

新規プロトン結合スピントランザクション錯体の開発と単結晶中性子構造解析

(九大先導研¹・原子力機構 J-PARC²) ○中西 匠¹・大原 高志²・佐藤 治¹

Development and single-crystal neutron structural analysis of a new Iron(II) complex exhibiting the proton transfer coupled spin transition (¹IMCE, Kyushu Univ., ²J-PARC JAEA)
○Takumi Nakanishi,¹ Takashi Ohhara,² Osamu Sato¹

Proton transfer phenomenon in solid state is an attractive research target for the development of functional materials. The Iron(II) complexes exhibiting the proton transfer coupled spin transition (PCST) have been developed to investigate the fundamental aspect of proton transfer phenomenon in solid state, and to achieve a new phenomenon such as the spin transition controlled by electric field. Recently, we developed the new Iron(II) PCST complex **[3OMe]** that can form relatively large crystal compared with the reported PCST complexes. In this study, the single-crystal neutron diffraction measurement of **[3OMe]** was performed to demonstrate the occurrence of the proton transfer with spin transition, and the reliability of the qualitative determination of the proton position by the single-crystal X-ray measurement and IR spectra.

Keywords : Proton Transfer; Spin Transition; Neutron Diffraction; Hydrazone Complex

固体中におけるプロトン移動現象は近年、強誘電性や物性のスイッチングなど多様な機能の発現に応用されている。当研究グループではプロトン移動とスピントランザクションを連動する錯体（プロトン結合スピントランザクション錯体）を基盤に、固体材料における新規機能の開拓やプロトン移動現象の基礎的な研究を行っている。最近、我々は新たなプロトン結合スピントランザクション錯体(**[3OMe]**)を開発し、この錯体が図1に示すような比較的大きなサイズの結晶を形成することを見出した。本研究では、プロトン結合スピントランザクション錯体において実際にプロトン移動が起きていることを確かめることを目的に、**[3OMe]**の巨大結晶を用いて単結晶中性子回折測定を行い、スピントランザクション前後でのプロトン位置の変化について検討を行った。

[3OMe]の磁化率測定の結果から、150 K から 350 K の温度範囲で緩やかなスピントランザクションを発現する事を確認した。このスピントランザクションに伴うプロトン位置の変化を 350 K および 130 K における単結晶 X 線回折測定、IR スペクトル測定により調べたところ、従来のプロトン結合スピントランザクション錯体と同様に、プロトン位置の変化に由来する結合角、電子密度位置、スペクトルの変化が確認された。実際にプロトンが移動していることを確かめるために、単結晶中性子回折測定を 130 K および 350 K にて行った結果、350 K ではヒドラゾン部位にプロトンが観測されたのに対し、130 K ではピリジン側にプロトンが観測された (Fig. 2)。以上の結果により、プロトン結合スピントランザクション錯体では実際にスピントランザクションと連動してプロトン移動が起きていることが裏付けられた。



Figure 1. Crystal size of **[3OMe]**.

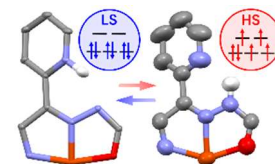


Figure 2. Hydrogen atom location at HS and LS state in **[3OMe]** determined by single-crystal neutron diffraction measurement.