

CuMo 系オクタシアノ錯体における室温近傍での光誘起電荷移動現象
(東大院理¹, NEXT-JSPS², CREST-JST³) 梅田喜一¹, 所裕子^{1,2}, 中川幸祐¹, 大越慎一^{1,3}

Photoinduced charge transfer in copper(II) octacyanomolybdate(IV)
around room temperature

(Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo¹; NEXT-JSPS²; CREST-JST³)
Yoshikazu Umeta¹, Hiroko Tokoro^{1,2}, Kosuke Nakagawa¹, Shin-ichi Okoshi^{1,3}

【序】当研究室ではこれまでに、光や電場などの外部刺激に応答する様々なオクタシアノ架橋型金属錯体を報告してきた¹⁻⁴。例えば、CuMo オクタシアノ錯体系では、可視光可逆光磁性や強誘電性を示す 3 次元構造体 $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ や、低温領域で光可逆な磁化率変化を示す 2 次元構造体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**; cyclam = 1, 4, 8, 11-tetraazacyclodecane) を報告してきた²⁻⁴。本研究では、**1** における室温近傍での光電荷移動現象を見出したので報告する。

【実験】錯体 **1** は、 $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2$ 水溶液を混合することにより赤紫色粉末として得た。分光測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) を、試料の温度制御にはクライオスタットを用いた。また、照射用光源としては半導体 CW レーザー ($h\nu_1$; 410 nm, 50 mW cm⁻²) を用いた。

【結果と考察】錯体 **1** の結晶構造は、単斜晶系 ($P2_1/c$)、格子定数は $a = 10.2554(4)\text{\AA}$, $b = 25.239(1)\text{\AA}$, $c = 17.4581(9)\text{\AA}$, $\beta = 99.077(2)^\circ$ であった。Cu と Mo はシアノ基で架橋され、 ca 面に広がる 2 次元ネットワーク構造を形成しており (図 1)、Cu と Mo の配位構造はそれぞれ 6 配位擬八面体 (D_{4h}) とドデカヘドロン (D_{2d}) であった。図 2 に、**1** の 273 K における IR スペクトルを示す。 $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}$ のシアノ基

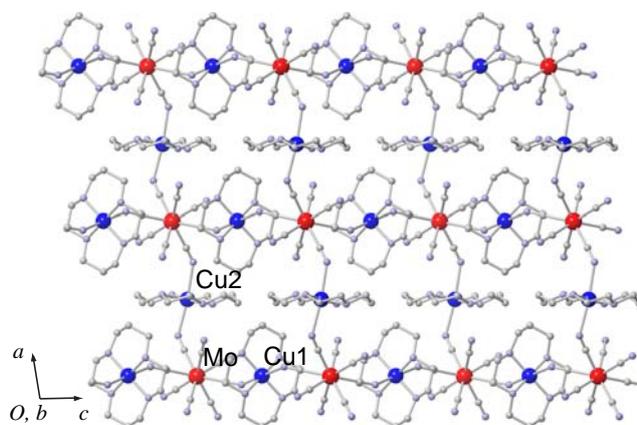


図 1. 錯体 **1** の結晶構造。

の伸縮振動に由来する吸収ピークが 2080 cm⁻¹ – 2140 cm⁻¹ の領域で観測された。この状態に $h\nu_1$ 光を 3 分間照射すると、図 2 に赤線で示すような変化が観測され、光照射後の IR スペクトルは、30 分経過すると光照射前のスペクトルに戻っていた。図 3 に、光照射前と光照射直後の差分スペクトルを示す。ピーク分離により解析すると、 $h\nu_1$ 光によって減少したピークは $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}$ に帰属できる一方で、光照射により発現した A, B, C のピークはそれぞれ $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{I}}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{I}}$ の CN 伸縮振動に帰属できることがわかった。これらの結果より、今回室温近傍にて観測された **1** の光応答性のメカニズムは、次のように考えられる。 $h\nu_1$ 光を照射することによ

り、金属間電荷移動吸収帯が励起され Mo^{IV} から Cu^{II} への光誘起電荷移動が発現し、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_{2-x}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclam})]_x[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{1-x}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) が生成する。時間の経過とともに Cu^{I} から Mo^{V} への逆電荷移動が起こるため、**2** は **1** に緩和すると考えられる。なお、光照射前後の差分スペクトルの解析結果より、 x の値は 0.4 と見積もられた。次に 293, 283, 263, 253 K においても同様の光照射実験を行い、**2** から **1** へ戻るまでの時間変化を調べた。その結果、温度が低くなるに従い、**2** が **1** へ戻るまでの時間は長くなり、例えば 293 K では 2 分であったが、253 K では 660 分であった(図 4)。そこで次に、協同効果が働く系の緩和式 (1) ⁵ を用いてこれらの結果を解析した。

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \alpha \exp\left(-\frac{E_a + E_a^* \gamma_2}{k_B T}\right) \gamma_2 \quad (1)$$

(γ_2 は **2** の割合、 E_a は **2** から **1** への逆電荷移動の活性化エネルギー、 E_a^* は協同効果に基づく活性化エネルギー、 α は比例定数、 k_B はボルツマン定数を表す) その結果、本系の活性化エネルギーの値は、 $E_a = 9100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E_a^* = 115 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。 E_a^* の値は、スピנקロスオーバー錯体で報告されている値と同程度であったが、 E_a の値は、スピנקロスオーバー錯体等と比較して 10 倍程度大きな値であった。したがって、本系では E_a の値が大きいため、室温近傍における光誘起電荷移動現象を観測できたと考えられる。

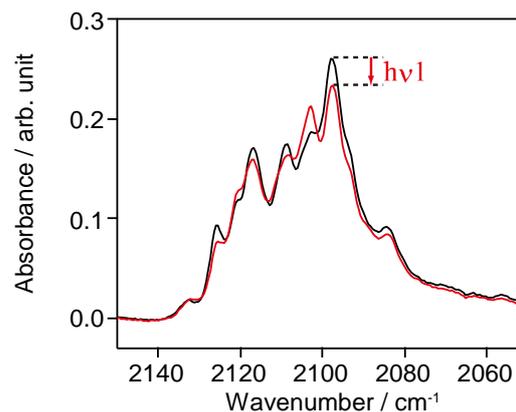


図 2. 273 K における **1** の光照射前 (黒線) と光照射直後 (赤線) の IR スペクトル。

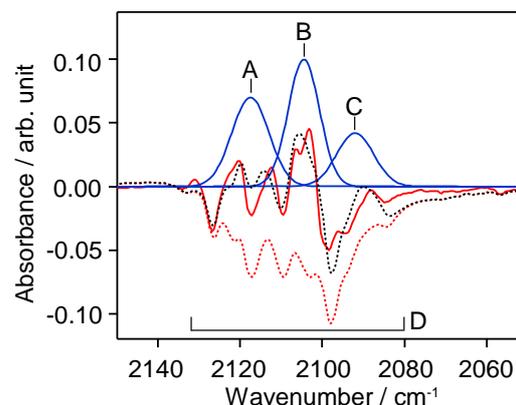


図 3. 273 K における **1** の光照射前後の IR 差分スペクトル (赤線) とピーク分離。赤点線は $h\nu_1$ 光により減少したピーク、青線は光生成したピーク、黒点線は A-D の足し合わせを表す。

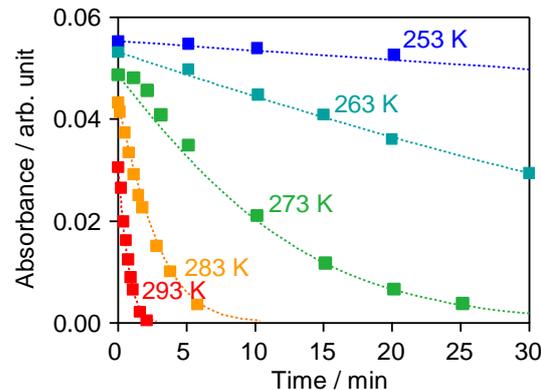


図 4. 各温度における 2103 cm^{-1} での光照射前との吸光度差分の時間経過。

- [1] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 40, 6825 (2011).
- [2] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. D. Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 270 (2006).
- [3] K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, 47, 10810 (2008).
- [4] H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Chem. Lett.*, 38, 338 (2009).