

多孔性配位高分子  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  における

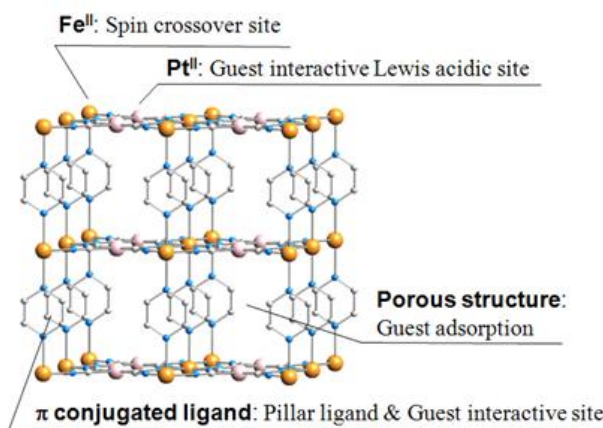
## ヨウ素移動とスピン状態の自在制御

(京大院工・九大院理・JST/ERATO・京大 iCeMS・理研・Valencia Univ.)

○大谷亮・米田宏・大場正昭・古川修平・堀毛奈央・Ana B. Gaspar・Jose A. Real・北川進

## 【緒言】

規則的細孔構造を有する多孔性配位高分子は、その高い設計性や構造柔軟性などの特徴を活かして、特異な吸着挙動、気体の分離、触媒反応といった機能について盛んに研究されている。我々のグループは、骨格構造の構成要素である金属イオンにスピncrossover現象を起こす  $\text{Fe}^{\text{II}}$  のイオンを組み込んだ多孔性配位高分子  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (**1**; pz = ピラジン) を用いて、ゲスト分子によるスピン状態の可逆的な変換に成功した (Fig.1)<sup>[1]</sup>。化合物 **1** は、室温付近において約 25 K のヒステリシスを伴ったスピン転移を示した ( $T_{1/2}^{\uparrow} = 309 \text{ K}$ ,  $T_{1/2}^{\downarrow} = 285 \text{ K}$ )。このヒステリシス領域において、ベンゼンなどの溶媒分子を吸着させると高スピン (HS) 状態が安定化されるが、 $\text{CS}_2$  を吸着させた場合は、熱力学的に不利な低スピン (LS) 状態が安定化されることが分かった。単結晶構造解析と理論計算からホスト-ゲスト相互作用とスピン状態の相関について検討したところ、**1** の構造には (1) ピラー配位子であるピラジンの間と、(2) オープンメタルサイト (OMS) として機能する白金の間、の2つの相互作用部位が存在し、 $\text{CS}_2$  とこの両方の部位の間には van der Waals 相互作用が働いており、LS 状態の安定化には OMS との相互作用が重要であることが分かった。

Fig. 1 多孔性配位高分子 **1** の構造

本研究では、骨格中に存在する OMS をより有効に利用するために、白金と強い相互作用が期待できるハロゲン分子のうち、ヨウ素をゲストとして骨格内に導入することで、スピン転移温度の制御を検討した。更に、その過程で見つかったスピン転移に起因したヨウ素の移動現象について考察した。

## 【結果と考察】

嫌気条件下で、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  とピラジンを含む水溶液に  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{I}_2$  の MeOH 溶液を混合・静置することで  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{III/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})]\}$  (**1**⇌**I**) の単結晶を得た。単結晶構造解析から、ヨウ素は Pt に酸化的に付加しており、骨格中には  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  と  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{I})_2(\text{CN})_4]^{2-}$  が 1:1 で存在していることが分かった (Fig.2)。この  $\text{Pt}^{\text{II}}$  と  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  の存在は、XPS から確認した。Fe : Pt : I の比率は、蛍光 X 線分析、TGA および元素分析より確認した。SQUID を用いた磁化率の温度依存性の測定から、**1**⇌**I** は室温で LS 状態が安定化さ

れており、スピン転移温度 ( $T_{1/2}^{\uparrow} = 398 \text{ K}$ ,  $T_{1/2}^{\downarrow} = 383 \text{ K}$ ) が **1** と比べて約 100 K 上昇していることが分かった(Fig.3) [2]。

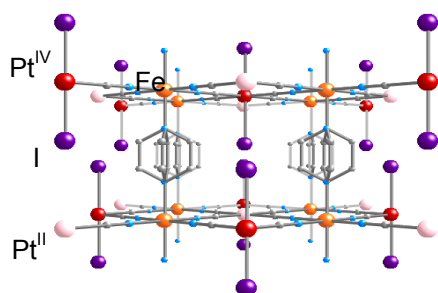


Fig.2 錯体 **1-I** の構造

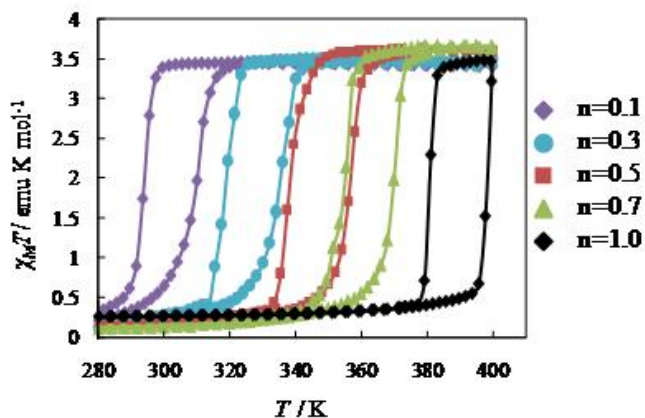


Fig.3  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{III/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$  のスピン転移挙動

更に、**1-I** と **1** を固相状態で混合して DSC を測定すると、1 回目のスキャンで観測された **1-I** と **1** のスピン転移に対応するピークが、2回目では消失して異なる温度に1つのピークが出現することが分かり、**1-I** のヨウ素が **1** に移動・拡散して均一な化合物となることが示唆された。この現象について、DSC、温度可変顕微ラマンスペクトル測定を用いて詳細に検討したところ、(1) ヨウ素が **1-I** と **1** の粒子界面を通して移動している、(2) ヨウ素の移動は **1-I** が HS 状態へとスピン転移することで始まる、ことが明らかになった。また、このヨウ素の状態についての知見を得るために、ヨウ素メスbauer測定を検討している。

次に、**1-I** のヨウ素含有量の制御を検討した。合成段階でヨウ素添加量を調整する方法では、その制御は困難であった。上記のヨウ素の移動・拡散現象を利用して、**1-I** と **1** の比率を変えて混合し、420 K で加熱処理すると、ヨウ素の割合が精密に制御された  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$  ( $n = 0.0 \sim 1.0$ ) が得られた。Fig.3 に示すように、これらの化合物は、いずれも **1** と同様のヒステリシスを有するスピン転移を示した。このスピン転移温度をヨウ素含有量  $n$  に対してプロットすると、Fig.4 に示す直線的な相関が見出され、 $T_{1/2}^{\uparrow}$  を 300 – 400 K の範囲で自在に制御することに成功した。

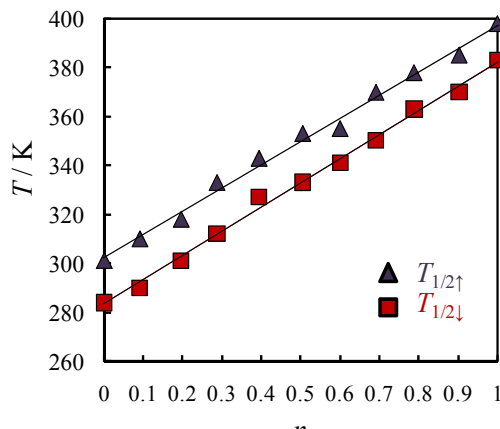


Fig.4  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{III/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$  のスピン転移温度とヨウ素含有量  $n$  の相関

## References

- [1] M.Ohba, J.A.Real, S.Kitagawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4767-4771.  
 [2] M.Ohba, J.A.Real, S.Kitagawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8944-8947.