

# 最小プルシアンブルー類似体の水素結合集積化による磁性変換

(熊本大) 福島 陸、関根 良博\*、張 中岳、速水 真也\*

## Assembling Smallest Prussian Blue Analogs Using Chiral Hydrogen Bond-Donating Unit toward Complete Phase Transition

Riku Fukushima, Yoshihiro Sekine\*, Zhongyue Zhang, and Shinya Hayami\*

分子レベルで機能性材料を組み立てる方法を模索することは、その組み立て方法から派生した機能的表現を生み出す可能性がある。本研究では、プルシアンブルー類似体の最小ユニットであるCoFe二核錯体に対して、キラルなカルボン酸との水素結合を形成し集積化することで初めて発現する、磁性スイッチング分子集合体を開発した。これらの集合体は、外部刺激に反応しないCoFe二核ユニット分子を集積化させることによって合成された。さらに、光学活性な水素結合供与体(HBD)分子は、協同的かつ急激な相転移を示すスイッチング可能な化合物となるが、HBDのラセミ混合物は、構造の無秩序化が観察されると、幅広で不完全な相転移を示す水素結合1次元化合物となる。本研究では、水素結合形成を介した金属間電子移動誘起スピン転移を創出するための新たな戦略が提示した (図1)。

Cyanide-bridged CoFe dinuclear metal complex was prepared as the smallest Prussian blue analog. Self-assembling of CoFe dinuclear unit was cocrystallized using chiral hydrogen-bonding donor molecules, providing the hydrogen bonded one dimensional assemblies. The electron-transfer-coupled spin transition between CoFe sites were first observed after hydrogen-bonding formation, although CoFe dinuclear unit don't show electron transfers. When the hydrogen-bonded assemblies were formed using enantiopure hydrogen-bonding donor molecules, the abrupt and complete phase transition was observed. However, when the hydrogen-bonded assemblies were constructed by racemic hydrogen-bonding donor molecules, the assembly showed gradual and incomplete phase transition based on intramolecular electron transfers (Fig.1).

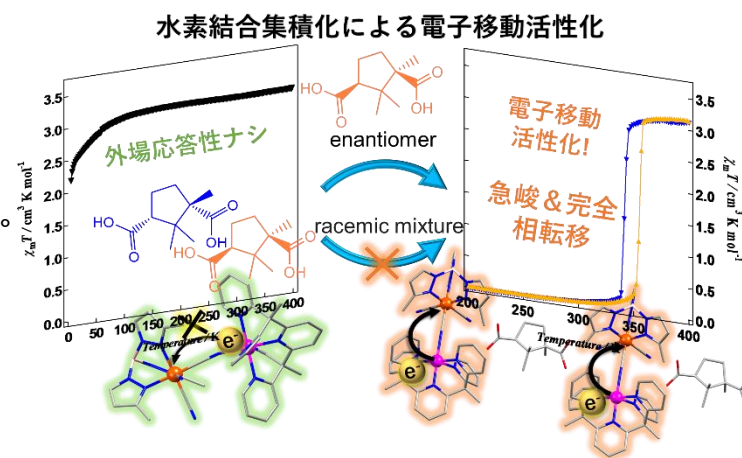


Fig.1. シアン化物イオン架橋CoFe二核錯体 (左) および水素結合集積体 (右) の磁気挙動。CoFe二核錯体は金属イオン間電子移動をすべての温度領域で示さないが、キラルカルボン酸を結晶内に導入することで、電子移動が誘起され、急峻かつ完全な相転移を示すようになった。