるために、磁化率測定を行った。得られた結果から作成した χT -T プロットを図 4-4 に示す。

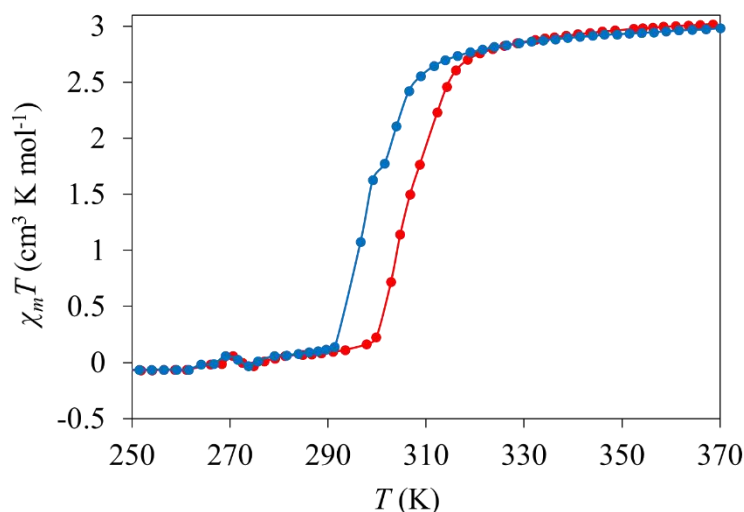


図 4-4 1-As の加熱過程(赤色)、冷却過程(青色)における χT -T プロット

1-As の昇温では、低温から 297 K までの間の χT 値は $0 \sim 0.11 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であったのに対し、297 K から χT 値は急激に増大し、318 K 以降は増大が緩やかとなり、370 K では $\chi T = 2.98 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に達した。低温側での χT 値は LS 状態の Fe(II) の $S=0$ から予想される $\chi T=0$ に近く、また高温側では HS 状態の Fe(II) の $S=2$ から予想される $\chi T=3.0$ に近い。このことから、1-As は温度変化に伴い、SCO を示していることが分かる。以後、スピン状態が HS であった 320 K 以上の温度領域の相を高温相、スピン状態が LS であった 290 K 以下の相を低温相と呼称する。また、冷却過程では 2 段階の χT 値の減少が確認された。 χT 値は 311 K から急激に減少した後、301 K で一旦緩やかに減少し、299 K から再び急激に減少した。299 K での χT 値は $\chi T = 1.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、これは 46% の HS 錯体が LS 錯体に転移していることを示している。この挙動は第三章の 1-F の 2 段階の SCO 挙動に類似しており、1-As の高温相から低温相に相転移する過程で、HS 錯体 : LS 錯体 = 1 : 1 となった状態が維持されている、中間相が存在していることを示唆している。以上の磁化率測定の結果から、1-As は

室温付近で SCO を示すことが確認できた。

4.3.2 1-As の示差走査熱量測定(DSC)

先の 1-As は磁化率測定結果から、SCO を引き起こすことが確認されており、さらに冷却過程の変化は 2 段階であることが示された。2 段階の SCO 挙動をより詳細に確認するために、1-As の DSC 測定を行った。測定結果をまとめたものを図 4-5 に示す。1-As の昇温過程では、SCO に伴う発熱ピークが 299 K、306 K の二つの温度を中心に観測さ

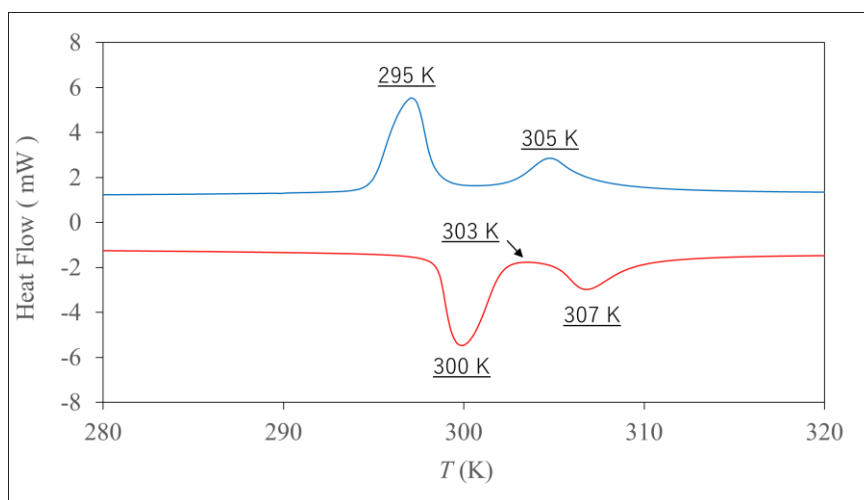


図 4-5 1-As の DSC 測定測定結果における昇温過程(赤色)と冷却過程(青色)

れた。磁化率測定結果の昇温過程では明確に確認することが出来なかったが、1-As は昇温過程においても 2 段階でスピン状態が変化することが確認された。冷却過程では、305 K、295 K を中心に吸熱ピークが観測されており、磁化率測定で確認された 311 K~301 K、299 K~291 K 間の χT 値の減少をそれぞれ反映している。以上の結果から、1-As は 2 段階の SCO を示す事が確認できた。

4.3.3 1-As の結晶構造

先の議論では、1-As が二段階の SCO を示す事を、磁化率測定、DSC 測定から確認した。SCO に伴う構造の変化を調べるために、単結晶構造解析を行った。123 K における結晶構造の非対称単位を図 4-6 に示す。非対称単位中には錯体の半分、 AsF_6^- アニオンの半分がそれぞれ確認された。この結果は、錯体中の二つの配位子が、互いに区別出来ないことを示している。1-As の結晶構造の構造パラメーターを表 4-1 に、錯体の Fe^{2+} 周りの結

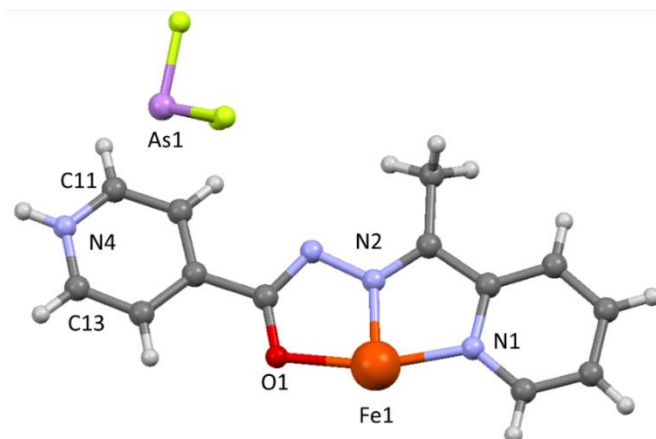


図 4-6 1-As の 123 K における結晶構造中の非対称ユニット

表 4-1 1-As の結晶構造パラメーター

1-As			
Formula	C ₂₆ H ₂₃ AsF ₆ FeN ₈ O ₂		
Formula weight	724.28		
Crystal system	monoclinic		
T (K)	123	135	200
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2/c</i>	<i>C2/c</i>
a	25.516(8)	25.60(13)	25.660(11)
b	9.790(2)	9.96(5)	10.043(4)
c	11.286(4)	11.51(6)	11.589(4)
α	90	90	90
β	90.914(8)	92.12(11)	95.280(11)
γ	90	90	90
V	2819.0(14)	2933(26)	2974(2)
Z	4	4	4
D_{cal} (g/cm ³)	1.706	1.640	1.618
F (000)	1456	1568	652
Data collected	10607	49447	11112
Unique data	3230	6708	3334
R(int)	0.0340	0.1207	0.0340
GOF on F ²	1.009	1.345	1.061
R_1^a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0321	0.1529	0.0529

合長、末端ピリジン環の結合角、水素結合距離を表 4-2 にまとめた。

表 4-2 1-As の結合長、結合角、水素結合長

1-As	123 K	320 K	303 K	
Space Group	C2/C	C2/C	Space Group	P2/c
Spin State	LS	HS	Spin State	HS LS
Fe1-N1	1.957	2.206	Fe1-N1	2.22 ---
Fe1-N2	1.865	2.073	Fe1-N2	2.07 ---
Fe1-O1	1.989	2.077	Fe1-O1	2.057 ---
C11-N4-C13	120.9(2)	119.5(4)	Fe1-N5	--- 2.00
N4-N4	2.643(3)	2.656(5)	Fe1-N6	--- 1.90
			Fe1-O2	--- 1.996
			C11-N4-C13	120.2(9)
			C24-N8-C26	117.9(9)
			N4-N8	2.62(2)

Fe²⁺周りの結合長は、Fe(II)の LS 錯体に特徴的な結合長であり、この結果は磁化率測定結果とも一致する。錯体が形成している分子間相互作用を調べたところ、錯体同士で、配位子の末端ピリジン環を介した zig-zag 型の水素結合一次元鎖が形成されていることが確認された(図 4-7)。

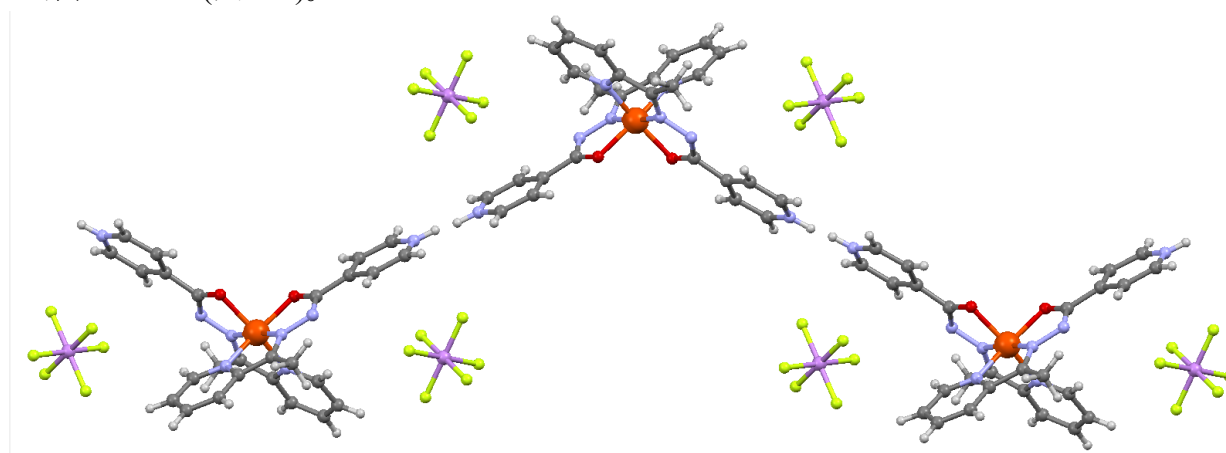


図 4-7 1-As の zig-zag 型水素結合一次元鎖

末端ピリジン環の CNC 結合角は C11-N4-C13 = 120.9 ° であり、末端ピリジン環がプロトン化されていることを示している。しかしながら先の非対称ユニットでの結果が示すように、結晶構造中には一種類の配位子しか存在していないため、水素結合を形成して

いる二つの末端ピリジン環のどちらにプロトンが位置しているのか、決定することが出来なかった。一方、320 Kにおける結晶構造では、 Fe^{2+} 周りの結合長はFe(II)のHS錯体に特徴的な結合長を示しており、これは磁化率測定の結果とも一致している。320 Kの非対称ユニット中では123 Kと同様に、半分の錯体、半分の AsF_6^- アニオンが確認された。この点から、1-Asの高温相においても、錯体の二つの配位子は互いに同じであると解析されており、水素結合中のプロトンの位置を把握することが出来ない状況にあることが分かった。以上の結果から、高温相、低温相での水素結合ネットワーク中のプロトンは、静的もしくは動的に無秩序状態にあることが示唆される。

続いて、第三章で議論した、SCOに伴うプロトン移動の機構を考察する。第三章では、SCO錯体のLSからHSへのSCOに伴い、配位子上の電子密度が増大し(pKaが増大し)、プロトンがHS錯体側に引き寄せられることを示した。1-Asも第三章の1-Fと同様に、錯体が水素結合を形成し、SCOを示す事から、SCOによって水素結合中のプロトン移動を引き起こしていると考えられる。それを示唆する測定結果として、1-AsのDSC測定において確認された二段階のSCO挙動の、一段目と二段目の間の温度(303 K)での単結晶X線構造解析結果を示す。以後、一段目と二段目の間の温度領域を、中間状態と呼称する。第三章の1-Fと比べ、一段目と二段目の間のスピン状態が維持されている温度範囲が狭いことから、中間状態が不安定であり、そのため質の高い構造解析結果を得ることが困難であり、得られた結果のR値は約0.15であった。しかしながら、 Fe^{2+} 周りの結合長、末端ピリジン環のCNC結合角に関しては、議論が可能な値が得られたので、ここで示す。図4-8に1-Asの中間状態における結晶構造中の非対称ユニットを示す。

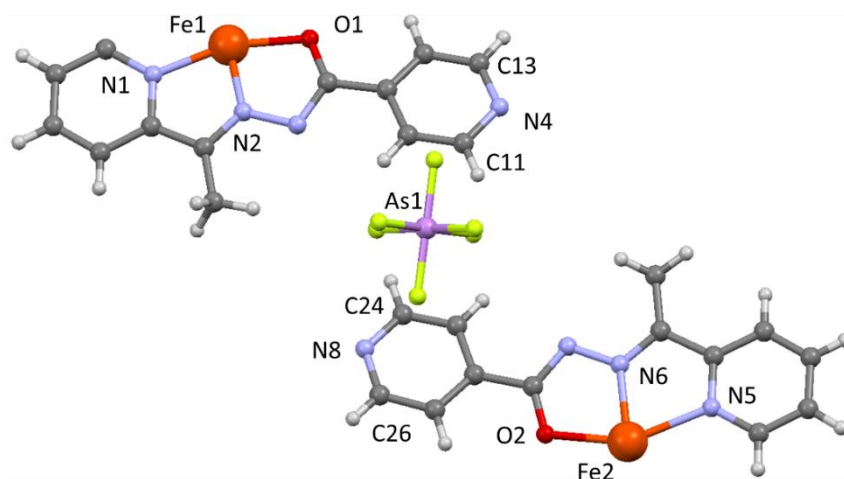


図 4-8 1-As の 303 K(中間状態)における非対称ユニット

中間状態では、半分の錯体が二つ、 AsF_6 アニオンが一つ、確認された。この結果は、中間状態には二種類の錯体が存在しており、それぞれの錯体の二つの配位子は、互いに同一であると解析されていることを示している。二つの錯体の Fe^{2+} 周りの結合長、末端ピリジン環の CNC 結合角を表 4-2 にまとめた。一方の錯体の Fe^{2+} 周りの結合長は Fe(II) の HS 錯体に特徴的な結合長を示し、他方の錯体では、 Fe(II) の LS 錯体に特徴的な結合を示していた。この結果は、中間状態では HS 錯体と LS 錯体が 1:1 で存在していることを示唆している。また水素結合ネットワーク中では、HS 錯体と LS 錯体は交互に現れており、隣接する水素結合ネットワークでは、上下の関係が入れ替わっていることが分かった(図 4-9)。

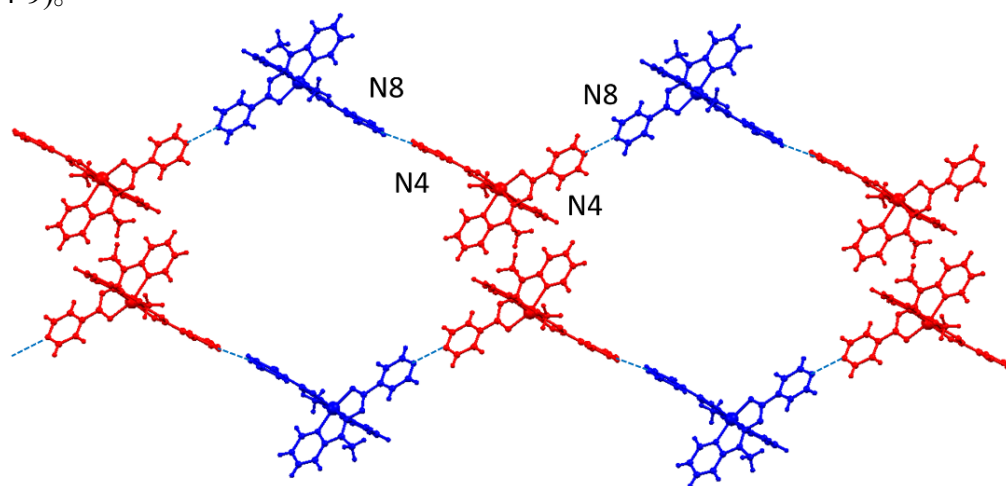


図 4-9 1-As の 303 K(中間状態)における水素結合ネットワーク中の HS 錯体(赤色)と LS 錯体(青色)の配列

ここで、末端ピリジン環の CNC 結合角の大きさに着目すると、HS 錯体側では $120.2(9)^\circ$ 、LS 錯体では $117.9(9)^\circ$ と、両錯体で違いが見られた。これらの値は、水素結合中のプロトンが、HS 錯体に引き寄せられ、LS 錯体から引き離されている、第三章の 1-F と同様の挙動を反映している (図 4-10)。

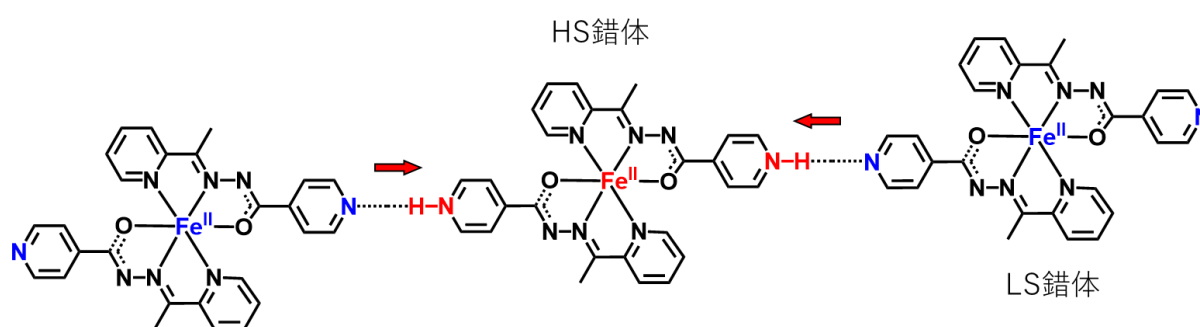


図 4-10 1-As のスピン状態の変化に伴うプロトン移動の方向

さらに 1-F での研究と同様に、HS 錯体へのプロトンの接近、LS 錯体からのプロトンの離反は、HS 錯体の HS 状態、LS 錯体の LS 状態を安定化させると予想される。1-F の様な明瞭な中間相が 1-As では確認出来ない原因は、配位子場への影響の大きいアミド部位の N を介した水素結合を、1-As が形成していないためである。このことから、1-As の一段目の LS→HS への SCO では、SCO に伴い HS 錯体にプロトンが移動し、それにより HS 錯体の隣の LS 錯体の LS 状態が安定化され、中間状態まで LS 状態を維持することにより、中間状態ではプロトン化された HS 錯体 $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^{2+}$ と、プロトンが離れた LS 錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ が交互に並んだ状態が形成されていると考えられる。二段目の SCO では、残りの LS 錯体の HS への転移に伴い、 $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^{2+}$ から $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ へとプロトンが一つ移動し、HS 状態の $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})]^+$ のみで構成された高温相となっていると考えられる。以上をまとめると、1-As の高温相、低温相では、プロトンの位置を特定することが出来ない状態にあり、これはプロトンが、静的もしくは動的に無秩序状態となっていることを示唆している。またスピン状態の変化に伴い、水素結合一次元鎖内で、プロトンが接近した HS 錯体と、プロトンが引き離された LS 錯体が交互に並んだ状態を形成していることが示唆された。

4.3.4 1-As の誘電率測定

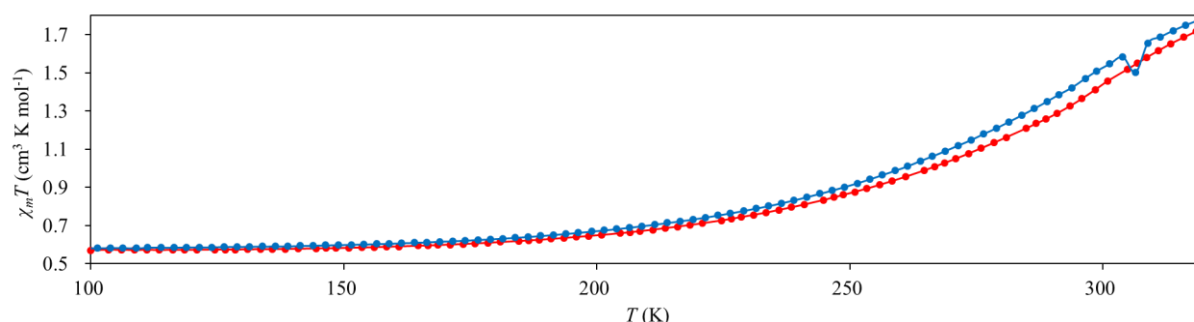


図 4-11 錠剤成型したサンプルの χT -T プロットの加熱過程(赤色)と冷却過程(青色)

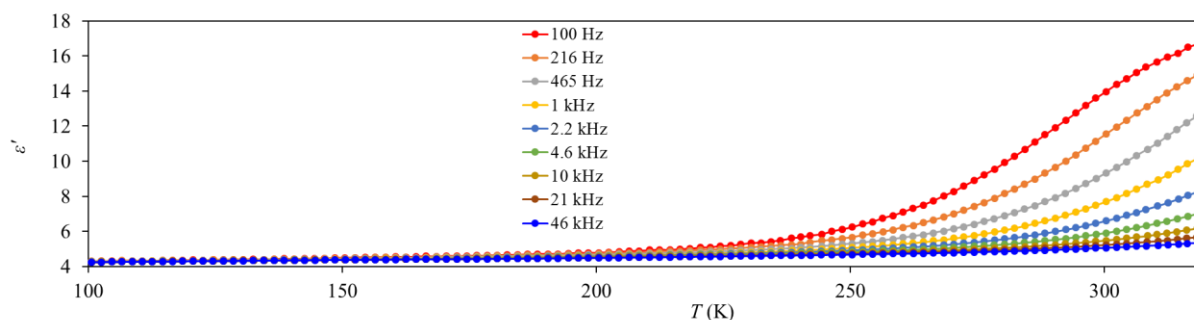


図 4-12 1-As の比誘電率の温度依存性、周波数依存性

1-As の単結晶 X 線構造解析では、低温相、高温相でのプロトン位置を決定することが困難であった。SCO に伴うプロトンの動的挙動の有無について調べるために、誘電率測定を行った。誘電率測定には、1-As の結晶をすり潰し、ペレット成型したものをを用いている。1-As や第三章の 1-F などの分子間相互作用を形成している SCO 錯体は、結晶状態からのすり潰しに伴い、SCO 挙動が緩やかに、かつ不飽和となるメカノケミカル効果を示す事が知られている⁵¹⁻⁵²。まず、誘電率測定用に調製したペレットの、磁化率測定を行った結果を示す(図 4-11)。結晶状態とは異なり、 χT 値は緩やかに増大し、320 K の時点での χT 値は $1.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、全体の 60%が HS 状態となっている。続いて、1-As のペレットサンプルの誘電率測定結果を示す(図 4-12)。1-As の SCO に伴い、 ϵ_r' が増大していく挙動が観測された。一般的に SCO による LS 状態から HS 状態への転移に伴う比誘電率の増大は非常に小さいことが報告されており⁶²、また得られた比誘電率の大きさは、周波数の増大に伴い減少していることから、SCO に伴い、1-As の結晶中で遅い運動が誘起されていることが分かる。この誘電率の増大は、低温相では静的秩序状態にあったプロトンが、SCO に伴って、高温相で動的な無秩序状態となったことを示唆している。以上の結果をまとめると、誘電率測定の結果から、1-As の水素結合中のプロトンは SCO に伴い、静的秩序状態と動的無秩序状態が切り替わることが示唆された。

4.3.5 1-As の電場印加下における顕微ラマンスペクトル測定

1-As がプロトンの静的—動的状態の切り替わりに伴ってスピン状態が変化することが、これまでの測定の結果から示唆された。本研究では最終的に、1-As の、プロトンが動的状態にあると予想される高温相から、低温相への相転移が始まる温度近傍(310 K 付近)にて、電場を水素結合一次元鎖方向に対して印加することで、プロトンを動的状態から静的状態に切り替え、それに連動したスピン状態の HS から LS へのスイッチを引き起こすことを目的としている。本研究ではまず、結晶に対する電場印加を行いながら、物性の測定が可能な方法として、顕微ラマンスペクトル測定を検討した。理由として、以下の点が挙げられる。

(1) 測定対象である 1-As の結晶のサイズは約 $100 \text{ } \mu\text{m}$ オーダーであり、この様な極小

のサンプルのスピンの状態の変化は、SQUID を利用した磁化測定や、DSC 測定から確認することが、検出限界の関係から困難である。そのため、顕微分光法による単一結晶の物性測定が望ましい。

- (2) 顕微分光法として、顕微 IR スペクトル測定も候補に挙げることが出来るが、顕微 IR スペクトル測定を行うためには、十分に薄いサンプルを用いなければならない。しかしながら、電極として金線を接着することが出来る結晶の条件として、接着面の面積が十分に広いことが求められる。このため、この様な結晶では、結晶の厚みが原因となり、IR スペクトル測定で再現性のあるデータを得ることが困難であった。一方、顕微ラマンスペクトル測定では、測定の対象がサンプルの表面となるため、電極の接着が可能な大きな結晶でも、問題なくスペクトルを得ることが出来る。この様な理由から、電場印加下での物性測定方法として顕微ラマンスペクトル測定を選択した。まず初めに、1-As が LS 状態から HS 状態へと転移するに伴い、顕微ラマンスペクトルが変化するのかどうかを調べるために、1-As の室温下での測定結果と、80° に加熱したサンプルを顕微ラマン装置にセットし、測定した結果との比較を行った(図 4-13)。

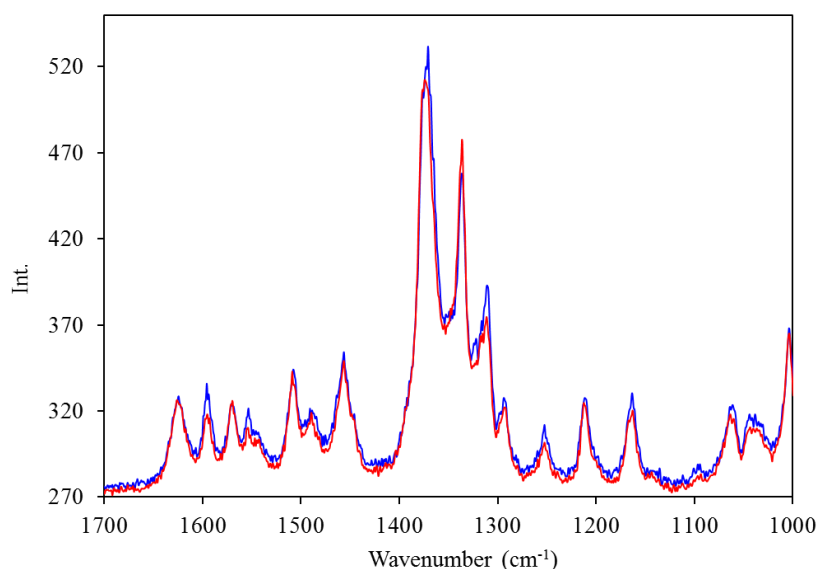


図 4-13 1-As の室温(青線)、80°C(赤線)におけるラマンスペクトル

1000~1700 cm^{-1} の領域に、複数のピークが確認されており、加熱前後のスペクトルの強度を比べると、加熱によって強度が増大しているピークと、減少しているピークが複数観測された。この変化は、スピン状態の変化に伴う配位子の振動の変化に由来すると考

えられ、この結果から、1-As のスピン状態の変化は、顕微ラマンスペクトル測定で確認出来ることが示された。続いて、1-As の zig-zag 型水素結合一次元鎖の方向に電場を加えるために、結晶外形と水素結合鎖の方向との対応付けを行った(図 4-14)。

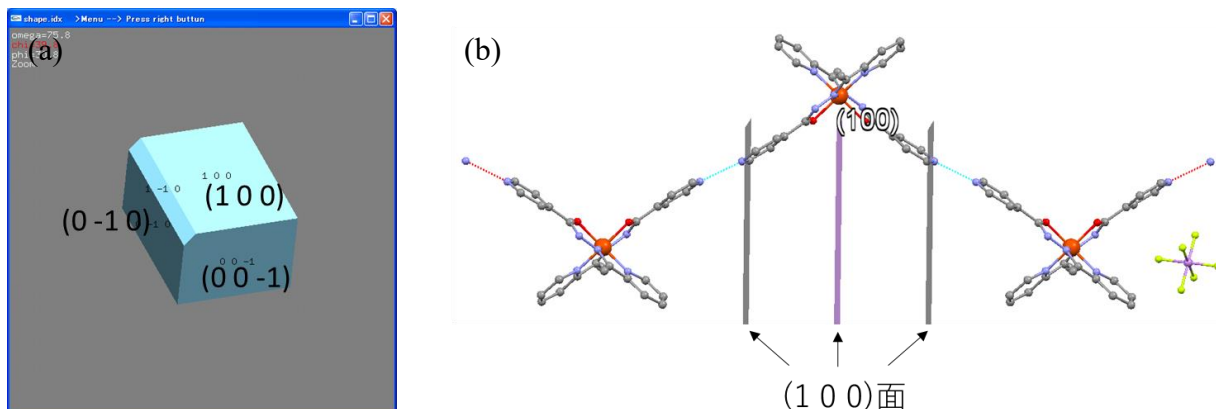


図 4-14 (a)1-As の結晶外形と面指数、(b)水素結合鎖の方向と面指数の関係

1-As の結晶外形は板状であり、水素結合鎖は、(100)面に垂直な方向に伸びていることが分かる。これを参考に、水素結合方向に電場を加えるために、板状結晶の(100)面に対応する面に金線を接着したサンプルを作成した。サンプルは図 4-3 の土台に接着し、電場印加下での顕微ラマンスペクトル測定に用いた。本研究で得られた 1-As はプロトンの動的-静的状態の切り替わりと HS、LS 状態の切り替わりが連動して起きていることが示唆されており、HS 状態から LS 状態に切り替わる温度が、320 K 付近であることが磁化率測定結果によって確認されている。本研究では最終的に、320 K 近傍の温度での電場印加により、スピン状態が切り替わるかどうかを調べることを目的としているが、現時点では、サンプル温度を 320 K に維持した状態で顕微ラマンスペクトル測定を行うための温度制御装置が作成中であるため、室温下でのみ、測定が可能である。そこでまず、室温中での顕微ラマンスペクトル測定を、電場を印加しながら行った(図 4-15)。

電場印加後のスペクトルでは、 $1000\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の領域にて確認されていたピークの強度が、いずれも増大しており、先の温度変化で確認されたような、強度が増大するピークと減少するピークが観測される挙動とは異なっていた。この結果は、スピン状態の変化に由来す変化では無いと考えられる。室温(293 K)でのスピン状態はほぼ完全に LS 状態となっており、プロトンが既に静止している。静電場の印加では、プロトンを動的状態にすることは出来ないため、スピン状態が LS から HS へと変化することは困難であ

り、結果としてスペクトルにスピン転移に由来する変化が現れなかったと予想される。

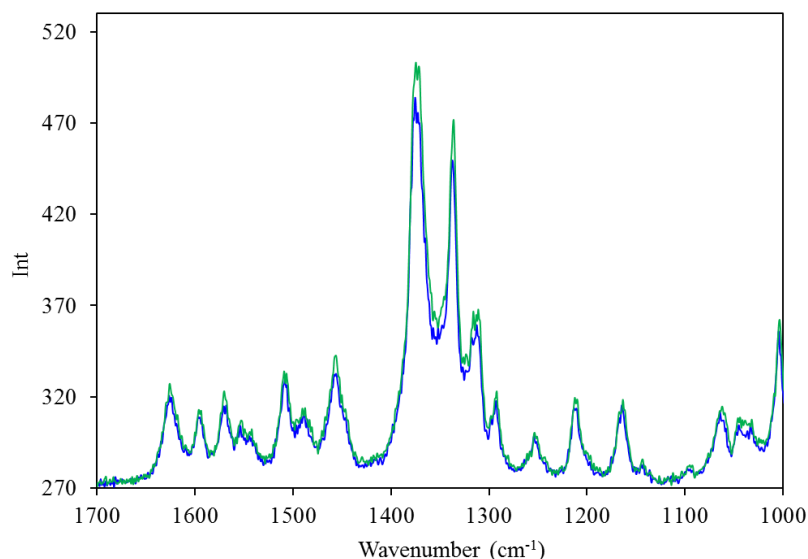


図 4-15 1-As の室温(青線)、900 V 印加下(緑線)におけるラマンスペクトル

4.4 結論

スピン状態に連動して水素結合中のプロトンの静的秩序状態—動的無秩序状態が切り替わる SCO 錯体の開発を目的に、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})](\text{AsF}_6)$ (1-As) を合成した。磁化率測定、DSC 測定の結果から、1-As は室温付近において二段階の SCO を示す事が確認された。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})]^+$ 錯体が末端ピリジン環を介して錯体同士で zig-zag 型の水素結合一次元鎖を形成していることが確認された。また水素結合を形成している二つの末端ピリジン環の CNC 結合角は、高温相、低温相ともに同じ大きさであり、これは水素結合中のプロトンが無秩序状態にあることを示唆している。磁化率測定、DSC 測定で確認された 2 ステップの SCO の間の温度での単結晶 X 線解析を試みたところ、第三章の 1-F と同様に、SCO に伴い、HS 錯体にプロトンが接近し、LS 錯体から引き離された状態を形成していることが示唆された。SCO 挙動に伴うプロトンの動的挙動の発現の有無について調べるために、誘電率測定を行った結果、LS から HS へのスピン状態の変化に伴い、比誘電率が增大している挙動が観測された。この挙動は、LS から HS へのスピン状態の変化に伴い、水素結合中のプロトンが静的秩序状態から動的無秩序状態に変化したことを示唆している。電場を印加した状態での顕微ラマンスペクトル測定を室温下で行ったところ、電場印加前後において、スピン転移に由来する

変化は確認されなかった。これは、室温下ではスピン状態が LS 状態であり、プロトンが既に静止した状態にあるためであると考えられる。今後、プロトンが動的に無秩序状態になっていると示唆される高温相状態の 1-As に対して、図 4-16(a)、(b)の様な方向に電場を印加することで、スピン状態が HS 状態から HS-LS 状態、LS 状態と変化するかどうかを、顕微ラマンスペクトル測定や顕微紫外可視分光測定などの顕微分光法をりようして、調べていく予定である。

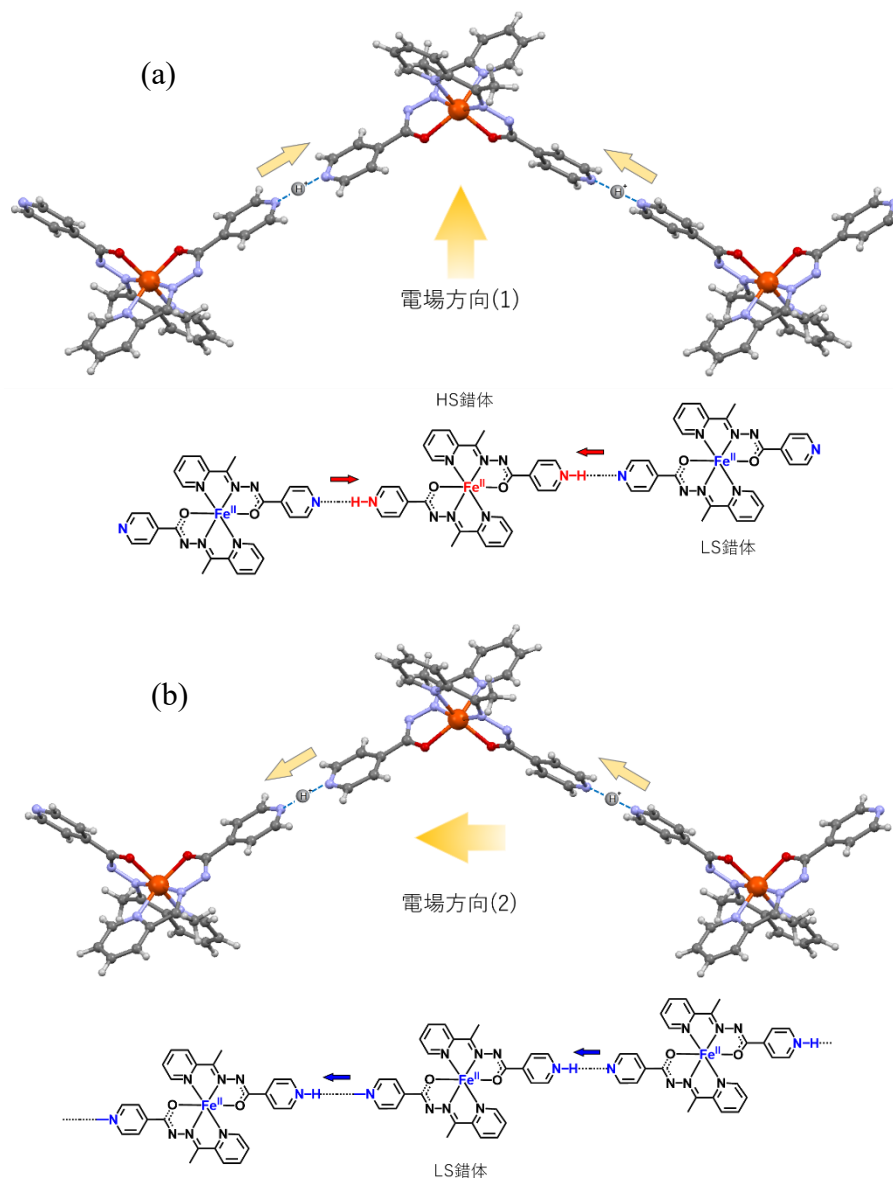


図 4-16 (a)検討している電場印可の方向(1)と、予想されるプロトンの位置とスピン状態の変化 (b)検討している電場印可の方向(2)と、それに伴うプロトン位置、スピン状態の変化

第五章. 結論

水素結合中のプロトンダイナミクスは今日でも、生体中の機能発現から機能性材料の開発に至るまで、幅広い分野で基礎、応用の観点から研究の対象とされている興味深い物性である。近年、数多くの新規水素結合型強誘電体が報告され、さらに有機伝導体分野においてプロトン位置の変化に伴う磁性、伝導性のスイッチング挙動が観測されて以降、その機構を物性制御や新規物性の開拓に応用する研究が盛んに行われている。

本研究の第二、第三章では、プロトン位置の変化に伴う物性のスイッチング挙動を、プロトン移動を外場によって引き起こすことが出来る機構と連動させることで、物性を外場誘起プロトン移動によって制御することが可能な系の構築を目指した。

また水素結合型強誘電体で見られる電場誘起プロトン移動の機構は、応用することでプロトン移動による物性の制御を電場によって行うこと可能になると期待される。第四章では電場誘起プロトン移動によって物性の制御が可能な機能性材料の開発を目指し、そのための系として、プロトンの動的—静的状態と物性変化が連動する系の構築を検討した。

以下にその詳細を記す。

第二章,

外場誘起の構造変化、 pK_a の変化によって引き起こされるプロトン移動が機能発現に繋がる生体中のプロトンポンプの機構を模倣した、物性の制御機構の構築を目指した。プロトン移動を外場によって引き起こす外場応答性分子（トリガー分子）として、スピロクロソオーバー(SCO)錯体に着目し、SCOの発現によってプロトン移動が引き起こされ、それにより水素結合ネットワーク中の分子の物性が変化する系の設計を検討した。SCOを組み込んだ水素結合ネットワークのデザインとして、有機酸、特にジカルボン酸と、SCO錯体との間で水素結合が形成される錯体—ジカルボン酸型の水素結合を検討した。この系では、有機酸側の分子骨格、 pK_a の調整によって水素結合ネットワークの形状や水素結合距離等を制御することが出来る。種々のSCO錯体とジカルボン酸との組み合わせを検討した結果、2-acetylpyridine isonicotinoylhydrazone (HL)が脱プロトン

化した状態で配位した Fe(II) 錯体 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ と、種々のジカルボン酸との組み合わせにおいて、錯体が水素結合ネットワークを形成し、かつ SCO を発現することを見出した。ジカルボン酸である 2,5-dichloroterephthalic acid、2,5-dibromoterephthalic acid と $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ とを組み合わせた化合物では、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ のプロトンアクセプター部位の一つである末端ピリジン環を介して、2.56 Å の短い水素結合を形成することが確認された。さらに、室温を含めた広い温度範囲で緩やかな SCO を示す事が確かめられた。水素結合中のプロトン位置を詳細に議論し、その情報を基に、さらに強い酸である tetrachloroterephthalic acid、tetrabromoterephthalic acid と $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ との組み合わせを検討した結果、末端ピリジン環を介した 2.52 Å の短い水素結合と、二つ目のプロトンアクセプター部位であるアミド部位を介した水素結合が形成された化合物を見出した。残念ながら結晶中に含まれた多数の水分子のため、詳細な結晶構造解析が困難であり、また SCO 挙動も溶媒脱離後のみ観測されたことから、SCO と結晶構造、特に水素結合との関連を議論することが出来なかったが、 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ はハロゲン置換基を 4 つ導入したジカルボン酸と、SCO によってプロトン移動が引き起こされると期待される二種類の水素結合を形成する傾向にあることが確認された。一方は非常に短く、そのため外的因子により容易にプロトン移動を引き起こすと期待される末端ピリジン環を介した水素結合であり、他方は遷移金属中心に近く、さらに互変異性の機構を介して、金属イオンのスピン状態の変化の影響を著しく受けると予想される Amide-N を介した水素結合である。この結果を基に、第三章では同様な二種類の水素結合を形成し、かつ SCO 挙動と構造変化との関係、特に水素結合中のプロトン位置との関係を詳細に議論が可能な、安定な化合物を構築する $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ とジカルボン酸との組み合わせを検討した。

第三章

水素結合ネットワーク中に導入された外場応答性分子（トリガー分子）の、外場による物性、pKa の変化によってプロトン移動を引き起こし、それによって水素結合ネットワーク中の他の分子の物性を変化させる系の実現を目指し、まず SCO 錯体から成る水素結合ネットワークの構築を目指した。SCO 錯体から成る水素結合ネットワークでは、一方の錯体の SCO によって引き起こされるプロトン移動によって、他方の SCO 錯体の配位子場が変化し、それによる SCO 錯体のスピン状態の安定性が変化すると期待され、その影

響は SCO 挙動における多重安定性として現れると予想される。第二章で見出された二種類の水素結合、一方は末端ピリジン環を介した短い水素結合 (HB-Py)、他方は SCO に伴う変化を強く反映するアミド部位を介した水素結合 (HB-Amide)、を形成する新たな $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ とジカルボン酸との組み合わせを検討した結果、tetrafluorophthalic acid との組み合わせにおいて、目的の水素結合ネットワークを構築し、かつ構造解析が可能な安定性を有する化合物である $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{H}_2\text{FPh})(1\text{-F})$ を合成することに成功した。1-F は磁化率測定、メスバウアー測定の結果から、二段階の SCO を示すことが確認された。さらに単結晶 X 線構造解析により、1-F は目的の二種類の水素結合、HB-Py と HB-Amide から成る四角形型の水素結合ネットワークを形成しており、二段階のスピン状態の変化に伴い、水素結合ネットワーク中の二つの錯体のスピン状態が LS-LS、LS-HS、HS-HS と変化することを確認した。水素結合距離とスピン状態の変化を詳細に観察した結果、水素結合ネットワーク中の一方の錯体のスピン状態が LS-LS もしくは HS-HS 状態から変化することにより、HS 錯体側にプロトンが移動し、LS 錯体から引き離される挙動を見出した。この挙動は、配位子から中心の Fe^{2+} への電子供与が LS 状態から HS 状態への変化に伴って減少することにより、配位子上の電子密度が増大し (pKa が増大し)、それにより HS 錯体にプロトンが引き寄せられたと考えられる。この結果ら、SCO 錯体はスピン状態の変化に伴い配位子のプロトンアクセプター部位の pKa が変化することで、水素結合中のプロトンを移動させる、トリガー分子として応用できることが示された。SCO に伴うプロトンの移動、特に HB-Amide 中のプロトンの移動は、温度変化 IR スペクトルにおける SCO 温度領域でのスペクトルの変化、DFT 計算におけるスピン状態の変化に伴う水素結合距離、プロトン位置の変化の再現からも、確認することが出来た。さらに 1-F において観測された中間相は、HS 錯体へのプロトンの接近が LS 錯体からのプロトンの引き離しを引き起こし、HS 錯体の HS 状態、LS 錯体の LS 状態の安定化されることで、形成されることが示された。この結果は、SCO 錯体のスピン転移によって引き起こされた水素結合中のプロトンの移動により、他方の錯体の配位子場、スピン状態の安定性が変化していることを示しており、SCO 誘起プロトン移動は、水素結合ネットワーク中の分子の物性の制御機構として、応用出来ることが示された。本研究で見出された SCO 誘起プロトン移動による物性制御の機構は、SCO 錯体と他の機能性錯体や電荷移動錯体との

組み合わせに応用することで、外場に対して応答しない機能性錯体に対しても、外場誘起 SCO によるプロトン移動を介した、外場による機能性錯体の物性制御が可能になると期待される。

第四章

電場によるスピン状態の制御の実現を目指し、そのための機構、化合物の設計を行った。プロトンの動的挙動を電場印加によって静的状態に切り替えることで、スピン状態を制御することが可能な系の構築を検討し、プロトンの動的—静的状態の変化に応じて、スピン状態が変化する化合物を設計した。第二、第三章と引き続き、プロトンアクセプター部位を有する SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ を基に、水素結合のデザインとして、プロトンの動的挙動の発現が期待される、同じプロトンアクセプター同士での水素結合を形成した錯体—錯体型の水素結合を検討した。一方の配位子がプロトン化された錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})]$ と AsF_6^- アニオンとの組み合わせた化合物 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL})](\text{AsF}_6)$ (1-As) において、室温付近でヒステリシスを伴う二段階の SCO を示す事が磁化率測定、DSC 測定から確認され、さらに結晶中では、錯体同士で末端ピリジン環を介した zig-zag 型の水素結合一次元鎖を形成していることが確認された。スピン転移前後のどちらの相においても、水素結合を形成している二つの末端ピリジン環は同一の環境にあると解析され、水素結合中のプロトン位置を判断することが出来なかった。これは、水素結合中のプロトンが、静的または動的にディスオーダーしていること示唆している。また、第三章の SCO に伴うプロトン移動の挙動が、1-As 中においても引き起こされていることが、結晶構造から示唆された。二段階のスピン状態の変化の間の温度での X 線構造解析では、スピン状態が HS、LS である二種類の錯体が水素結合一次元鎖内で交互に配列しており、水素結合中のプロトンが、HS 錯体に接近、LS 錯体から引き離されている挙動が、末端ピリジン環の CNC 角度の大きさの違いから示唆された。最後に、誘電率測定において、LS 状態から HS 状態への SCO に伴い、比誘電率が增大していく挙動が観測された。この結果は、低温側で静的にディスオーダー状態にあるプロトンが、高温側で動的にディスオーダーした状態となっていること示唆している。電場印加下での顕微ラマンスペクトル測定を、サンプルが LS 状態である室温下で行ったが、スピン転移に由来する変化は確認できなかった。今後、プロトンの動的—静的挙動の変化に伴って SCO を示すと示唆されている

1-As の結晶に対して、動的—静的が切り替わる 320 K 付近にて直流電場の印加を行いながら、構造、スピン状態の変化を、顕微分光法を用いて観察する予定である。

謝辞

本研究に携わる4年の間で、多くの方から様々な形でご指導、ご協力を賜りました。北海道大学から佐藤研究室に編入した当初は、初めて触れる分野の研究や実験、外国人研究者の方々との英語でのコミュニケーションに大変不安がありましたが、同室した外国人研究者の方々、修士の学生方、助教授の先生方の親身な対応とサポートのお陰で、研究生活を軌道に乗せることが出来ました。助教授の金川先生、また広島大学に移動されました、特任助教の姜先生には、研究や研究生活の面で度々、ご指導を頂き、また相談事にも親身に対応して頂きました。中国人研究生の方々は、英語でのコミュニケーションに慣れない当初から辛抱強く相談相手となってくれました。修士課程の中村さん、西野君、学士の福本君と石川君は多忙な研究生活の中、研究室の行事の準備や研究室運営の様々な仕事に尽力してくれました。秘書の上田さんには、事務手続きから学会参加の手続き、その他様々な面でご相談に乗って下さり、大変お世話になりました。皆様のおかげで、充実した研究生活を送ることが出来ました。ありがとうございました。佐藤研究室で研究をする上で、野副さんにはTA、RAに関する事務手続きや、筑紫地区での研究生活における様々な面でサポートして頂き、また突然の相談などにも親身に対応して頂きました。ありがとうございました。

研究面で、中央分析センターの筑紫地区の松本さんには、単結晶 X 線回折測定装置の利用や、解析方法の面で、度々ご相談させて頂きました。北海道大学の武田先生には固体 NMR 測定の依頼や誘電率測定の際に、測定から研究内容の相談まで幅広く対応して頂き、大変お世話になりました。株式会社リガクの佐藤さんには、単結晶 X 線解析の、特に水素結合やプロトン位置の決定に関する相談に対し、ご多忙な中で親身に対応して頂き、多くの問題の解決方法をご提案して頂きました。扶桑製作所の唐津さんには、電場印加実験の面で、素材選びの様な基礎的な点から実験場の様々なノウハウまで、多くのご指導を頂きました。菊池、奥村研究室の奥村先生には、電場印加実験について相談に乗って頂き、電場測定用の器具の作成、さらに顕微紫外可視分光装置の利用など、本研究の目標である電場応答性を目指すうえで、多くのサポートを頂き、またその都度、親

切に対応してもらいました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。

佐藤研究室に編入後、佐藤先生の所属が変わる際に、総合理工学府、物質理工学専攻の新たな研究室として、友岡先生の研究室が受け入れて下さり、籍を置かせて頂きました。友岡先生には、特殊な事情の中、私が総理工の学生として博士後期課程を送るための、また友岡先生の研究室から博士号を取得するための、様々な手続きの対応をして頂きました。さらに、総理工の TA、RA の面から、博士後期課程の学生生活の生活面でも手厚いサポートを頂きました。博士後期課程を送る上での様々な場面で、友岡先生にはお力添えを頂きました。深く感謝しております。

ありがとうございました。

最後になりますが、本研究室への編入当初から今日まで、佐藤先生には日頃から大変お世話になりました。特に、佐藤先生の研究面での手厚いサポートのお陰で、今日までやりたい事や思い付きを自由に制限なく出来る恵まれた研究生活を送ることが出来、またその中で、問題解決に取り組む姿勢を試行錯誤を経て学ばせて頂く事が出来ました。また、研究を進めるに辺り、目指す価値のある研究テーマを与えて頂いたことで、また佐藤先生の正確な研究内容に対する評価を指針にすることで、今日まで迷うことなく研究目標に向かって研究に打ち込むことが出来ました。この4年間の研究生活の中で常に研究に深く没頭することが出来、大変充実した時間を過ごせました。4年前に佐藤研究室を選択して良かったと思っています。

今日まで本研究と研究生活を辛抱強く見守って頂き、ありがとうございました。

充実した博士後期課程の学生生活をサポートして下さった方々、本研究に関わって下さった方々に、改めて御礼申し上げます。

4年間、ありがとうございました。

論文リスト

1. **Takumi Nakanishi**, Osamu Sato.

Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of New Spin Crossover Fe(II) Complexes Forming Short Hydrogen Bonds with Substituted Dicarboxylic Acids,

Crystals. **2016**, 6, 131-138

2. **Takumi Nakanishi**, Osamu Sato.

Crystal structures of Ni(II) compounds comprising neutral Ni(II) hydrazone complexes and dicarboxylic acids,

Acta Crystallographica Section E. **2017**, E73, 103-106

- 1 Zi-Shuo Yao, Masaki Mito, Takashi Kamachi, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Nobuaki Azuma, Yuji Miyazaki, Kazuyuki Takahashi, Kuirun Zhang, **Takumi Nakanishi**, Soonchul Kang, Shinji Kanegawa, Osamu Sato.

Molecular motor-driven abrupt anisotropic shape change in a single crystal of a Ni complex,

Nature Chemistry **2014**, 6, 1079-1083

参考文献

1. 友田 修司, 「基礎量子化学 軌道概念で化学を考える」. □□□□□□□□ **2007**.
2. Johnson, S. L.; Rumon, K. A., Infrared Spectra of Solid 1-1 Pyridine-Benzoic Acid Complexes Nature of Hydrogen Bond as a Function of Acid-Base Levels in Complex. *J Phys Chem-Us* **1965**, *69* (1), 74-&.
3. Sobczyk, L., The specificity of the [NHN](+) hydrogen bonds in protonated naphthalene proton sponges. *Journal of Molecular Structure* **2010**, *972* (1-3), 59-63.
4. Pan, F.; Kalf, I.; Englert, U., N-(6-Methylpyridin-2-yl)mesitylenesulfonamide and acetic acid--a salt, a cocrystal or both? *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71* (Pt 8), 653-7.
5. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Ferretti, V.; Gilli, G., Covalent versus electrostatic nature of the strong hydrogen bond: discrimination among single, double, and asymmetric single-well hydrogen bonds by variable-temperature X-ray crystallographic methods in beta-diketone enol RAHB systems. *J Am Chem Soc* **2004**, *126* (12), 3845-55.
6. Madsen, G. K.; McIntyre, G. J.; Schiott, B.; Larsen, F. K., The low-barrier hydrogen bond of deuterated benzoylacetone probed by very low temperature neutron and X-ray diffraction studies and theoretical calculations. *Chemistry* **2007**, *13* (19), 5539-47.
7. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Antonov, L.; Gilli, G., Variable-temperature X-ray crystallographic and DFT computational study of the N-H...O/N...H-O tautomeric competition in 1-(Arylazo)-2-naphthols. Outline of a transition-state hydrogen-bond theory. *J Am Chem Soc* **2005**, *127* (13), 4943-53.
8. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lyčka, A.; Gilli, G., The Nature of Solid-State N-H...O/O-H...N Tautomeric Competition in Resonant Systems. Intramolecular Proton Transfer in Low-Barrier Hydrogen Bonds Formed by the $\cdots\text{OC}-\text{CN}-\text{NH}\cdots \rightleftharpoons \cdots\text{HO}-\text{CC}-\text{NN}\cdots$ Ketohydrazone-Azoenol System. A Variable-Temperature X-ray Crystallographic and DFT Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13554-13567.
9. Majerz, I.; Olovsson, I., The shape of the potential energy curves for NHN(+) hydrogen bonds and the influence of non-linearity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (21), 3043-3051.
10. Majerz, I.; Olovsson, I., Comparison of the proton-transfer path in hydrogen bonds from theoretical potential-energy surfaces and the concept of conservation of bond order. II. (N-H...N)(+) hydrogen bonds. *Acta Crystallogr B* **2007**, *63* (Pt 4), 650-62.
11. Steiner, T.; Majerz, I.; Wilson, C. C., First O-H-N hydrogen bond with a centered proton obtained by thermally induced proton migration. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40* (14), 2651-2654.
12. Cowan, J. A.; Howard, J. A.; McIntyre, G. J.; Lo, S. M.; Williams, I. D., Variable-temperature neutron diffraction studies of the short, strong hydrogen bonds in the crystal structure of pyridine-3,5-dicarboxylic acid. *Acta Crystallogr B* **2005**, *61* (Pt 6), 724-30.
13. Cowan, J. A.; Howard, J. A. K.; McIntyre, G. J.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D., Variable-temperature neutron diffraction studies of the short, strong N center dot center dot center dot O hydrogen bonds in the 1 : 2 co-crystal of benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridyl. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **2003**, *59*, 794-801.
14. Frantsuzov, I.; Ford, S. J.; Radosavljevic Evans, I.; Horsewill, A. J.; Trommsdorff, H. P.;

- Johnson, M. R., Measurement of proton tunneling in short hydrogen bonds in single crystals of 3,5 pyridinedicarboxylic acid using nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Phys Rev Lett* **2014**, *113* (1), 018301.
15. Majerz, I.; Gutmann, M. J., Temperature-dependent single-crystal neutron diffraction study of the strong OHN hydrogen bond in pyridinium 2,4-dinitrobenzoate. *J Phys Chem A* **2008**, *112* (40), 9801-6.
16. Gilli, P.; Pretto, L.; Bertolasi, V.; Gilli, G., Predicting hydrogen-bond strengths from acid-base molecular properties. The pK(a) slide rule: toward the solution of a long-lasting problem. *Acc Chem Res* **2009**, *42* (1), 33-44.
17. Gilli, P.; Pretto, L.; Gilli, G., PA/pKa equalization and the prediction of the hydrogen-bond strength: A synergism of classical thermodynamics and structural crystallography. *Journal of Molecular Structure* **2007**, *844-845*, 328-339.
18. Cowan, J. A.; Howard, J. A.; Mason, S. A.; McIntyre, G. J.; Lo, S. M.; Mak, T.; Chui, S. S.; Cai, J.; Cha, J. A.; Williams, I. D., Neutron diffraction studies of the 1:1 and 2:1 cocrystals of benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *Acta Crystallogr C* **2006**, *62* (Pt 4), o157-61.
19. Majerz, I.; Malarski, Z.; Sobczyk, L., Proton transfer and correlations between the C-O, O-H, N-H and O center dot center dot center dot N bond lengths in amine phenolates. *Chemical Physics Letters* **1997**, *274* (4), 361-364.
20. Ishikita, H.; Saito, K., Proton transfer reactions and hydrogen-bond networks in protein environments. *J R Soc Interface* **2014**, *11* (91), 20130518.
21. Kandori, H., Hydration switch model for the proton transfer in the Schiff base region of bacteriorhodopsin. *Biochim Biophys Acta* **2004**, *1658* (1-2), 72-9.
22. Kandori, H., Role of internal water molecules in bacteriorhodopsin. *Biochim Biophys Acta* **2000**, *1460* (1), 177-91.
23. Ueda, A.; Yamada, S.; Isono, T.; Kamo, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Yamamoto, K.; Nishio, Y.; Mori, H., Hydrogen-bond-dynamics-based switching of conductivity and magnetism: a phase transition caused by deuterium and electron transfer in a hydrogen-bonded purely organic conductor crystal. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (34), 12184-92.
24. Horiuchi, S.; Kobayashi, K.; Kumai, R.; Minami, N.; Kagawa, F.; Tokura, Y., Quantum ferroelectricity in charge-transfer complex crystals. *Nat Commun* **2015**, *6*, 7469.
25. Kagawa, F.; Horiuchi, S.; Tokunaga, M.; Fujioka, J.; Tokura, Y., Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet. *Nature Physics* **2010**, *6* (3), 169-172.
26. Brewer, C.; Brewer, G.; Butcher, R. J.; Carpenter, E. E.; Cuenca, L.; Noll, B. C.; Scheidt, W. R.; Viragh, C.; Zavalij, P. Y.; Zielaski, D., Synthesis and characterization of manganese(II) and iron(III) d5 tripodal imidazole complexes. Effect of oxidation state, protonation state and ligand conformation on coordination number and spin state. *Dalton Trans* **2006**, (8), 1009-19.
27. Horiuchi, S.; Noda, Y.; Hasegawa, T.; Kagawa, F.; Ishibashi, S., Correlated Proton Transfer and Ferroelectricity along Alternating Zwitterionic and Nonzwitterionic Anthranilic Acid Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (18), 6193-6197.
28. Horiuchi, S.; Kagawa, F.; Hatahara, K.; Kobayashi, K.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Tokura, Y., Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles. *Nat Commun* **2012**, *3*, 1308.

29. Horiuchi, S.; Kumai, R.; Tokura, Y., A supramolecular ferroelectric realized by collective proton transfer. *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46* (19), 3497-501.
30. Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Picozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y., Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal. *Nature* **2010**, *463* (7282), 789-92.
31. Horiuchi, S.; Ishii, F.; Kumai, R.; Okimoto, Y.; Tachibana, H.; Nagaosa, N.; Tokura, Y., Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules. *Nat Mater* **2005**, *4* (2), 163-6.
32. Harada, J.; Shimojo, T.; Oyamaguchi, H.; Hasegawa, H.; Takahashi, Y.; Satomi, K.; Suzuki, Y.; Kawamata, J.; Inabe, T., Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules. *Nat Chem* **2016**, *8* (10), 946-52.
33. Tokunaga, Y.; Taguchi, Y.; Arima, T.-h.; Tokura, Y., Electric-field-induced generation and reversal of ferromagnetic moment in ferrites. *Nature Physics* **2012**, *8* (11), 838-844.
34. Chiba, D.; Fukami, S.; Shimamura, K.; Ishiwata, N.; Kobayashi, K.; Ono, T., Electrical control of the ferromagnetic phase transition in cobalt at room temperature. *Nat Mater* **2011**, *10* (11), 853-6.
35. Harzmann, G. D.; Frisenda, R.; van der Zant, H. S.; Mayor, M., Single-Molecule Spin Switch Based on Voltage-Triggered Distortion of the Coordination Sphere. *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54* (45), 13425-30.
36. Baadji, N.; Piacenza, M.; Tugsuz, T.; Della Sala, F.; Maruccio, G.; Sanvito, S., Electrostatic spin crossover effect in polar magnetic molecules. *Nat Mater* **2009**, *8* (10), 813-7.
37. Takahashi, K.; Cui, H. B.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Mori, H.; Tajima, H.; Einaga, Y.; Sato, O., Evidence of the chemical uniaxial strain effect on electrical conductivity in the spin-crossover conducting molecular system: [Fe(III)(qnal)₂][Pd(dmit)₂]₅.acetone. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (21), 6688-9.
38. Ohshima, T.; Shibuguchi, T.; Fukuta, Y.; Shibasaki, M., Catalytic asymmetric phase-transfer reactions using tartrate-derived asymmetric two-center organocatalysts. *Tetrahedron* **2004**, *60* (35), 7743-7754.
39. Shan, N.; Bond, A. D.; Jones, W., Crystal engineering using 4,4'-bipyridyl with di- and tricarboxylic acids. *Crystal Engineering* **2002**, *5* (1), 9-24.
40. Yamaguchi, S.; Kamikubo, H.; Kurihara, K.; Kuroki, R.; Niimura, N.; Shimizu, N.; Yamazaki, Y.; Kataoka, M., Low-barrier hydrogen bond in photoactive yellow protein. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2009**, *106* (2), 440-4.
41. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C., Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalton Trans* **2005**, (12), 2062-79.
42. Majerz, I.; Olovsson, I., The shape of the potential energy curves for NHN(+) hydrogen bonds and the influence of non-linearity. *Phys Chem Chem Phys* **2008**, *10* (21), 3043-51.
43. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Ferretti, V.; Gilli, G., Covalent versus electrostatic nature of the strong hydrogen bond: Discrimination among single, double, and asymmetric single-well hydrogen bonds by variable-temperature X-ray crystallographic methods in beta-diketone enol RAHB systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 3845-3855.
44. Chang, M.; Kobayashi, A.; Nakajima, K.; Chang, H. C.; Kato, M., Dimensionality control of vapochromic hydrogen-bonded proton-transfer assemblies composed of a bis(hydrazone)iron(II)

complex. *Inorg Chem* **2011**, *50* (17), 8308-17.

45. Kobayashi, A.; Dosen, M. A.; Chang, M.; Nakajima, K.; Noro, S.; Kato, M., Synthesis of metal-hydrazone complexes and vapochromic behavior of their hydrogen-bonded proton-transfer assemblies. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (43), 15286-98.

46. Zhang, L.; Xu, G. C.; Xu, H. B.; Zhang, T.; Wang, Z. M.; Yuan, M.; Gao, S., Abrupt spin transition around room temperature and light induced properties in Fe(II) complexes with N4O2 coordination sphere. *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46* (15), 2554-6.

47. Hill, S.; Datta, S.; Liu, J.; Inglis, R.; Milios, C. J.; Feng, P. L.; Henderson, J. J.; del Barco, E.; Brechin, E. K.; Hendrickson, D. N., Magnetic quantum tunneling: insights from simple molecule-based magnets. *Dalton Trans* **2010**, *39* (20), 4693-707.

48. Sathyadevi, P.; Krishnamoorthy, P.; Alagesan, M.; Thanigaimani, K.; Muthiah, P. T.; Dharmaraj, N., Synthesis, crystal structure, electrochemistry and studies on protein binding, antioxidant and biocidal activities of Ni(II) and Co(II) hydrazone complexes. *Polyhedron* **2012**, *31* (1), 294-306.

49. Ababei, L. V.; Kriza, A.; Andronesco, C.; Musuc, A. M., Synthesis and characterization of new complexes of some divalent transition metals with 2-acetyl-pyridyl-isonicotinoylhydrazone. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *107* (2), 573-584.

50. Aakeröy, C. B.; Hussain, I.; Forbes, S.; Desper, J., Exploring the hydrogen-bond preference of N-H moieties in co-crystals assembled via O-H(acid)···N(py) intermolecular interactions. *CrystEngComm* **2007**, *9* (1), 46-54.

51. Haddad, M. S.; Lynch, M. W.; Federer, W. D.; Hendrickson, D. N., Spin-Crossover Ferric Complexes - Curiosities Observed for Unperturbed Solids. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (1), 123-131.

52. Haddad, M. S.; Federer, W. D.; Lynch, M. W.; Hendrickson, D. N., Spin-Crossover Ferric Complexes - Unusual Effects of Grinding and Doping Solids. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (1), 131-139.

53. Bis, J. A.; Zaworotko, M. J., The 2-aminopyridinium-carboxylate supramolecular heterosynth: A robust motif for generation of multiple-component crystals. *Cryst Growth Des* **2005**, *5* (3), 1169-1179.

54. Patel, R. N.; Singh, A.; Sondhiya, V. P.; Singh, Y.; Shukla, K. K.; Patel, D. K.; Pandey, R., Synthesis, characterization, and biological activity of nickel(II) complexes with a tridentate Schiff base derived from heterocyclic aldehyde. *Journal of Coordination Chemistry* **2012**, *65* (5), 795-812.

55. Pietsch, M.; Häcker, H.-G.; Schnakenburg, G.; Hoffbauer, W.; Nieger, M.; Gütschow, M., Structural characterization of two salts derived from tetrafluorophthalic acid and isopropylamine. *Journal of Molecular Structure* **2008**, *878* (1-3), 131-138.

56. Bhunia, M. K.; Das, S. K.; Bhaumik, A., Temperature induced proton transfer in a hydrogen bonded supramolecule. *Chemical Physics Letters* **2010**, *498* (1-3), 145-150.

57. 西原 寛, 田中 晃二, 市村 彰男 「金属錯体の電子移動と電気化学」. □□□□ **2013**.

58. Maia, P. I. D.; Deflon, V. M.; de Souza, E. J.; Garcia, E.; de Sousa, G. F.; Batista, A. A.; de Figueiredo, A. T.; Niquet, E., Biomimetic oxovanadium(IV) and (V) complexes with a tridentate (N,N,O)-donor hydrazone ligand. Two X-ray crystal structure modifications of (2-acetylpyridine-benzoylhydrazone)dioxovanadium(V). *Transition Metal Chemistry* **2005**, *30* (4), 404-410.

59. Bernhardt, P. V.; Wilson, G. J.; Sharpe, P. C.; Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R., Tuning the antiproliferative activity of biologically active iron chelators: characterization of the

coordination chemistry and biological efficacy of 2-acetylpyridine and 2-benzoylpyridine hydrazone ligands. *J Biol Inorg Chem* **2008**, *13* (1), 107-19.

60. Holland, J. M.; McAllister, J. A.; Kilner, C. A.; Thornton-Pett, M.; Bridgeman, A. J.; Halcrow, M. A., Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of $[\text{FeL}_2]^{2+}$ [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, (4), 548-554.

61. Nihei, M.; Yanai, Y.; Hsu, I. J.; Sekine, Y.; Oshio, H., A Hydrogen-Bonded Cyanide-Bridged $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ Square Complex Exhibiting a Three-Step Spin Transition. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**.

62. Bonhommeau, S.; Guillon, T.; Lawson Daku, L. M.; Demont, P.; Sanchez Costa, J.; Letard, J. F.; Molnar, G.; Bousseksou, A., Photoswitching of the dielectric constant of the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]\text{H}_2\text{O}$. *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, *45* (10), 1625-9.