

## 光誘起スピン転移を示す多孔性金属錯体による光応答ナノ空間の構築 Construction of light responsive nano-space with using light induced spin-transition type microporous coordination polymers

松田 亮太郎<sup>a</sup>, 坪根 良平<sup>b</sup>, 佐藤 治<sup>a</sup>  
Ryotaro Matsuda<sup>a</sup>, Ryohei Tsubone<sup>b</sup>, Osamu Sato<sup>a</sup>

<sup>a</sup>九州大学先端物質化学研究所, <sup>b</sup>九州大学総合理工学府

<sup>a</sup>Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,

<sup>b</sup>Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

[Na<sub>0.148</sub>Co<sub>1.426</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] · 4.7H<sub>2</sub>O(**1**)および[Co<sup>III</sup>(4,4-dmobbpy)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[FeII(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>](**2**) (4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine)を合成し、磁化率を測定すると共に、SPring-8のBL02B2ラインで粉末X線回折測定を温度を変化させながら行った。これらの錯体は温度変化に伴ってスピン転移を示し、それぞれ同時に構造変化を示すことが明らかとなった。また同様にスピン転移を示す錯体**3**および錯体**4**に関して光応答性の検討を行った

The X-ray powder diffraction patterns of the complex [Na<sub>0.148</sub>Co<sub>1.426</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] · 4.7H<sub>2</sub>O(**1**) and [Co<sup>III</sup>(4,4-dmobbpy)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[FeII(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>](**2**) (4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine) were measured at SPring-8 on BL02B2 beamline. The patterns of **1** and **2** were changed with changing temperature, which was consistent with the results of the magnetic measurement. We also examined the light response for similar spin transition type complexes **3** and **4**.

キーワード：スピン転移

### 緒言

近年、新しい機能性物質として集積型金属錯体が盛んに合成され、磁性、吸着、誘電性において特異な性質が多く報告されている。特に構造体中にナノ孔を有している多孔性配位高分子では細孔中のゲスト分子の吸脱着によりフレームワークの性質が変化する可能性があり、吸着物性と磁性や光物性などの物性が相互に制御可能な新しい多重機能物質として期待される<sup>[1]</sup>。本研究では、原子間電子移動によって金属上のスピン状態が大きく変化するコバルト-鉄シアノ錯体に注目し、プルシアンブルー類似体と新規に合成したクラスター型のコバルト-鉄シアノ錯体および1次元鉄錯体のそれぞれに関して in-situでの粉末X線回折測定をSPring-8のBL02B2で行うとともに磁気測定を行い、そのゲスト応答性と

光応答性に関して検討を行った。

### 実験

磁化率測定はSQUID磁化率測定装置を用い、磁場5000 Gの下で温度範囲5—400 Kにおいて加熱、冷却しながら行った。また、高輝度放射光施設SPring-8のBL02B2ビームラインにおいて放射光(波長=0.8Å)を用いた粉末X線回折測定を温度を変化させながら測定を行った。

### 結果および考察

密閉系で雰囲気制御可能な磁気測定システムを構築し、それを用いて370 Kにおいて減圧しながら、プルシアンブルー類似体の鉄-コバルトシアノ錯体 [Na<sub>0.148</sub>Co<sub>1.426</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] · 4.7H<sub>2</sub>O (**1**)の磁化率の測定を行った。その結果、脱溶媒に伴って磁化が減少する現象が見出された。また、結晶溶媒を含む化合物は大

きなスピン転移を示したが、脱溶媒した化合物はまったくスピン転移を示さなかった。続いて SPring-8、BL02B2 において同様に 400 K で減圧しながら粉末 X 線回折測定を行った (Fig. 1)。その結果、徐々に構造が収縮することが明らかとなり、この系において、外部雰囲気、スピン状態、結晶構造の変化が密接に関連することが明らかとなった。

一方、新規に合成した錯体  $[\text{Co}^{\text{III}}(4,4\text{-dmobpy})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2[\text{BPh}_4]$  (**2**) (4,4-dmobpy = 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine) は trigonal bipyramid の 5 核のクラスター構造を有していた。この錯体 **2** を 400K まで昇温させながら磁気測定を行うと、溶媒の脱着を伴った急激なスピン転移を示した。続いて 400K から温度を冷却していくと、Fe から Co への電子移動に伴ったスピン転移挙動を示した。錯体 **2** に関しても SPring-8、BL02B2 において粉末 X 線回折測定を行った結果、スピン転移を示す温度領域において構造が大きく変化する事が明らかとなった (Fig. 2)。

錯体 **1** および錯体 **2** と同型の錯体  $[\text{Co}^{\text{III}}(4,4\text{-dmbpy})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{1/3} \cdot (\mathbf{3})$  (4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) に関して脱溶媒したのち、低温において光を照射しながら磁性及び IR の測定を行った結果、光によって電子移動が誘起されることがわかった。

さらに、新しく合成した 1 次元鉄錯体  $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$  (L=2,6-di(1H-pyrazol-1-yl)isonicotinic

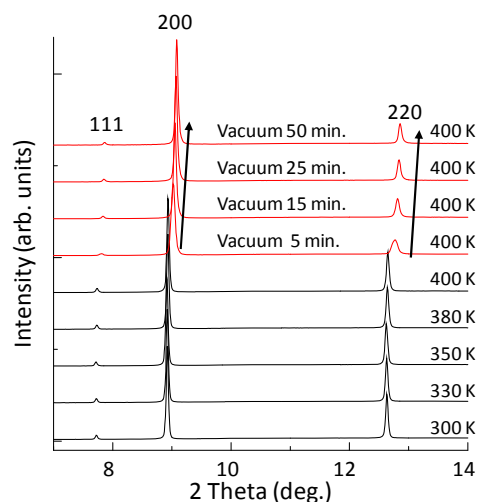


Fig. 1: Temperature dependence of X-ray diffraction of **1**.

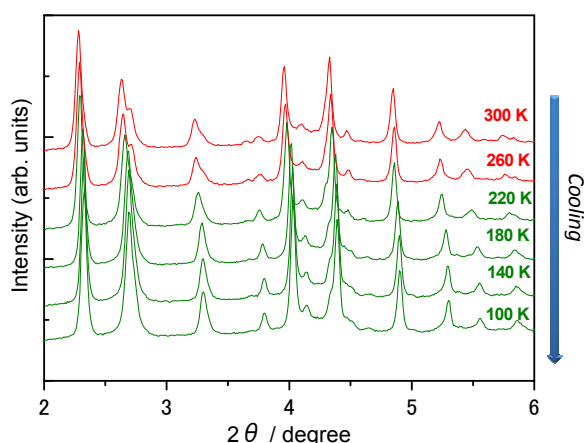


Fig. 2: Temperature dependence of X-ray diffraction of **2**.

acid) に関して低温において光を照射しながら、同様に BL02B2 において雰囲気を制御して粉末 X 線回折測定を行った。その結果、光照射によってスピン転移が誘起されナノ細孔空間が拡大する事がわかった。

#### 参考文献

[1] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1790 -1791, 2006.

#### 論文発表状況・特許状況

[2] 第 58 錯体化学討論会にて発表予定