

光異性化分子スピロピラン (SP) を対カチオンとする鉄混合原子価錯体

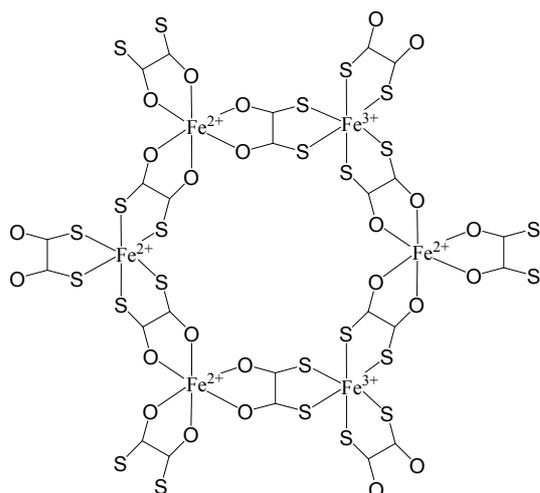
SP[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>] (dto=dithiooxalato) の光による磁性制御

(東大院総合文化) ○鹿島出、大久保将史、糸井充穂、小野祐樹、榎本真哉、小島憲道

**【序】**分子磁性の研究において、転移温度が高いだけでなく、光や圧力などの外部応答による相転移現象といった高次機能をもつ物質の研究が盛んに行われている。特に、無機物質と有機物質の中間に位置する遷移金属錯体は、遷移金属イオンの持つ多彩な光学遷移やスピン状態、配位子の持つ次元性の制御機能など無機・有機物質の優れた特徴を併せ持っている。このことから、集積型金属錯体を対象に、光・スピン・電荷の相乗効果による高次機能性の追求は非常に興味深い研究である。本研究は、電子物性を担う遷移金属錯イオンと光異性化分子をそのカウンターイオンとして、静電的相互作用で結合させることで、今までにない磁氣的・電氣的・光学的性質を併せ持つ高次機能分子集合体を構築することを目的とする。この目的を達成させるため、新規錯体 SP[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>] (SP=spiropyran, dto=dithiooxalato) を構築し、その磁気特性を調べた。

鉄(II)、鉄(III) が非対称配位子で架橋配位されてできる混合原子価錯体(*n*-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub>N[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>] は、scheme 1 のような蜂の巣構造をした 2 次元ネットワークを構成する。この錯体の磁気特性は対イオンの種類に強く依存する。例えば、カチオンのテトラアルキルアンモニウム鎖長 *n*=3,4,5,6 の変化に伴い、強磁性転移温度 *T*<sub>c</sub> は 6.5, 11, 18, 26 K と変化する。今回、対イオンとして用いた光異性化分子スピロピラン(以下、SP) は scheme 2 に示したような光異性化を起こし、その UV-vis 吸収スペクトルは図1のようになる。SP は溶液中(図1-(a))のみならず、固体状態(図1-(b))でも光異性化を起こす特徴を持つ。今

scheme 1. [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(dto)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> レイヤー



Scheme 2. (SP)I の光異性化

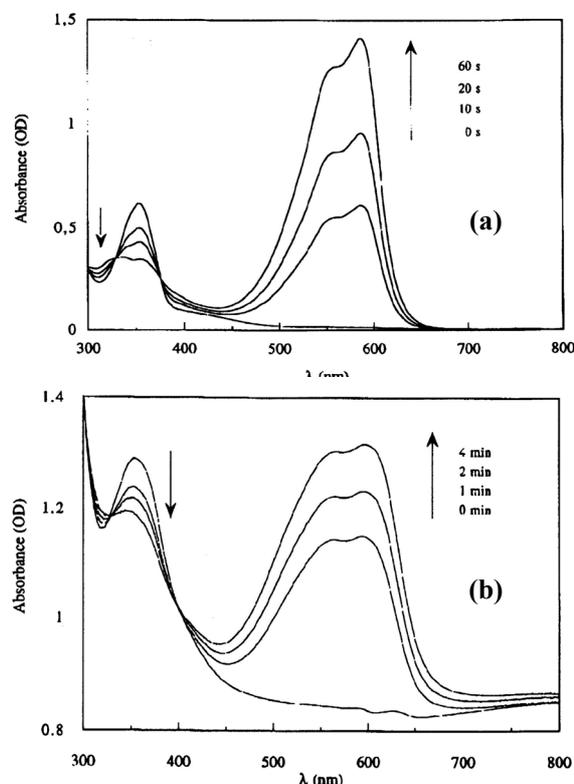
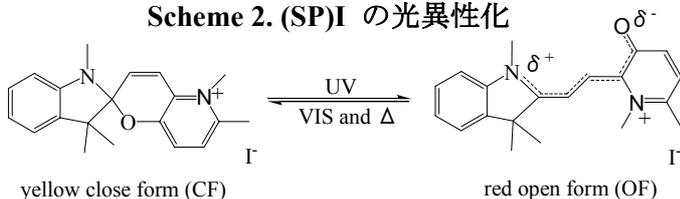


図 1. UV 照射による (SP)I UV-vis 吸収スペクトルの変化 (a)エタノール溶液中 (b) KBr ペレット<sup>[1]</sup>

回、興味深い磁氣的性質をもつ $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 錯体に、対カチオンとして光異性化を起こす  $\text{SP}^+$ を組み込むことで、磁性特性の光コントロールが可能な新規錯体を開発した。

**【実験】**  $\text{FeCl}_2$  (0.75 mmol) 、 $(\text{SP})\text{I}$  (1 mmol)、アスコルビン酸 0.05 g を 20ml のメタノール:水=3:2 溶媒で溶解し、同様に調整した  $\text{KBa}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  のメタノール/水混合溶液を滴下、反応させ、 $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を黒色粉末として得る。得られた粉末の同定のため元素分析、粉末 X 線解析、UV-vis 吸収スペクトルを、物性評価のため磁化率、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル、ESR の測定を行った。

**【結果と考察】**  $\text{SP}^+$ が錯体  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 中で 光異性化を起こすことを確認するため、 $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の UV-vis 吸収スペクトルを測定した(図2)。450 nm~650 nm にかけての吸収が UV 照射により大きくなる。図1-(b)における $(\text{SP})\text{I}$ の UV 照射によるスペクトル変化との比較により、錯体  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において  $\text{SP}^+$ が光異性化を起こしているものと考えられる。次に、 $\text{SP}^+$ の光異性化による  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の磁性変化を調べるため、

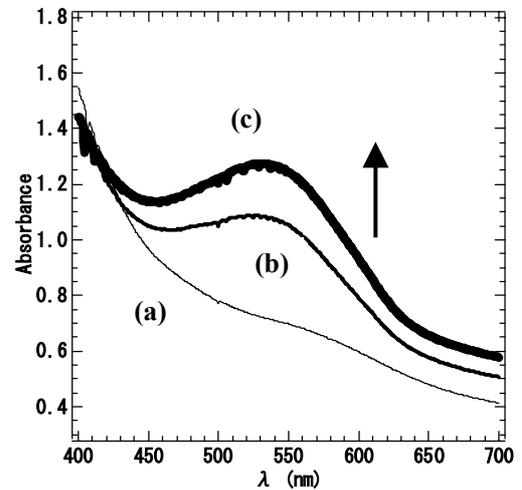


図 2 . UV(337nm) 照射による  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  (KBr ペレット) UV-vis 吸収スペクトルの変化 (a) 照射前, (b) 照射 5 分, (c) 照射 30 分

$\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の光照射前後の磁化測定を行った(図3-(a), (b))。UV 照射前(図3-(a))の強磁性転移は段階的に起きているが、UV 照射後(図3-(b))はその現象が消える。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の研究により、<sup>[2]</sup>段階的に強磁性転移が起きるのは、錯体中に2つの phase が共存しているためと考えられる。そのため  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ では、UV 照射前は2つの phase が混在しているが、UV 照射による  $\text{SP}^+$ の光異性化に伴い、2つあった phase が1つに移行したと考えられる。発表では、UV 照射による  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の磁性挙動変化の詳細、それにとまなうスピン状態などについて述べる。

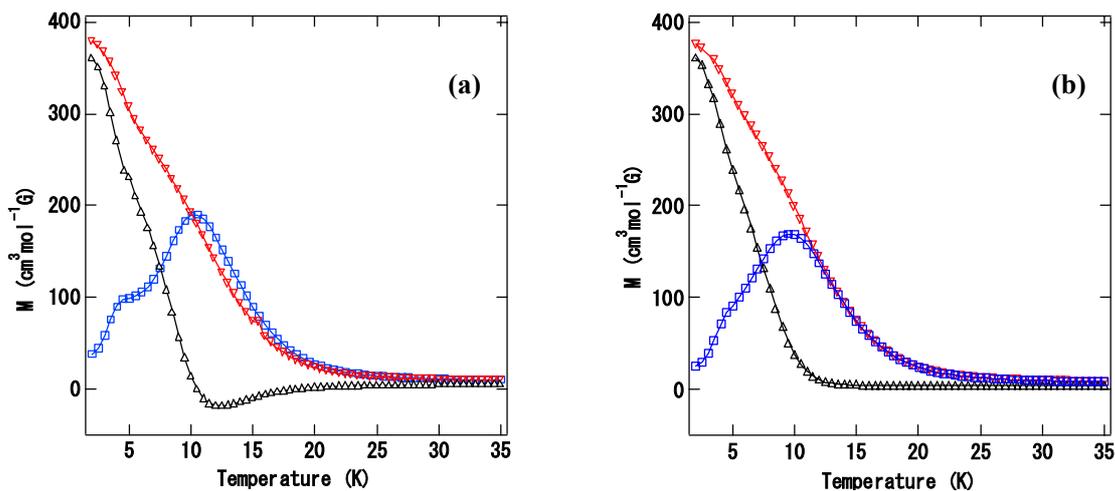


図 3 .  $\text{SP}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の磁化 M の温度依存性: (▽) field-cooled magnetization, (△) remnant magnetization, (□) zero-field-cooled magnetization (a) UV (337nm)照射前, (b) UV (337nm)照射後

[1] S. Bernard, P.Yu, *Adv.mater.*, **12**, 48 (2000)

[2] M. Itoi, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **379**, 377 (2002)