

磁気双安定な多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ のヨウ素吸着による 大きなヒステリシスの発現

(京大院工・九大院理・理研・京大原子炉・京大 iCeMS)

○大谷亮・米田宏・大場正昭・堀彰宏・北尾真司・瀬戸誠・北川進

【緒言】

規則的細孔構造を有する多孔性金属錯体は、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、触媒反応等の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ントスオーバー現象を示す Fe^{II} イオンを組み込んだ多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (Fig.1; M = Pt (1), Pd (2); pz = ピラジン) を用いて、ゲスト分子によるスピン状態の自在制御を検討してきた^[1]。化合物 1、2 は室温付近において約 20 K のヒステリシスを伴ったスピン転移を示す ($T_{1/2\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 284 \text{ K}$)。これまでに、1 にヨウ素を吸着させることで、骨格中で Open-metal-site として機能する Pt 部位へのヨウ素の酸化的付加反応、および細孔中におけるヨウ素の移動現象を利用した 300 K ~ 400 K の範囲におけるスピン転移温度の自在制御を達成した^[2]。

本発表では、Open-metal-site が Pd であり、化合物 1 とは異なるゲスト応答性が期待される化合物 2 へヨウ素を導入し、スピン転移挙動の変化について検討した。更に、その機構について、細孔中でのヨウ素の状態を詳細に調べることで考察した。

【結果と考察】

多孔性金属錯体 2 の粉末をヨウ素蒸気に曝すことで、均一なヨウ素導入体 2 \rightarrow I を得た。TGA および元素分析から 2 \rightarrow I の組成を $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{I}_{1.5}$ と決定した。磁化率の温度依存測定から、2 \rightarrow I が 117 K の広いヒステリシスを伴ったスピン転移を示すことを確認した ($T_{1/2\uparrow} = 320 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 203 \text{ K}$; Fig.2)。2 と比較すると、ヨウ素の導入によりヒステリシス幅が約 6 倍に拡大したことが分かる。このヒステリシス幅の拡大を誘起したホスト-ゲスト相互作用について、XPS、ラマンスペクトル、 ^{129}I -メスバウアスペクトル測定を用いて検討した。

まず、ホスト-ゲスト相互作用について、2 \rightarrow I の HS、LS 両相における XPS 測定によって検討した。2 と比較して、両相において骨格に含まれる各元素のピークに大きな変化が観測されなかったことから、ヨウ素と骨格との強い相互作用は無いと言える。一方で、ヨウ素のスペクトルが

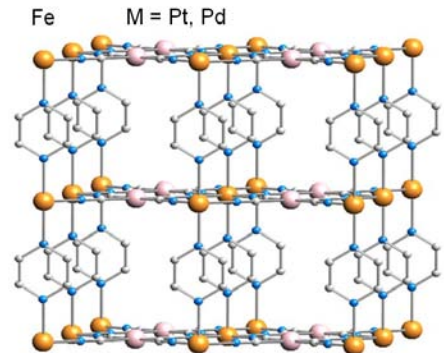


Fig. 1 化合物 1、2 の構造

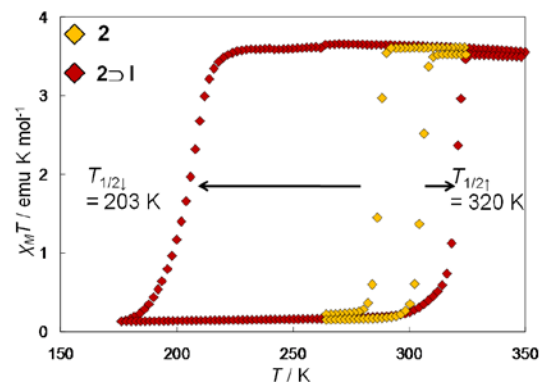


Fig.2 2、2 \rightarrow I のスピン転移挙動

変化したことから、スピン転移に伴い細孔中のヨウ素の状態の変化が示唆された。そこで、ヨウ素の配列と状態について、ラマンスペクトル測定を用いて検討したところ、HS 相においては 160 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観測されたのに対して、LS 相ではそれに加えて 97 cm^{-1} に新たなピークが現れた。過去の文献^[3]から、LS 相でのピークは、ヨウ素に約 5 MPa 以上の高圧をかけた状態と一致していることが分かった。すなわち、**2I** の細孔中においてヨウ素は、HS 相ではバルク状態であるが、LS 相へのスピン転移による、骨格の収縮によりヨウ素がバルクの高圧相に類似した構造へと変化したことが示唆された。次に、より詳細にヨウ素の電子状態を決定するために、京都大学原子炉実験所において ^{129}I -メスバウアスペクトル測定を行った。He 雰囲気化 15 K において、LS 相の測定を行ったところヨウ素は、やや負電荷・中性・やや正電荷の 3 サイトの存在が観測され、部分的に電荷分離した状態を取っていることが分かった。更に、低温でも HS 相と同等の骨格を維持する類縁体 $\{\text{Ni}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{I}_{1.5}$ (**3I**) を合成し同様の測定を行ったところ、**2I** の LS 相よりもブロードなスペクトルが得られヨウ素が細孔内でディスオーダーしていることが示された (Fig.3)。

これらの測定から **2I** の示す広いヒステリシスを伴ったスピン転移について考察すると、(1) HS 相において、ヨウ素は細孔中でディスオーダーしており骨格との相互作用は弱く、ゲスト分子としてのサイズ効果が支配的であるため、**2** と比較して転移温度が大きく低下 (203 K) する、(2) LS 相においては、ヨウ素の配列が細孔内でオーダーした結果、相対的にホスト-ゲスト相互作用が強くなり、 320 K まで LS 相が安定化される、と考えられる。すなわち、ホスト骨格の示すスピン転移とゲスト分子であるヨウ素の大きな状態変化が同期的に起こることによって、広いヒステリシスを実現したと言える。現在、MEM/Rietveld 法を用いた詳細な構造解析について検討している。

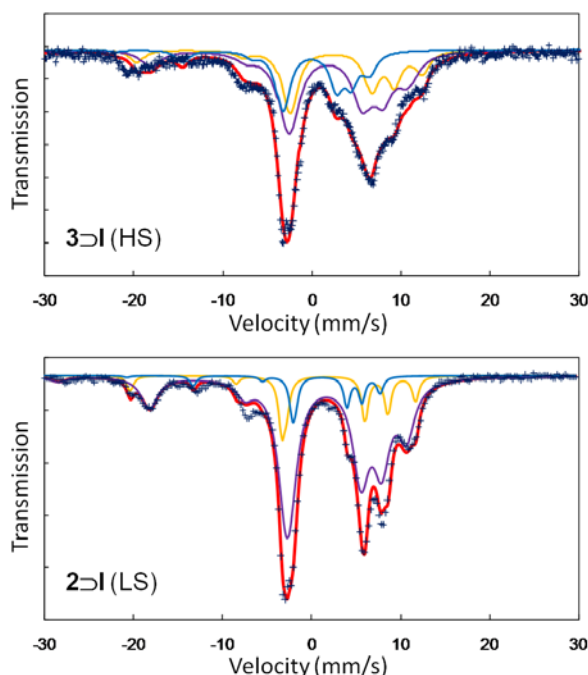


Fig.3 **2I** と **3I** の ^{129}I -メスバウアスペクトル

References

- [1] M. Ohba, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4767.
- [2] R. Ohtani, M. Ohba, S. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600.
- [3] A. Congeduti, U. Buontempo *et al.*, *Physical Review B*, **2002**, 65, 014302.