

## 鉄-コバルト環状 4 核錯体における化学的・機械的刺激によるスピン転移挙動

(筑波大院数物<sup>1</sup>) ○飯塚 そよか<sup>1</sup>・三原 のぞみ<sup>1</sup>・志賀 拓也<sup>1</sup>・二瓶 雅之<sup>1</sup>  
 Spin transition behavior of a tetranuclear Fe-Co square by chemical and mechanical stimuli  
 (<sup>1</sup>Univ. of Tsukuba) ○Soyoka Iitsuka<sup>1</sup>, Nozomi Mihara<sup>1</sup>, Takuya Shiga<sup>1</sup>, Masayuki Nihei<sup>1</sup>

Cyanide-bridged iron-cobalt tetranuclear complexes are known to exhibit Electron Transfer-Coupled Spin Transition depending on the redox potential difference between metal ions. In this work, a new composite of the tetranuclear complex and an amphiphilic anion (**1S<sub>2</sub>**) were synthesized and the spin transition behavior induced by chemical and mechanical stimuli were investigated (Fig. 1). When **1S<sub>2</sub>** with green color (**1S<sub>2</sub>-A**) was ground, it turned to deep red (**1S<sub>2</sub>-B**). The complex again turned to green (**1S<sub>2</sub>-A**) after exposure to water vapor. Heating or drying **1S<sub>2</sub>-A** were also found to change the color to pale red (**1S<sub>2</sub>-C**). IR and SQUID measurements revealed that the spin-transition of the complex occurred during these color changes. X-ray crystallographic analysis of **1S<sub>2</sub>-A** revealed that tetranuclear complexes are bridged by water molecules, suggesting that aforementioned spin-transitions were caused by desorption and adsorption of water molecules. *Keywords: heterometal multinuclear complex; spin transition; vapochromism; mechanochromism; amphiphilic anion*

シアニ化物架橋鉄-コバルト環状 4 核錯体は、金属イオン間の酸化還元電位差に依存した電子移動に伴うスピン転移を示す。また、環状 4 核錯体の末端 CN 基と水素結合ドナー分子との水素結合形成により、スピン状態が変化する。本研究では、両親媒性アニオンと環状 4 核錯体からなる新規複合体 **1S<sub>2</sub>** を合成し、化学的・機械的刺激によるスピン転移および構造変化について調査した (Fig. 1)。合成直後は緑色である複合体 (**1S<sub>2</sub>-A**) をすりつぶすと濃赤色 (**1S<sub>2</sub>-B**) に変化し、この固体を溶媒蒸気に曝すと緑色の **1S<sub>2</sub>-A** に戻った。また、緑色の **1S<sub>2</sub>-A** を加熱、またはシリカゲルを用いて乾燥すると赤色 (**1S<sub>2</sub>-C**) に変化し、大気下に置くと緑色の **1S<sub>2</sub>-A** に戻った。IR および SQUID 測定により、色調変化の過程でスピン転移が起こったことがわかった。緑色である **1S<sub>2</sub>-A** の単結晶 X 線構造解析の結果、結晶中では環状 4 核錯体同士が水分子により架橋されていることがわかった。以上より、機械的刺激や温度変化による **1S<sub>2</sub>** の色調変化は、水の吸脱着に伴うスピン転移挙動が関与していることが示唆された。

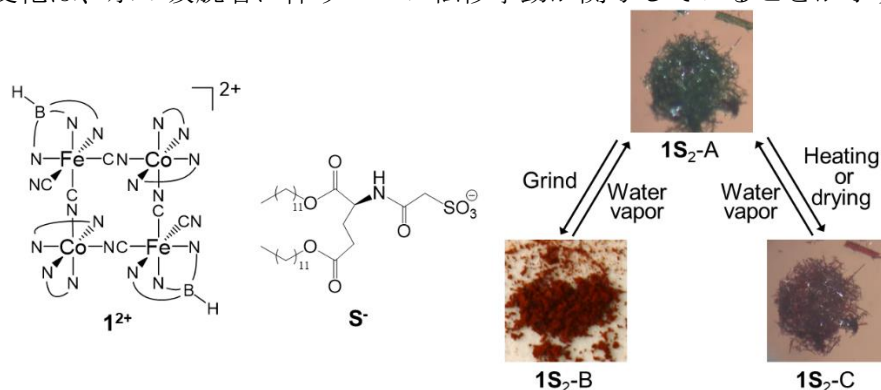


Fig. 1