

溶液中における鉄-コバルト環状四核錯体のスピン転移に伴う集積構造変化

(筑波大院数物¹⁾ ○島村 知成¹・高山 怜¹・三原 のぞみ¹・志賀 拓也¹・二瓶 雅之¹
 Structural Change of Fe-Co Square Complex Assembly Induced by Spin Transition in Solution
 (¹Univ. of Tsukuba) ○Tomonari Shimamura,¹ Ryo Takayama,¹ Nozomi Mihara,¹ Takuya Shiga,¹ Masayuki Nihei¹

Amphiphile molecules can be utilized to solubilize the aggregates which are normally observed only in the solid states. In this work, we synthesized a cyanide-bridged tetranuclear Fe-Co complex with anionic amphiphile molecules ($\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$), which shows thermal ETCST (Electron-Transfer-Coupled Spin Transition). The structure of $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ in solution was investigated by TEM and DLS measurements and reverse vesicles were observed in Et_2O (Fig. 1). After the addition of hydrogen bonding donor (iso-PA) followed by cooling to cause thermal ETCST, the precipitate was observed. According to TEM measurement, spherical particles were observed. In this way, structural control of hydrogen-bonded assembly of $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ was achieved in solution by using thermal ETCST as the trigger. *Keywords* : heterometal multinuclear complex, spin transition, amphiphilic anion, self-assembly

固体中で低次元集積構造を形成する錯体を両親媒性分子で可溶化することで、溶液中における集積構造の可逆変換が可能になると期待できる。当研究室ではこれまでに、シアン化物イオン架橋鉄-コバルト環状四核錯体($\mathbf{1}^{2+}$)が溶液中において熱誘起電子移動共役スピン転移(ETCST)を示し、高スピン状態と低スピン状態の可逆変換が可能であることを報告した¹⁾。本研究では、熱誘起ETCSTをトリガーとした溶液中における可逆構造変換を示す機能性集積分子系の構築を目的とした(Fig. 1)。

両親媒性アニオン BE_{16}^- を対アニオンに持つ $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ を合成した。 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ の Et_2O 溶液は、転移温度 $T_{1/2}=267\text{ K}$ で熱誘起ETCSTを示した。また、TEM測定とDLS測定により、 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ は Et_2O 中で逆ベシクルを形成していることが示唆された(Fig. 1)。 $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ の Et_2O 溶液にメタ置換水素結合ドナーであるiso-PAを添加し、冷却時における紫外可視吸収スペクトル変化を測定した結果、 $T_{1/2}$ 付近でベースラインの上昇と沈殿生成が確認された。生じた沈殿のTEM測定では、球状粒子が観測された。すなわち、架橋型水素結合ドナーを用いることで、溶液中において熱誘起ETCSTをトリガーとした $\mathbf{1}(\text{BE}_{16})_2$ の集積構造制御が可能であることが示された。

1) Nihei *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592-3600.

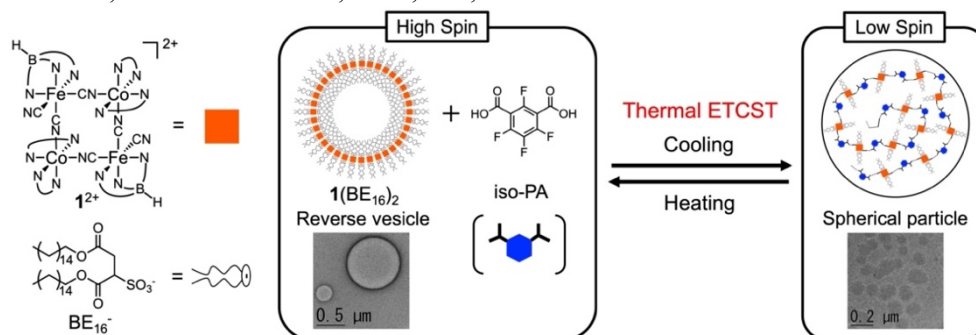


Fig. 1