

【専任教員の研究紹介】
集積型錯体の構築とスピン状態制御 中島 覚

多孔性集積型錯体は種々の物性発現の源となる金属原子と分子設計性を有する有機配位子を持つとともに、空孔が存在するため、これを利用した物性制御が可能となる(図 1)。一方、鉄二価錯体はd電子を6個持つが、配位子場の強さに依存して高スピン(HS)状態か低スピン(LS)状態を取る。中間の配位子場であれば温度等によりスピン状態が変化する(図 2)。溶液中だとただらかに変化のみだが、結晶中では錯体間の相互作用に依存する。場合によってはヒステリシスを伴う。従って、どのように錯体を集積するかが重要となる。

*anti-gauche*異性を持つ1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpa)を架橋配位子として用いることにより、その異性を反映した多彩な集積構造(1D直鎖構造、2Dグリッド構造、相互貫入構造)を得た。そのままでは高スピン状態のみを示したが、空孔に有機分子を導入することによりスピנקロスオーバーを実現した。そして、集積構造の違い、ゲスト分子の違い、アニオンの違いによりその挙動が制御できることが分かった。さらに、この系においてメスバウアーパラメータと転移温度との間に密接な関係が見られた。

架橋配位子を 1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpp)に変えることにより、2枚のグリッド構造が二次元的に相互貫入し、それらが積み重なった大変珍しい集積構造を得た。合成溶媒を変えることにより、ベンゼンを包接した1D鎖状構造を得た。この系では、ベンゼン分子の可逆的な吸脱着がみられるとともに、可逆的な集積構造の変化も見られた(図3)。アニオンを選択することにより、集積構造の可逆的な変化に伴いスピン状態をスイッチさせることに成功した。

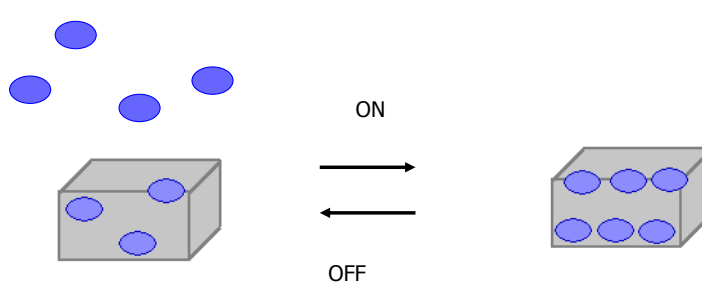


図 1 ゲスト分子の吸脱着による物性制御

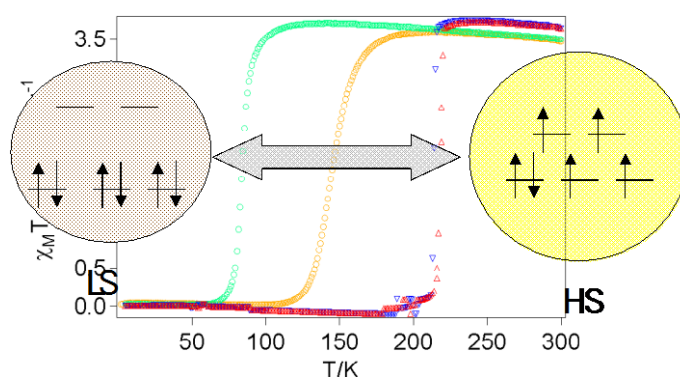


図 2 スピン状態の変化

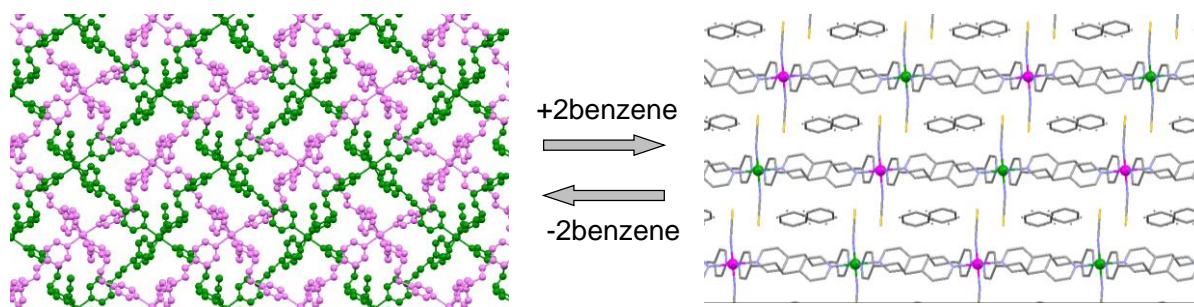


図 3 ベンゼン分子の吸脱着に伴う集積構造の可逆的な変化

- 1) T. Morita, S. Nakashima, K. Yamada, and K. Inoue, *Chem. Lett.*, **35**, 1042-1043 (2006).
- 2) M. Atsuchi, H. Higashikawa, Y. Yoshida, S. Nakashima, and K. Inoue, *Chem. Lett.*, **36**, 1064-1065 (2007).
- 3) S. Nakashima, T. Morita, and K. Inoue, *Hyperfine Interact.*, **188**, 107-111 (2009).
- 4) M. Atsuchi, K. Inoue, and S. Nakashima, *Inorg. Chim. Acta*, **370**, 82-88 (2011).