

平成 26 年度

学位論文 (要約)

オクタシアノ CoW 錯体における

外場応答性

(External-stimuli responsivity  
in an octacyano-CoW bimetal assembly)

平成 26 年 12 月博士 (理学)

申請

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

尾崎 仁亮

## Abstract

シアノ架橋型金属錯体は、複数の金属イオンがシアノ基によって架橋されることで集積化した金属錯体のことであり、用いる金属や、組み合わせる有機配位子によって、合理的にその物性や機能性を設計することができるため、機能性錯体を合成する上での有用な構築素子とみなされている。さらに、オクタシアノ錯体  $[M(\text{CN})_8]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$ ) は、金属イオンまわりの配位構造に柔軟性を有し、さまざまな結晶構造を作ることができる。こうした中で、我々は、オクタシアノ錯体を用いて、光磁性体、化学環境に応答する磁性体など、多くの機能性分子性物質を報告してきた。筆者は、修士論文において、オクタシアノ  $\text{CoW}$  集積型錯体である  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  を用いて、光誘起磁化現象を報告した。博士論文においては、本錯体の湿度応答性に注目して研究を進めた。

大きな温度ヒステリシスを有する相転移物質は、固体中の協同効果に関する研究において有用であるのみならず、センサーやディスプレイ、記録素子などに用いることができる可能性も秘めており、応用展開の観点からも興味深い。こうした中で、多孔性配位高分子 (porous coordination polymer; PCP) や、有機金属構造体 (metal-organic framework; MOF) は、しばしば化学環境に応答して物性を変化させるため、優れた研究対象とみなされており、これらの物質が温度相転移を示す場合は、相転移温度や温度ヒステリシスは、化学環境に応答することが期待できる。本研究では、構造中に細孔を有した錯体である、オクタシアノ  $\text{CoW}$  集積型錯体である  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  を合成し、相転移現象の湿度応答性を観測した。

## Synthesis and characterization

本錯体の粉末サンプルは、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4-methylpyridine、pyrimidine、および  $\text{Cs}^{\text{I}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を、40 °C の水中で 30 分間攪拌することにより得られた。誘導結合プラズマ質量分析計 (inductively coupled plasma mass spectrometer; ICM-MS) および標準微量分析法 (standard micro analytical method、東京大学大学院理学系研究科化学専攻 有機元素分析室に依頼) による元素分析の結果、湿度 60% RH における本錯体の化学式は、 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  at 60% RH: calcd.: Co 12.26, W 25.50, C 29.96, H 2.57, N 21.36; found: Co 12.23, W 25.48, C 29.87, H 2.47, N 21.40 であることがわかった。赤外吸収 (IR) スペクトルおよびサンプル重量の湿度応答性を調べると、本錯体は外部の湿度に応じて水分子を吸脱し、構造中に含まれる水分子は、80% RH では 8.0 個であるが、5% RH では 5.3 個にまで減少することがわかった。

粉末 X 線回折 (XRD) パターンおよび Rietveld 解析により、本錯体の結晶構造を決定した。本錯体は、三斜晶系の  $P-1$  に属し、格子定数は、湿度 80% RH において  $a = 7.610(1)$  Å、 $b = 14.980(2)$  Å、 $c = 20.897(8)$  Å、 $\alpha = 90.90(8)^\circ$ 、 $\beta = 98.34(2)^\circ$ 、および  $\gamma = 90.55(2)^\circ$  であった。構造中では、Co および W イオンがシアノ基 (CN) によって架橋されており、 $ab$  平面内に 2 次元の格子状の構造を形成していた。この層状構造は、結晶学的に異なる Co イオン

によって架橋されることで、3次元のネットワーク状の構造を形成していた。8つの水分子のうち、2つの水分子はCoに配位子、残りの6つは層状構造の間に存在する細孔に、結晶水として存在しており、他の水分子や非架橋のシアノ基と水素結合ネットワークを形成していた。XRDパターンを、80% RH、60% RH、40% RH、20% RH、および5% RHで測定すると、湿度が低下するに従って、いくつかのXRDピークでは高角度側へのシフトが観測されていたが、こうしたシフトを示さないピークも存在し、結晶格子の異方的な収縮が示唆されていた。Rietveld解析を行うと、5% RHの格子定数は、 $a = 7.588(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 14.949(2) \text{ \AA}$ 、および $c = 20.837(7) \text{ \AA}$ であった。80% RHのものと比較した時、 $a$ 軸、 $b$ 軸、 $c$ 軸方向への収縮率は、それぞれ0.20%、0.18%、および0.00%となっており、結晶格子の収縮は $a$ および $b$ 軸の方向に生じており、 $c$ 軸方向へは収縮が生じないことがわかった。

### Phase transition and its humidity dependency

筆者は、修士論文において、本錯体が高温相 ( $3\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}-2\text{W}^{\text{V}}$ )と低温相 ( $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}-2\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}}-2\text{W}^{\text{IV}}$ )の間での温度相転移を示すことを報告している。本研究では、磁化率×温度 ( $\chi_{\text{M}}T$ ) vs. 温度 ( $T$ )のプロット ( $\chi_{\text{M}}T-T$ プロット)を、100% RH、80% RH、60% RH、40% RH、20% RH、および5% RHの湿度で測定した。湿度 100% RHにおいては、 $\chi_{\text{M}}T$ 値は冷却過程では150 K付近で急激に減少し、昇温過程では240 K付近で急激に増加した。相転移温度 ( $T_{1/2\downarrow}$  および  $T_{1/2\uparrow}$ : 系の半分が高温相あるいは低温相にある時の温度と定義する)、 $T_{\text{p}}$  ( $\equiv (T_{1/2\downarrow} + T_{1/2\uparrow})/2$ )、および $\Delta T$  ( $\equiv T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ )は、それぞれ  $T_{1/2\uparrow} = 147 \text{ K}$ 、 $T_{1/2\downarrow} = 242 \text{ K}$ 、 $T_{\text{p}} = 195 \text{ K}$ 、および $\Delta T = 95 \text{ K}$ であった。湿度を減少させると、 $T_{\text{p}}$ は195 K (100% RH)から218 K (5% RH)まで上昇し、 $\Delta T$ は95 K (100% RH)から54 K (5% RH)まで増加した。

### Thermodynamic analysis

冷却過程、昇温過程のそれぞれについて、示差走査熱容量測定 (differential scanning calorimetry; DSC)を、窒素雰囲気下で行った。この結果、183 K および 238 K に、一次の相転移に特徴的な鋭いピークが、観測された。この温度は $\chi_{\text{M}}T-T$ プロットの測定において観測された相転移温度と概ね一致しており、本錯体の相転移にともなって観測されたものと考えられる。DSCにおいて観測された $T_{\text{p}}$ は211 Kであり、転移エンタルピー ( $\Delta H$ ) および転移エントロピー ( $\Delta S$ )を計算すると、それぞれ  $25.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $116 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求めた。続いて、得られた $\Delta H$  および $\Delta S$ を用いて、Slichter-Drickamer 平均場モデルにより熱力学的シミュレーションを行った。本モデルでは、ギブスエネルギー ( $G$ )は、 $G = \alpha\Delta H + \gamma\alpha(1-\alpha) + T\{R[\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln (1-\alpha)] - \alpha\Delta S\}$ と表される。ただし、 $\alpha$ は高温相の相分率、 $\gamma$ は相互作用パラメータ、 $R$ は気体定数である。また、DSC測定は窒素雰囲気下で行っており、ここで得られた $\Delta H$  および $\Delta S$ は、5% RH湿度のものに近いと考えられる。 $\gamma$ を $9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ としきと冷却過程および昇温過程において、エネルギー極小値は189 K および 244 K で消失し、 $\chi_{\text{M}}T-T$ プロットにおいて観測された相転移挙動とよく一致した。

以上のように、本研究では、オクタシアノ CoW 錯体である  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  において、相転移挙動の湿度応答性を観測した。観測された湿度応答性は、主として細孔中に存在する水分子が吸脱されることによる協同効果の変化によるものである。

## Abstract

Cyano-bridged assemblies, in which two or more kinds of metal ions are bridged by cyanido ligands to assemblies, are a versatile class of compounds to synthesize functional materials, because their properties or functionalities can be designed rationally by choosing suitable transition metal ions and ligands. Furthermore, octacyanometalates,  $[M(\text{CN})_8]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$ ), have flexibility in their coordination geometry around the metal ions, and therefore, variable crystal structures can be constructed. In this context, we have developed many functional molecular-based materials using octacyanometalate, such as photo-induced magnets, chemical-sensitive magnets, and so on. In my master thesis, I reported the photo-induced magnetization effect in an octacyano-CoW bimetal assembly,  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ . In this doctor thesis, I draw my attention to humidity responsivity in an octacyano-CoW bimetal assembly.

Phase transition materials accompanied by large thermal hysteresis are not only useful for the study of cooperative effects in solids, but also attractive due to their potential for applications such as sensors, displays, or memory devices. In this context, porous coordination polymers and metal-organic frameworks are good targets because their physical properties are often affected by chemical environment, and when they exhibit thermal phase transition, the transition temperature and thermal hysteresis can be tuned by the chemical environment. In this study, a porous octacyano-CoW bimetal assembly,  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  was synthesized, and the humidity dependency of its phase transition behavior was observed.

### Synthesis and characterization

The powder-form sample of the target material was synthesized by mixing  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4-methylpyridine, pyrimidine, and  $\text{Cs}^{\text{I}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  at  $40^\circ\text{C}$  for 30 minutes. Elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometer and the standard micro analytical method confirmed that the present compound has a chemical formula of  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  at 60% RH: calcd.: Co 12.26, W 25.50, C 29.96, H 2.57, N 21.36; found: Co 12.23, W 25.48, C 29.87, H 2.47, N 21.40. The humidity dependence of the sample weight and the Infrared (IR) spectra indicated that the present compound absorb (or desorb) water molecules depending on the ambient humidity, i.e., the number of the water molecules contained in the present compound was 8.0 at 80% RH, while it was 5.3 at 5% RH.

The crystal structure was determined by powder X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis. The present compound has triclinic  $P-1$  symmetry with lattice constants of  $a = 7.610(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.980(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.897(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.90(8)^\circ$ ,  $\beta = 98.34(2)^\circ$ , and  $\gamma$

= 90.55(2)° at 80% RH. In the structure, Co and W ions are bridged by CN ligands, and forms two-dimensional grid layers in the crystallographic *ab*-plane. These layers are bridged by different Co ions and construct three-dimensional network structure. 2.0 H<sub>2</sub>O molecules are coordinated to Co ions, and the remaining 6.0 H<sub>2</sub>O molecules are contained in the voids between the grid layers as zeolitic water and forms hydrogen bond networks with the other H<sub>2</sub>O molecules or non-bridging CN ligands. XRD patterns were also measured at 60% RH, 40% RH, 20% RH, and 5% RH. As the humidity decreased, some XRD peaks shifted to higher angles, while the others did not shift, which indicates an anisotropic contraction of the crystal lattice. Rietveld analysis revealed that the contraction occurs in *a*- and *b*-axes, and *c*-axis did not contract; the lattice constants at 5% RH were  $a = 7.588(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.949(2) \text{ \AA}$ , and  $c = 20.837(7) \text{ \AA}$ , showing the contraction of 0.20%, 0.18%, and 0.00%, respectively, compared to those at 80% RH.

#### Phase transition and its humidity dependency

In my master thesis, I reported that the present compound shows thermal phase transition between high-temperature (HT, 3Co<sup>II</sup><sub>hs</sub>-2W<sup>V</sup>) and low-temperature (LT, Co<sup>II</sup><sub>hs</sub>-2Co<sup>III</sup><sub>ls</sub>-2W<sup>IV</sup>) phases. In this study, the product of magnetic susceptibility and temperature ( $\chi_M T$ ) versus temperature ( $T$ ) plot ( $\chi_M T$ - $T$  plot) was measured at variable humidity of 100% RH, 80% RH, 60% RH, 40% RH, 20% RH, and 5% RH. At 100% RH,  $\chi_M T$  value abruptly decreased around 150 K with decreasing temperature, and conversely, the value abruptly increased around 240 K with increasing temperature. The phase transition temperatures ( $T_{1/2\downarrow}$  and  $T_{1/2\uparrow}$ : the temperatures at which half of the compound is in HT or LT phase),  $T_p$  ( $\equiv (T_{1/2\downarrow} + T_{1/2\uparrow})/2$ ), and  $\Delta T$  ( $\equiv T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ ), were  $T_{1/2\uparrow} = 147 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\downarrow} = 242 \text{ K}$ ,  $T_p = 195 \text{ K}$ , and  $\Delta T = 95 \text{ K}$ . As the humidity decreased,  $T_p$  value increased from 195 K at 100% RH to 218 K at 5% RH, and  $\Delta T$  value decreased from 95 K at 100% RH to 54 K at 5% RH.

#### Thermodynamic analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) measurement was conducted in N<sub>2</sub> atmosphere for decreasing and increasing temperature. Sharp peaks, which is characteristic in first-order phase transitions, appeared at 183 K and 238 K, which corresponds to the transition temperature observed in  $\chi_M T$ - $T$  plots.  $T_p$  was 211 K, and the transition enthalpy ( $\Delta H$ ) and the transition entropy ( $\Delta S$ ) were calculated as 25.6 kJ mol<sup>-1</sup> and 116 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, respectively. Then, thermodynamical simulation using Slichter-Drickamer mean-field model was conducted based on the obtained  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values. In this model, Gibbs energy ( $G$ ) is expressed as  $G = \alpha \Delta H + \gamma \alpha (1 - \alpha) + T\{R[\alpha$

$\ln \alpha + (1 - \alpha) \ln (1 - \alpha)] - \alpha \Delta S\}$ , where  $\alpha$  is the fraction of the HT phase,  $\gamma$  is the interaction parameter, and  $R$  is the gas constant. The DSC measurement was conducted in  $N_2$  atmosphere, and therefore, the obtained  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were close to those of 5% RH. When  $\gamma$  was  $9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the energy minimum disappeared at 189 K and 244 K with decreasing and increasing temperature, respectively which well explains the phase transition behavior observed in the  $\chi_M T-T$  plot.

## Conclusions

In this work, humidity dependency of the phase transition behavior of an octacyano-CoW bimetal assembly,  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , was investigated. The observed humidity dependency is mainly attributed to the change in the cooperative effect due to the absorption (or desorption) of water molecules in the interstitial sites of the pores of the present material.

# Index

---

## Chapter 1. Introduction

1.1 緒言	1
1.2 シアノ架橋型金属錯体	1
1.2.1 ヘキサシアノ錯体	
1.2.2 オクタシアノ錯体	
1.3 相転移現象	4
1.3.1 スピントスオーバー現象	
1.3.2 電荷移動現象	
1.3.3 相転移の平均場モデル	
1.4 外場応答性	5
1.4.1 光応答性	
1.4.2 化学環境応答性	
1.5 CoW 錯体における電荷移動型スピン転移に基づく相転移現象	8
1.6 目的	9
図表	10

## Chapter 2 Humidity dependent thermal phase transition in an octacyano Co-W bimetal assembly

2.1 緒言	30
2.2 実験	30
2.2.1 合成	
2.2.2 キャラクターゼーションおよび結晶構造	
2.2.3 構造の湿度応答性	
2.2.4 磁気測定	
2.3 結果	32
2.3.1 キャラクターゼーション	
2.3.2 構造の湿度応答性	
2.3.3 相転移の湿度応答性	
2.4 まとめ	34
図表	35

## Chapter 3 Thermodynamical study of the phase transition in an octacyano Co-W bimetal assembly

3.1 緒言	59
--------	----



3.2 実験 .....	59
3.3 結果 .....	59
3.4 考察 .....	60
3.4.1 DSC 測定	
3.4.2 平均場モデルによる相転移のシミュレーション	
3.4.3 スピンエントロピーの計算	
3.4.4 相転移の湿度応答性のメカニズム	
3.5 まとめ .....	62
図表 .....	63
Chapter 4 Summary and prospective .....	68
References .....	69
List of papers related to the thesis .....	75
Acknowledgement .....	76

# Chapter 1:

## Introduction

---

### 1.1 緒言

金属錯体は、金属イオンと有機配位子からなる化合物であり、有機配位子による設計性の高さから、多様な物質が生み出されてきた。金属錯体の中には、金属イオンが本来有している、磁性などの性質と有機配位子が組み合わさることにより、発光性、触媒作用、磁性、伝導性などのさまざまな興味深い化学的・物理的性質を示すものも存在する。こうした物性の中には、単に学術的な興味に留まらず、応用展開の観点から注目されているものもあり、中でも、固体物質の相転移に関する研究は、物質中に働く協同効果に関する研究などの、非常に基礎科学的な観点に加え、ディスプレイや記録材料などへの応用の観点からも興味深い研究課題であり、このため、基礎・応用、化学・物理学のさまざまな分野にわたって、科学者の興味をひいてきた。近年では、相転移現象に対する外場の応答性に関する研究も行われており、光や電場、磁場といったさまざまな刺激によって、相転移を制御しようとする試みが盛んに行われている。こうした背景の中、本研究では、オクタシアノ架橋型金属錯体  $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を合成し、その相転移挙動の湿度応答性について検討した。

### 1.2 シアノ架橋型金属錯体

シアノ架橋型金属錯体は、複数種類の金属イオンが、シアノ基によって架橋される ( $-\text{M}-\text{CN}-\text{M}'-$ ) ことで形成される金属錯体であり、金属イオンや、組み合わせる有機配位子により、その物理的性質を合理的に設計することができるため、機能性材料の有用な構築素子として、盛んに用いられている<sup>[1]</sup>。シアノ架橋型金属錯体は、配位したシアノ基の数によって、いくつかの種類に分類することができ、ヘキサシアノ錯体 (6 配位)<sup>[2-11]</sup>、ヘプタシアノ錯体 (7 配位)、オクタシアノ錯体 (8 配位)<sup>[12-15]</sup>などが知られている。

#### 1.2.1 ヘキサシアノ錯体

ヘキサシアノ錯体は、中心金属まわりにシアノ基が 6 つ配位した構造を有する金属錯体であり、金属まわりの配位構造は、六配位擬八面体 (オクタヘドロン) の構造をとる (図 1.1)。最もよく知られたシアノ架橋型金属錯体は、ヘキサシアノ錯体であるプルシアンブルー  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  である<sup>[2]</sup>。本錯体中には、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ と  $\text{Fe}^{\text{II}}$ が含まれており、 $-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{III}}-$ の構造よりなる、3次元のネットワーク構造を形成している (図 1.2)<sup>[2a]</sup>。また、本錯体は、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ と  $\text{Fe}^{\text{II}}$ を含み、クラス II (Robin-Day の分類<sup>[3]</sup>による)に分類される混合

原子価化合物であって、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ および $\text{Fe}^{\text{II}}$ の間の金属間電荷移動 (metal-to-metal charge transfer; MMCT) に基づく強い吸収を可視光領域に有している<sup>[2b]</sup>。このため、本錯体は濃い青色を呈し、古くより顔料として用いられてきた。

また、混合原子価化合物であることから、電気化学的性質に注目した研究が行われてきていた<sup>[2c,2d]</sup>。磁気特性に注目すると、1968年には、プルシアンブルーが5.6 Kの磁気相転移温度を伴う強磁性体であることが報告されている<sup>[2e]</sup>。これは、シアノ基を介して、金属イオン間に強い超交換相互作用が作用するためである。さらに、2011年の原発事故以来は、放射性セシウムの吸着剤として注目されている<sup>[2f]</sup>。これは、プルシアンブルーの構造中には細孔が存在しており、アルカリカチオンなどの化学種を取り込むことができるという性質を有しているためである。

#### プルシアンブルー類似体 (Prussian blue analog; PBA)<sup>[1a,4-10]</sup>

プルシアンブルー  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  は、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ および $\text{Fe}^{\text{III}}$ を含む錯体であるが、これを、異なる遷移金属、具体的には、V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pt などに変えた錯体も多く合成されており、これらはプルシアンブルー類似体 (Prussian blue analog; PBA) と呼ばれている<sup>[1a,4-10]</sup>。PBAは、多くの場合、2価の金属イオンと3価の金属イオンを含むヘキサシアノ金属酸塩 ( $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) からなる。この時、化合物全体の電荷の整合性を取るため、・3価の金属イオンサイトに欠陥を生じた構造 (空間群:  $Fm-3m$ ,  $\text{M}_A^{\text{II}}[\text{M}_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3}$ )、または、・アルカリカチオンを構造中に取り込んだ構造 (空間群:  $F-43m$ ,  $\text{A}\text{M}_A^{\text{II}}[\text{M}_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ )、のいずれかを取る (図 1.3) ( $\text{M}_A$ および $\text{M}_B$ は遷移金属イオンを、Aはアルカリカチオンを表す)<sup>[1a,5,6]</sup>。PBAは、プルシアンブルーと同様に、磁性材料としての研究<sup>[4,5,7-9]</sup>、電気化学的性質に注目した、電極材料としての研究<sup>[10]</sup>の他、多孔性材料<sup>[11]</sup>として注目されてきた。以下に、その例を示す。

まず、磁性体としては、Verdaguerらが、1993年に、 $\text{Cr}^{\text{II}}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ において、磁気相転移温度 ( $T_C$ ) = 240 K を<sup>[4a]</sup>、1995年には、 $\text{V}^{\text{II}}_{0.42}\text{V}^{\text{III}}_{0.58}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ において、室温以上の $T_C$ である、 $T_C = 315$  K を<sup>[4b]</sup>報告したことを代表例として、高い磁気相転移温度が報告されている<sup>[4c,4d]</sup>。また、当研究室からは、特異な磁性現象を示す物質として、フェロ磁性とフェリ磁性が混合した、「フェロフェリ混合磁性体」や<sup>[8]</sup>、補償点を2つもつ、「二重補償点磁性体」などを報告している<sup>[9]</sup>。こうした磁性現象は、PBAが、大きく構造を変えることなく金属を置換することができ、物性の予測が可能であるということに基づいており、合理的な設計指針により合成されてきた点を特徴とする。

また、電極材料としては、大久保らがMnと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ およびアルカリカチオン (K, Rb)を用いたPBAや、K, Mn, Cuと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を組み合わせたPBAにおいて、正極材料への応用展開の可能性を報告している<sup>[10]</sup>。これらのPBAは、Liイオンの挿入・抜去に際する、FeあるいはMnサイトでの酸化還元反応に基づき、電極材料として動作する。

多孔性材料としての側面に注目すると、空孔内へのガス吸着という観点から、 $\text{Cd}[\text{Pt}(\text{CN})_6]$

(Xe, Kr 吸着)<sup>[11b]</sup>、 $M[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (M: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ( $\text{H}_2$ 吸蔵)<sup>[11c]</sup>、 $\text{Cr}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{O}_2$ 吸着)<sup>[11d]</sup>などが報告されている。プルシアンブルーにおける放射性セシウムの吸着は、プルシアンブルーの多孔性材料としての特性に注目した研究であり、PBA においても、同様の吸着機能が報告されている。こうした研究においては、 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ を用いた、水中に分散したセシウムの吸着、およびその速度論に関する研究<sup>[11e]</sup>や、 $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ を用いた微粒化、フィルム化による実用化へ向けた高機能化やデバイス化<sup>[11f]</sup>などが検討されている。また、当研究室からは、Co と  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ を組み合わせた PBA において、湿度に応じて変化する磁性材料を報告している<sup>[11a]</sup>。これは、PBA の空孔中に、 $\text{H}_2\text{O}$  分子が吸脱されることで、Co イオンの配位数が変化し、配位構造が、オクタヘドロンとテトラヘドロンの間で変換されることに基づいている。

### 1.2.2 オクタシアノ錯体

オクタシアノ錯体は、中心金属まわりにシアノ基が 8 つ配位した構造を有する金属錯体である。ドデカヘドロン、バイキャップト・トリゴナルプリズム、スクウェアアンチプリズムといったさまざまな配位様式 (図 1.4)をとることができることに加えて、有機分子を組み合わせることができるため、さまざまな次元性や構造を有する結晶を合成することができる<sup>[9-13]</sup>。例えば、これまでに、当研究室からは、 $\text{Mn}^{\text{II}}_9[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_6 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{24} \cdot 12\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (0 次元クラスター)(図 1.5)<sup>[12a]</sup>、 $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8](2,2'\text{-bipyridyl})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (1 次元鎖状構造)(図 1.6)<sup>[13a]</sup>、 $\text{Sm}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2 次元平面構造)(図 1.7)<sup>[14a]</sup>、 $\text{Mn}_3^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3 次元ネットワーク構造)(図 1.8)<sup>[15a]</sup>などの、さまざまな構造体を報告している。こうした中で、3 次元ネットワーク構造を有する  $\text{Cu}^{\text{II}}_6[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4(\text{pyrimidine})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (図 1.9)では、特徴的な多孔構造に基づき、冷却によって、2 次元 Heisenberg 型磁性体から 3 次元 Heisenberg 型磁性体へと変化する、次元クロスオーバーという、珍しい磁性現象を報告している<sup>[15b]</sup>。また、 $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (図 1.10)は構造中に空孔構造を有し、アルコール分子 (*n*-propanol)の吸脱に伴って Cu の配位数が変化することで、磁気特性が大きく変化する、アルコール蒸気応答磁性を示す<sup>[15c]</sup>。こうした現象は、特異的な構造に基づく磁性現象であり、オクタシアノ錯体の構造の柔軟性が物質設計に活かされた、好例と言える。

### 1.3 相転移現象<sup>[16-18]</sup>

相転移現象は、2つの異なる相の間での、温度や圧力といったパラメータの変化により引き起こされる、協同効果に基づく相互変換現象である。相転移を示す固体物質においては、ある相の示す結晶構造や色、磁性、伝導性などの化学的・物理的性質は、他方の相とは大きく異なっている場合が多い。このため、相転移材料は、単に学術的な興味にとどまらず、記録材料やセンサー、ディスプレイといった応用展開が期待されている<sup>[16a]</sup>。

#### 温度相転移

相転移を引き起こすパラメータとして、温度は最も主要なものの一つであり、温度変化により引き起こされるような相転移は温度相転移と呼ばれる。温度相転移は、しばしば温度ヒステリシスを伴う。温度ヒステリシスの大きさは、系中に働いている協同効果の大きさを反映しており、協同効果が大きいほど温度ヒステリシスは大きくなり、非常に大きいものでは、100 K 以上もの巨大な温度ヒステリシスを示す相転移物質も報告されている<sup>[18a]</sup>。逆に、協同効果が比較的小さい系では、温度ヒステリシスは観測されない。さらに協同効果が小さい系では、ある相から異なる相への転換は、ゆるやかに生じる (図 1.11)<sup>[16b]</sup>。固体化学においては、スピנקロスオーバーや電荷移動に基づく相転移現象が、興味深い研究課題として研究されてきている。

### 1.3.1 スピנקロスオーバー現象<sup>[17]</sup>

オクタヘドロン配位構造をとる遷移金属イオンの中でも、 $\text{Cr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $d^4$ ),  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $d^5$ ),  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $d^6$ ),  $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $d^7$ ) といった、 $d^4$  から  $d^7$  電子を有する金属イオンは、低スピン状態と高スピン状態の、2 種類の電子状態を示す可能性がある。低スピン状態は、低エネルギーの軌道から順番に電子を収容した電子配置であり、比較的低いスピン数を有する。一方、高スピン状態は、スピン数が最大になるように電子を収容したスピン配置である。例えば、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  は 6 つの  $d$  電子を有するが、低スピン状態では  $t_{2g}$  軌道に 6 つの電子が全て含まれており、スピン数は  $S=0$  で反磁性となっている。一方、高スピン状態では、 $t_{2g}$  軌道には 4 つの電子、 $e_g$  軌道には 2 つの電子が含まれており、 $S=2$  のスピンを有する (図 1.12)。スピנקロスオーバーは、温度や圧力などの刺激による、これらの 2 状態間での相互変換であり、温度をパラメータにとると、多くの場合、比較的低温の領域では、低スピン状態をとり、高温領域では、高スピン状態をとる。 $\text{Fe}^{\text{II}}$  あるいは  $\text{Fe}^{\text{III}}$  におけるスピנקロスオーバーは、非常によく知られており、実際、スピנקロスオーバーを示す物質として、初めて報告されたものは  $\text{Fe}^{\text{III}}$  を含む  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dithiocarbamate})_3]$  錯体 (Cambi, 1931 年) であり<sup>[17a]</sup>、2 例目となる物質は、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  を含む、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,10\text{-phenanthroline})_2]$  錯体 (Baker, 1964 年) であった<sup>[17b]</sup>。これらの報告に続いて、非常に数多くの物質が、スピנקロスオーバーを示す物質として報告されている<sup>[17]</sup>。

当研究室では、シアノ架橋型金属錯体を用いて、スピנקロスオーバーに基づく、様々な磁性現象の観測に成功してきた。例えば、 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$  における、スピנקロスオーバー強磁性現象<sup>[17c]</sup>や、負の協同効果を有するスピנקロスオーバー錯体である、 $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8](3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[17d]</sup>などを報告している。また、2011 年には、世界ではじめての例となる、スピנקロスオーバーに基づく光誘起強磁性現象を、 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](4\text{-pyridine-aldoxime})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  において報告している<sup>[17e]</sup>。これは、反磁性である  $\text{Fe}^{\text{II}}_h(S=0)$  サイトが、光照射により光誘起スピン転移 (light-induced excited spin state trapping; LIESST) を生じ、 $\text{Fe}^{\text{II}}_{hs}(S=2)$  となることによる現象である。

### 1.3.2 電荷移動現象<sup>[18]</sup>

多くの遷移金属は、複数の安定な電荷状態を有しており、例えば Fe や Co イオンは+2 価あるいは+3 価の電荷状態で安定である。そこで、こうした遷移金属イオンからなる多核錯体においては、 $A^{n+}-B^{m+}$  および  $A^{(n+1)+}-B^{(m-1)+}$  の両方の状態が安定な状態として存在しうる場合がある (A および B は遷移金属イオンを表す)。こうした錯体の代表例として、Creutz と Taube が開発した、 $Ru^{II}$  および  $Ru^{III}$  からなる、二核錯体 (Creutz-Taube イオン) がある (図 1.13) [18b]。本錯体は、Ru イオン同士の間での電子移動反応を示す。また、電荷移動に基づく一次相転移現象は、2001 年、 $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dithiooxalate)_3]$  において、小島らによって初めて報告された。本錯体は、dithiooxalate により架橋された  $Fe^{II}$  および  $Fe^{III}$  の間での電荷移動に基づく相転移現象を生じる [18c,d]。

シアノ架橋型金属錯体においては、 $K_{0.4}Co_{1.3}[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  [18e]、 $Cu_2[Mo(CN)_8]$  [18f] や、 $RbMn[Fe(CN)_6]$  [18a,18g] において、電荷移動型の相転移現象が観測されている。これらのうち、 $K_{0.4}Co_{1.3}[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  は、電荷移動に続いてスピン転移の生じる、電荷移動型スピン転移 (Charge-transfer-induced spin transition; CTIST) を、 $RbMn[Fe(CN)_6]$  では、電荷移動に続いてヤーンテラー歪みを生じる、電荷移動型ヤーンテラー歪み (charge-transfer-induced Jahn-Teller distortion; CTIJT) を起こす。

### 相転移の次数

相転移の分類方法の一つに、「次数」がある。これは、Ehrenfest の定義によるもので、自由エネルギーの、温度あるいは圧力による  $n$  階微分が不連続点を有するような相転移を、 $n$  次の相転移と呼ぶ [19]。一次の相転移には、固相・液相・気相の相転移や、先に述べたような、固体物質における、スピントスオーバーや電荷移動に基づく相転移現象も含まれる。一次の相転移には潜熱が伴い、一般に、低温における相から高温における相への転移に際しては、吸熱が生じ、逆に、高温における相から低温における相への転移に際しては、発熱が生じる。二次の相転移には、磁気相転移や、液体ヘリウムの超流動相転移などが挙げられる。二次以上の相転移には、潜熱が伴わないため、相転移の際に、発熱や吸熱は観測されない。

### 1.3.3 相転移の平均場モデル

相転移現象を熱力学的に取り扱うためのモデルとして、Slichter-Drickamer (SD) モデルと呼ばれるモデルが、しばしば用いられる [16b,20]。本モデルは、1972 年に、Slichter および Drickamer により提案されたモデルであり、スピン転移を生じる系に対して提案された。

スピン転移を生じる系について、高スピン状態 (HS) と低スピン状態 (LS) が、分率  $x$  および  $(1-x)$  で混合しているとき、そのエントロピー ( $S_{mix}$ ) は、以下の式で表される。

$$S_{mix} = k[N \ln(N) - xN \ln(xN) - (1-x)N \ln\{(1-x)N\}]$$

ただし、 $k$  はボルツマン定数、 $N$  は系に含まれる分子の数である。ここで、 $N = N_A (= 6.02 \times 10^{23}$ ; アボガドロ数) であるときは、 $kN_A = R$  (気体定数) であるので、これを用いて上式を整理すると、

$$S_{\text{mix}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

となる。系全体のギブスエネルギーは、高スピン状態および低スピン状態のギブスエネルギー ( $G_{\text{HS}}$  および  $G_{\text{LS}}$ ) を用いて、

$$G = xG_{\text{HS}} + (1-x)G_{\text{LS}} - TS_{\text{mix}}$$

と表される。ただし、 $T$  は温度を表す。固相状態においては、一般に、分子間の相互作用を無視することができないため、相互作用の項を加える必要がある。Slichter および Drickamer は、相互作用の強さを表すパラメータ  $\gamma$  を用いて、これを  $\gamma x(1-x)$  とおいた。すなわち、ギブスエネルギーは、

$$G = xG_{\text{HS}} + (1-x)G_{\text{LS}} - TS_{\text{mix}} + \gamma x(1-x)$$

である。さらに、 $G = H - TS$  の関係式を用いて、上式を展開する。すなわち、

$$G = x(H_{\text{HS}} - TS_{\text{HS}}) + (1-x)(H_{\text{LS}} - TS_{\text{LS}}) - TS_{\text{mix}} + \gamma x(1-x)$$

として、 $S_{\text{mix}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$  を考慮し、式をまとめると、

$$G = x\Delta H + \gamma x(1-x) + T\{R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] - x\Delta S\} + G_{\text{LS}}$$

となる。ただし、 $\Delta H, \Delta S$  は転移エンタルピー ( $\equiv H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}}$ ) および転移エントロピー ( $\equiv S_{\text{HS}} - S_{\text{LS}}$ ) である。上で述べたように、本モデルにおいては、相互作用の大きさ、すなわち、協同効果の大きさは、 $\gamma$  によって表され、この値が大きいほど、強い協同効果が働いていることになる。

#### 1.4 外場応答性<sup>[21-22]</sup>

光や電場、磁場、圧力、化学環境といった外場によって、物質の化学的・物理的性質や機能性の制御を目指す研究は、近年の化学・物理学の研究において、非常に重要な研究課題となっている。これは、学術的な興味に加えて、外場による物性の制御が記録材料やセンサー、ディスプレイなどの形で応用展開に繋がる可能性を秘めているためである<sup>[16a]</sup>。

##### 1.4.1 光応答性<sup>[21]</sup>

光照射によって物質の状態を変える物質としては、フォトクロミック分子とよばれる物質群がよく知られている。フォトクロミック分子の歴史は非常に長く、よく知られたフォトクロミック分子であるアゾベンゼンは、1834年の合成<sup>[21a]</sup>、1937年の光照射による色彩変化の報告<sup>[21b]</sup>より、研究されてきた光応答性分子である。

このように、光照射に応答して状態を変えるような分子に関する研究は、長い歴史を有しているが、近年、ますます盛んに研究が行われている。これは、光による反応過程への物理学的興味、新しい分子を合成しようという化学的興味や、記録材料などへの応用展開への期待など、さまざまな要因に基づくものであり、学際的な研究が行われている所以といえる。先に述べたアゾベンゼンは有機分子であり、光照射に応答してシス体とトランス体を変換す

るといふ応答を示すが、研究対象物質は、金属錯体、酸化物、有機物など、非常に多岐に渡っており、また、その機構もさまざまである。以下に、いくつか例を示す。

テトラチアフルバレン-*p*-クロラニル (TTF-CA)は、非常に盛んに研究されている光応答性の有機分子である。本分子は、電子供与体として作用するテトラチアフルバレン (TTF)部位と、電子受容体として作用するクロラニル (CA)部位からなり、光照射に応答して、電荷移動に基づく中性-イオン性転移 (N-I 転移)を生じる<sup>[21c]</sup>。この転移は、非常に高速であるという特徴の他、金属-絶縁体転移でもあるという特徴を備えており、TTF-CA は、非常に興味深い光応答性分子とみなされている。また、TTF を用いた分子としては、他にも TTF-テトラシアノキノジメタン (TTF-TCNQ)や、ビスエチレンジチオ-TTF (BEDT-TTF)などが知られており、これらの分子についても、積極的に研究が行われている。

また、ゲルマニウム、ヒ素、およびテルルを組み合わせた 3 元系の合金は、結晶-アモルファス相間での相転移を生じる<sup>[21d]</sup>。本物質は、ブルーレイディスクの記録材料に用いられており、最も有名な光応答性物質の一つであると言える。

金属錯体においては、光誘起スピン転移 (light-induced excited spin state trapping; LIESST)が盛んに研究されている。この現象は、低スピン状態から高スピン状態への光照射による変化であり、1984 年に、Decurtin らが、スピנקロスオーバーを示す錯体である $[\text{Fe}^{\text{II}}(1\text{-propyl-tetrazole})_6](\text{BF}_4)_2$ を用いてはじめて報告した<sup>[21f]</sup>。また、1996 年に、橋本らは $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ において、光照射による、磁気転移温度の向上、および、磁化の増大を観測した<sup>[18g]</sup>。この現象は、光照射により $\text{Co}^{\text{III}}_{ls}(S=0)\text{-Fe}^{\text{II}}_{ls}(S=0)$ から $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}(S=3/2)\text{-Fe}^{\text{III}}_{ls}(S=1/2)$ への CTIST が生じたことによるものである。当研究室では、シアノ架橋型金属錯体を用いて電荷移動に基づく光応答現象を多数報告しており、中でも $\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ における光磁極反転 (1997 年)<sup>[5]</sup>や、 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](4\text{-pyridinealdoxime})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ における LIESST に基づく強磁性 (2011 年)<sup>[17e]</sup>といった現象は、新奇な光磁性現象として、世界に先駆けて報告されたものである。また、当研究室では、2010 年に、室光照射に応答して相転移を示す、酸化チタンの新奇相である $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ を報告している。これは、酸化物として室温で光可逆性を示す初めての例として、注目を浴びている<sup>[21e]</sup>。

#### 1.4.2 化学環境応答性<sup>[11a,22]</sup>

多くの固体材料において、その物理的性質は、固体の外部の化学的環境の影響を受けない。これは、イオンや分子といった化学種が、固体の内部にまで貫入することができないためである。一方、構造中に細孔を有するような物質は、こうした化学種が物質内部に貫入することができるため、その物性が化学環境に応答する可能性を有している。

細孔を有する固体物質が、固体中にイオンや分子といった化学種を取り込むという現象は、18 世紀の終わり頃には、ゼオライト ( $\text{A}_{2n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\gamma\text{SiO}_2\cdot w\text{H}_2\text{O}$ , A はアルカリカチオン)において報告されていた<sup>[22a]</sup>。無機物における化学種の吸脱に関する研究は、長らくゼオライトを用いて行われてきたが、1980 年台に入ってから、Flanigen らによって、リン酸化アルミニ



ウムが合成されて以降、開骨格構造を持った無機物 (open-framework inorganic materials) が盛んに合成されるようになり<sup>[22b]</sup>、これらを用いた研究も盛んに行われるようになった。一方、錯体化学の分野では、ガスの吸着特性などは調べられなかったものの、1959年には、多孔性の構造体である、 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{adiponitrile})_2]_n$ <sup>[22c]</sup>が報告されている。多孔性の錯体のガス吸着特性などは、1979年にPBAにおいて $\text{N}_2$ やArなどの吸着特性が報告されたことを先駆けとして、1990年台に入ってから盛んに行われるようになった。この頃になると、Robsonらによる $\text{Cu}[\text{4,4''4''',4''''-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ のアニオン交換<sup>[22d]</sup>、藤田らによる $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{4,4'-bipyridine})_2]$ の触媒作用<sup>[22e]</sup>、北川らによる $\{[\text{M}_2(\text{4,4'-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4]\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (M: Co, Ni, Zn)のガス吸着<sup>[22f]</sup>などが、相次いで報告された。こうした物質群は、現在では多孔性配位高分子 (porous coordination polymer; PCP) と呼ばれるようになっている。しかし、こうした研究においては、フレームワークである金属錯体の物性の変化については、議論されてこなかった。

一方、上記のような、MOFを用いた研究とは別に、分子磁性体の分野では、磁気スポンジ (magnetic sponge) と呼ばれる物質群において、磁気特性が水分子の吸脱にもなって変化する様子が報告されており<sup>[22g]</sup>、代表例として、1997年に報告された、 $[\text{CoCu}(\text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-carboxyphenyl})\text{oxamido})(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が挙げられる<sup>[22h]</sup>。

こうした背景の中で、2004年に当研究室から、多孔性の分子磁性体であるPBA、 $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ において、湿度に応答する磁性現象を報告した<sup>[19a]</sup>。これは、錯体中の空隙に水分子が吸脱され、Coイオンの配位数が変化することにより、 $T_c$ および磁化の大きさが変化した、という報告である。本研究に続いて、当研究室では、空孔をもったシアノ架橋型金属錯体を用いて、湿度応答磁性 ( $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[22o]</sup>、アルコール蒸気応答磁性 ( $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[15c]</sup>を報告してきた。

PCPの分野では、 $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$  (M: Ni, Pd, Pt)において、 $\text{CS}_2$ や $\text{CO}_2$ 、ベンゼンなどへの応答性が報告されており<sup>[22i]</sup>、化学環境応答性は、未だ盛んな研究課題となっている。

### 1.5 CoW 錯体における電荷移動型スピン転移に基づく相転移現象<sup>[21o-21q]</sup>

シアノ架橋型金属錯体の中でも、オクタシアノタングステン $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ と $\text{Co}^{\text{II}}$ を組み合わせた錯体は、しばしばCTISTに基づく相転移を示す。これは、比較的高温領域で安定である、 $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}\text{-W}^{\text{V}}$ からなる相 (高温相)と、比較的低温で安定である $\text{Co}^{\text{III}}_{ls}\text{-W}^{\text{IV}}$ からなる相 (低温相)の間での相転移現象である (下付きの $hs$ および $ls$ は、それぞれ高スピン状態および低スピン状態を表す)。これは、以下のようなメカニズムで生じる。まず、高温相から低温相の転移については、温度の低下により、1つの電子が $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}$ から $\text{W}^{\text{V}}$ へと移動し (charge transfer)、 $\text{Co}^{\text{III}}_{hs}\text{-W}^{\text{IV}}$ の電子状態になる。この時、 $\text{Co}^{\text{III}}$ は低スピンの方が安定であるので、スピン転移 (spin transition)が生じ、 $\text{Co}^{\text{III}}_{ls}\text{-W}^{\text{IV}}$ となる。逆に、低温相から高温相への転移においては、温度の上昇によって、 $\text{Co}^{\text{III}}_{ls}$ から $\text{W}^{\text{IV}}$ への電子移動と、それに続く $\text{Co}^{\text{II}}_{ls}$ から $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}$ へのスピン転移が生じる (図 1.14)。当研究室より2003年に、 $\text{Co}^{\text{II}}$ と $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{5-}$ に3-cyanopyridineを組

み合わせた錯体  $\text{CsCo}[\text{W}(\text{CN})_8](3\text{-cyanopyridine})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (図 1.15 および 1.16)<sup>[15k]</sup>が報告されて以来、2006 年には、pyrimidine を組み合わせた  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (図 1.17 および図 1.18)<sup>[21p]</sup>を報告している。さらに、これらのオクタシアノ CoW 錯体は、低温で、光照射により非磁性体から強磁性体に変化する、光誘起強磁性現象を示す。これは、低温相において、 $\text{W}^{\text{IV}}$ から  $\text{Co}^{\text{III}}$ への MMCT を励起する光を照射することにより、CTIST を生じる、光誘起 CTIST によるものである。

#### オクタシアノ CoW 金属錯体 $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>[21q,21r]</sup>

筆者は、修士課程の研究において、オクタシアノ CoW 金属錯体  $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  を合成し、その温度相転移挙動の観測および光磁性現象の観測を行った。本錯体は、温度の掃引により、高温相 ( $3\text{Co}^{\text{II}}_{hs}(S=3/2)-2\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)$ )と低温相 ( $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}(S=3/2)-2\text{Co}^{\text{III}}_{ls}(S=0)-2\text{W}^{\text{IV}}(S=0)$ )の間での、CTIST に基づく相転移現象を示す(図 1.19)。この低温相は、常磁性体であるが、2 K において、785 nm の光を照射すると、磁気相転移温度 ( $T_c$ ) 48 K、保磁力 ( $H_c$ ) 27000 Oe を示す、強磁性体となる (図 1.20)。これらの  $T_c$  および  $H_c$  は、いずれも光誘起強磁性体としては過去最高の値である。

### 1.6 目的

本研究では、シアノ架橋型金属錯体  $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  を用いて、その相転移現象の湿度応答性について調べ、熱力学的な観点から、その相転移挙動について詳しく検討することを目的として研究を進めた。

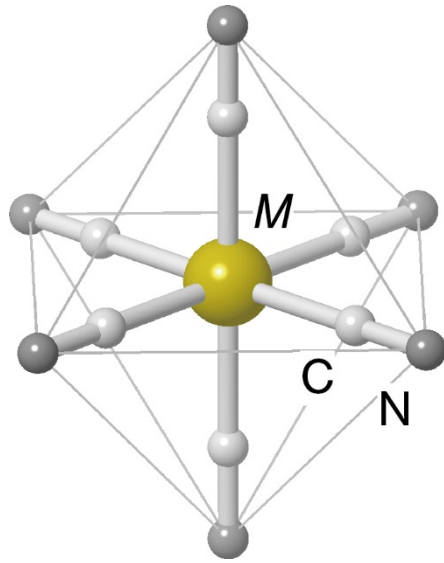


図 1.1 ヘキサシアノ錯体の配位様式

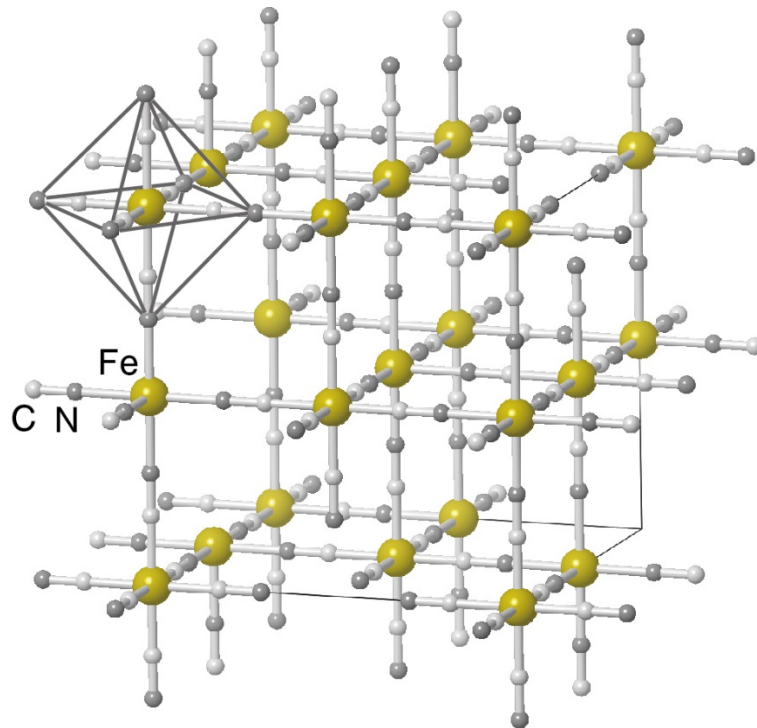


図 1.2 プルシアンブルーの結晶構造.

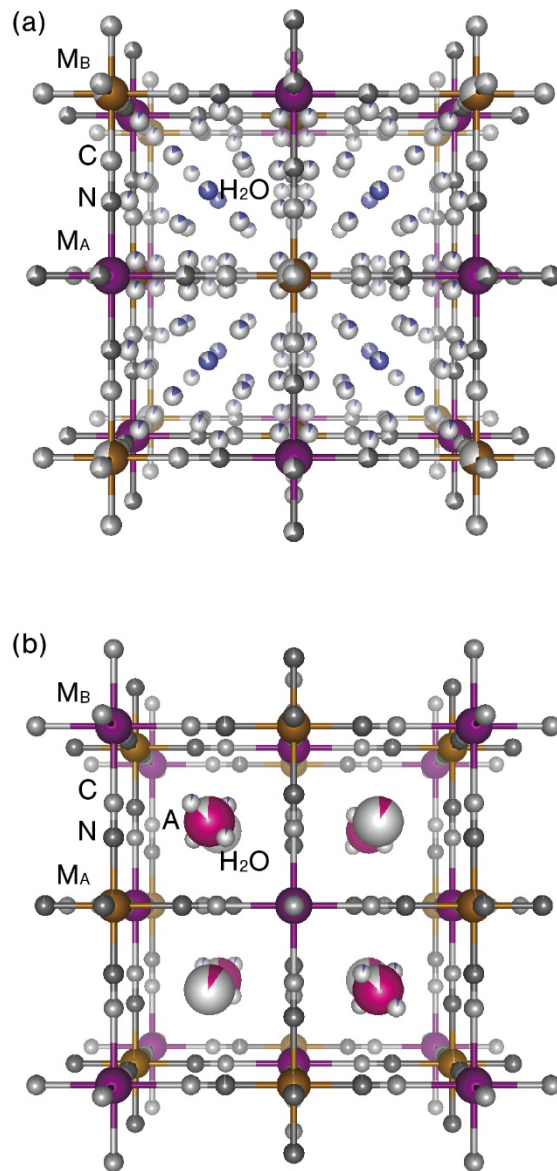
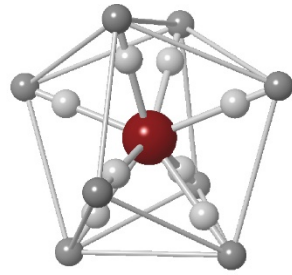


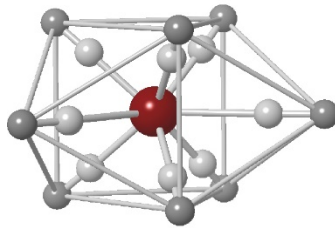
図 1.3 PBA の結晶構造. (a)  $M_A^{II}[M_B^{III}(CN)_6]_{2/3}$ 、および、(b)  $AM_A^{II}[M_B^{III}(CN)_6]$ . (a)および(b)の原子座標は、それぞれ参考文献 4f および参考文献 4g に基づく。

Reprinted with permission from T. Matsuda, H. Tokoro, M. Shiro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Acta Cryst.*, E64, i11-i12, (2008). Copyright International Union of Crystallography 2008.

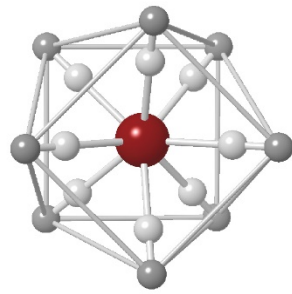
Reprinted with permission from S. Ohkoshi, S. Saito, T. Matsuda, T. Nuida, H. Tokoro, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13095-13098 (2008). Copyright 2008, American Chemical Society.



Dodecahedron



Bicapped trigonal prism



Square antiprism

図 1.4 オクタシアノ錯体の取りうる配位構造.

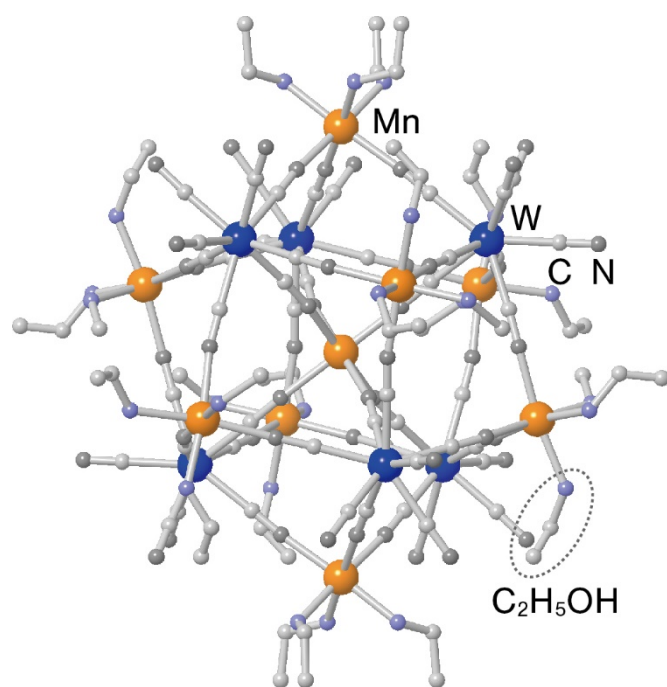


図 1.5 0 次元クラスター錯体  $\text{Mn}^{\text{II}}_9[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{24} \cdot 12\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Reprinted with permission from Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2952-2953(2000). Copyright 2008, American Chemical Society.

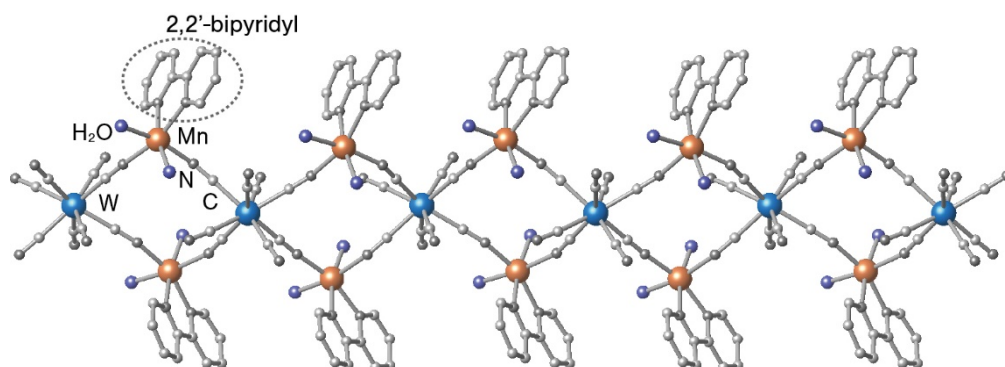


图 1.6 1 次元鎖状錯体  $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8](2,2'\text{-bipyridyl})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Reproduced with permission of the International Union of Crystallography. Copyright 2008, American Chemical Society.



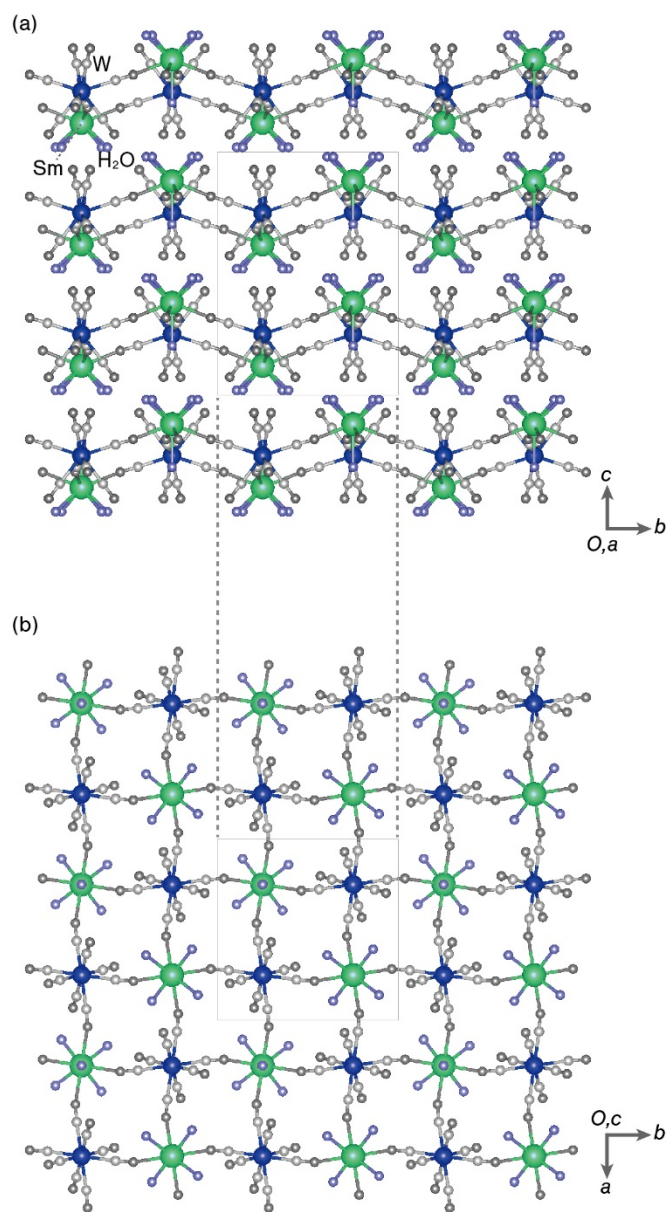


図 1.7 2 次元平面状錯体  $Sm[W(CN)_8] \cdot 5H_2O$ . (a)  $a$  軸から見た図, および, (b)  $c$  軸から見た図.  
 Reprinted with permission from T. Hozumi, S. Ohkoshi, Y. Arimoto, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107, 11571-11574(2003). Copyright 2008, American Chemical Society.

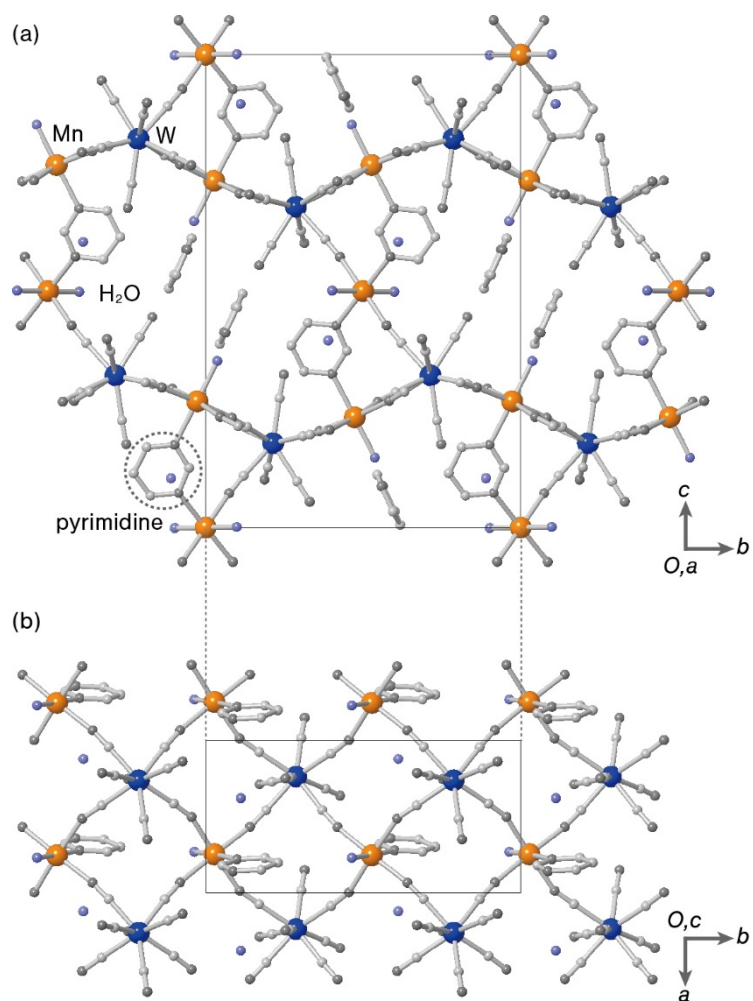


図 1.8 3次元ネットワーク状錯体  $\text{Mn}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (a)  $a$  軸から見た図, および, (b)  $c$  軸から見た図.

Reprinted with permission from T. Kashiwagi, S. Ohkoshi, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5024-5025(2004). Copyright 2008, American Chemical Society.

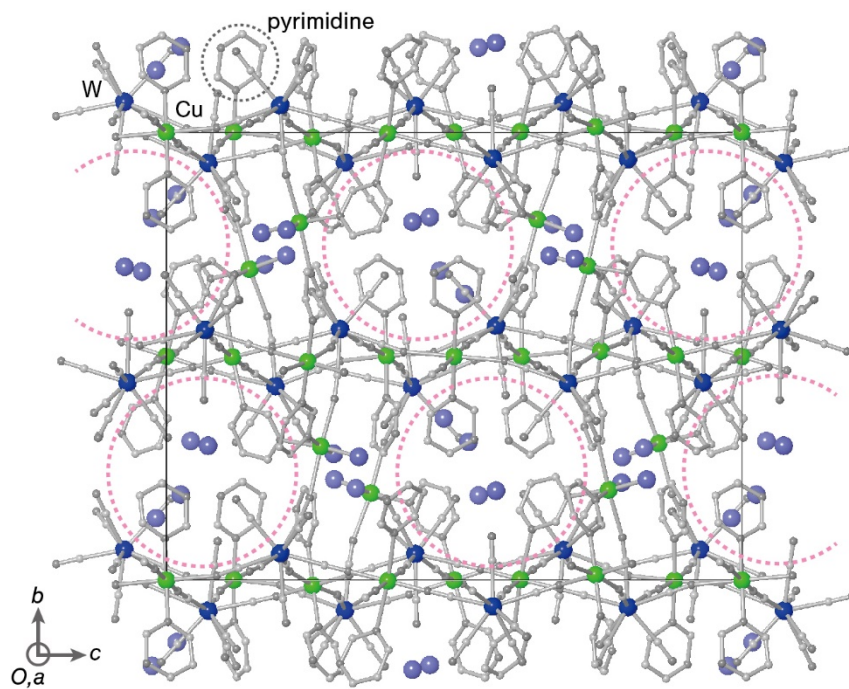


図 1.9 次元クロスオーバー現象を示す 3 次元ネットワーク状錯体  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4(\text{pyrimidine})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . 赤色の破線で描いた円は、構造中に含まれる空孔を表す.  
 Reprinted with permission from R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.*, 12, 2013-2017(2012). Copyright 2008, American Chemical Society.

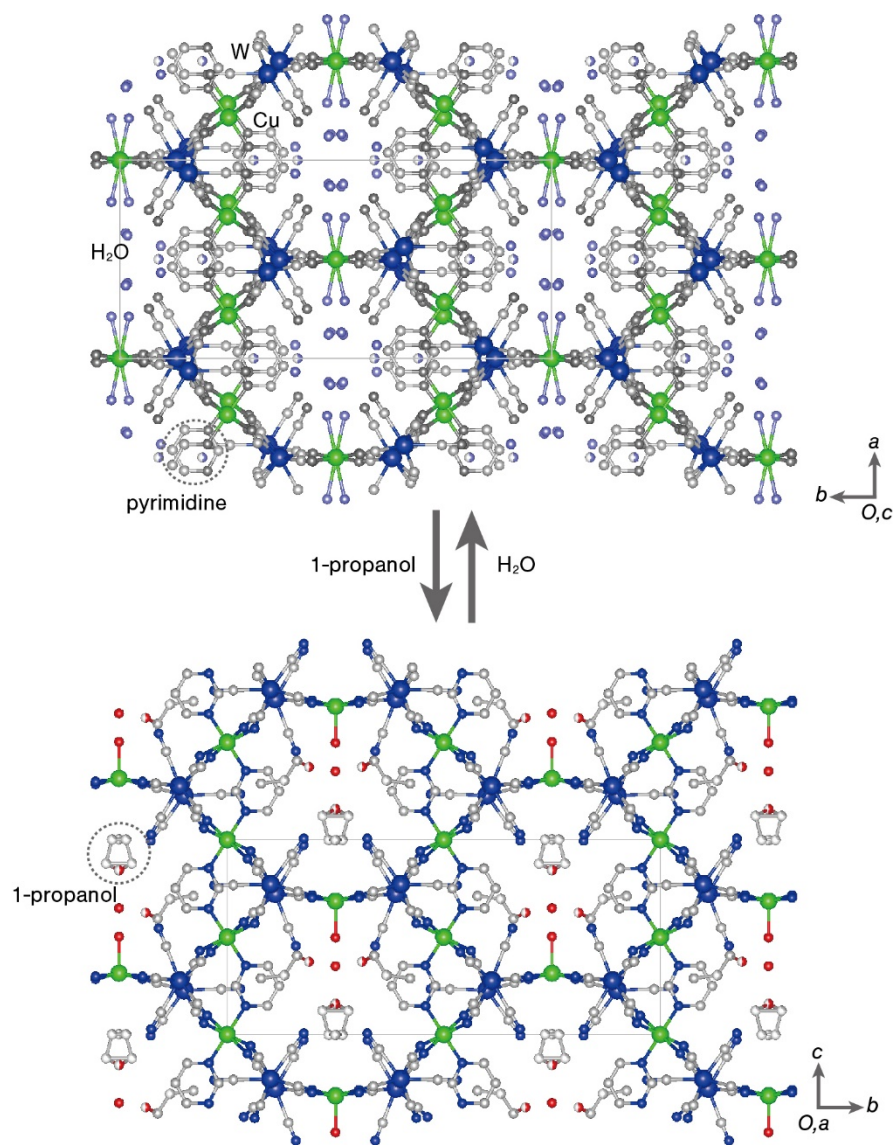


図 1.10 アルコール蒸気応答性磁性現象を示す 3次元ネットワーク状錯体  $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3084-3085(2007). Copyright 2008, American Chemical Society.

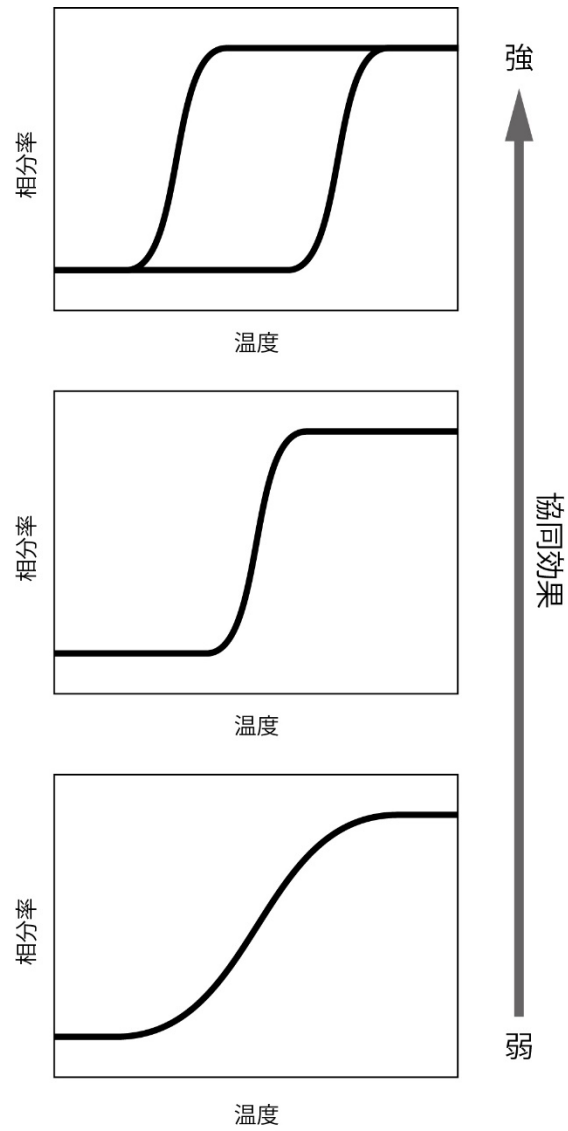


図 1.11 協同効果の強さと相転移挙動の関係.

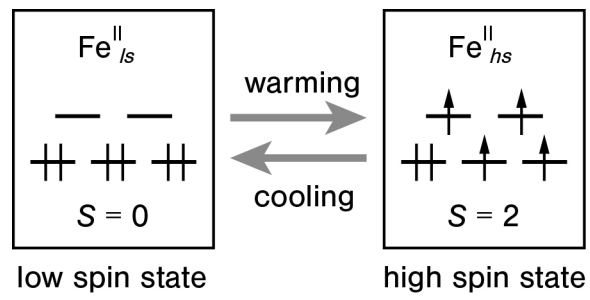


図 1.12 Fe<sup>II</sup>イオンにおけるスピncrossオーバー.

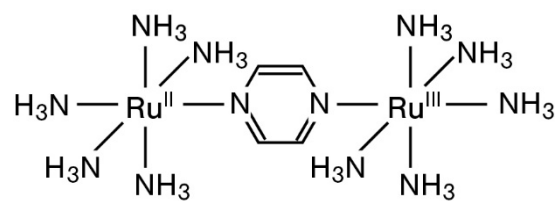


図 1.13 Creutz-Taube イオン.

Reprinted with permission from C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3988-3989(1969).

Copyright 2008, American Chemical Society.

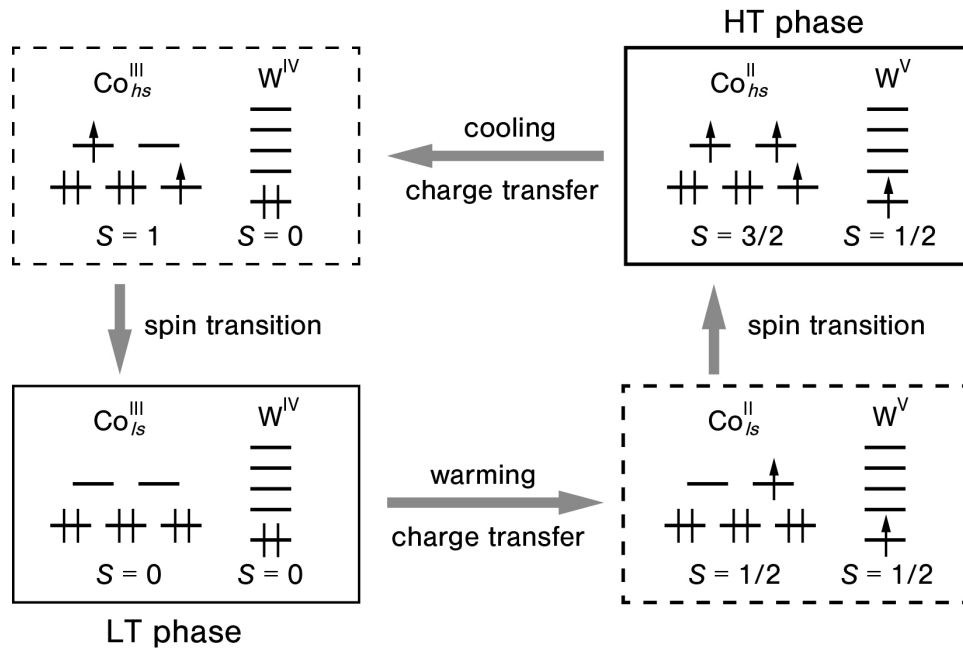


図 1.14 CoW 錯体における CTSIT のメカニズム.



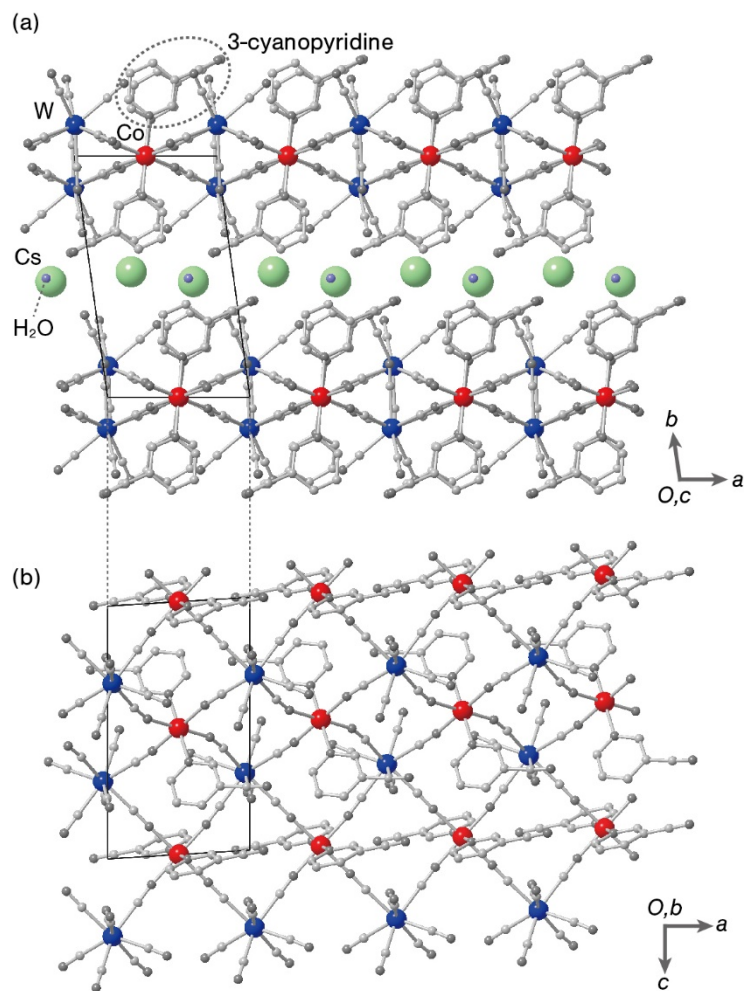


図 1.15 オクタシアノ CoW 錯体  $CsCo[W(CN)_8](3\text{-cyanopyridine})_2$  の結晶構造. (a)  $c$  軸、および、(b)  $b$  軸から見た図.

Reprinted with permission from Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9240(2003). Copyright 2008, American Chemical Society.

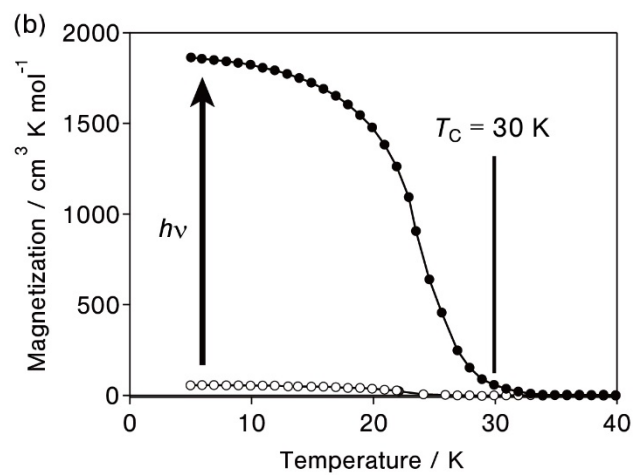
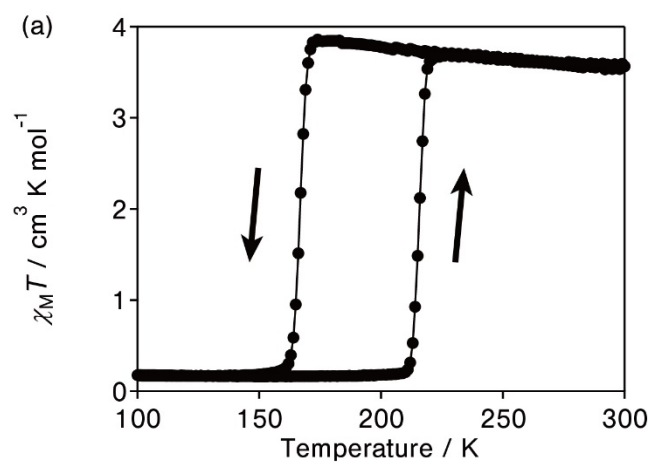


図 1.16 オクタシアノ CoW 錯体  $\text{CsCo}[\text{W}(\text{CN})_8](3\text{-cyanopyridine})_2$  における、(a) 温度相転移、および、(b) 光磁性現象。

Reprinted with permission from Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9240(2003). Copyright 2008, American Chemical Society.

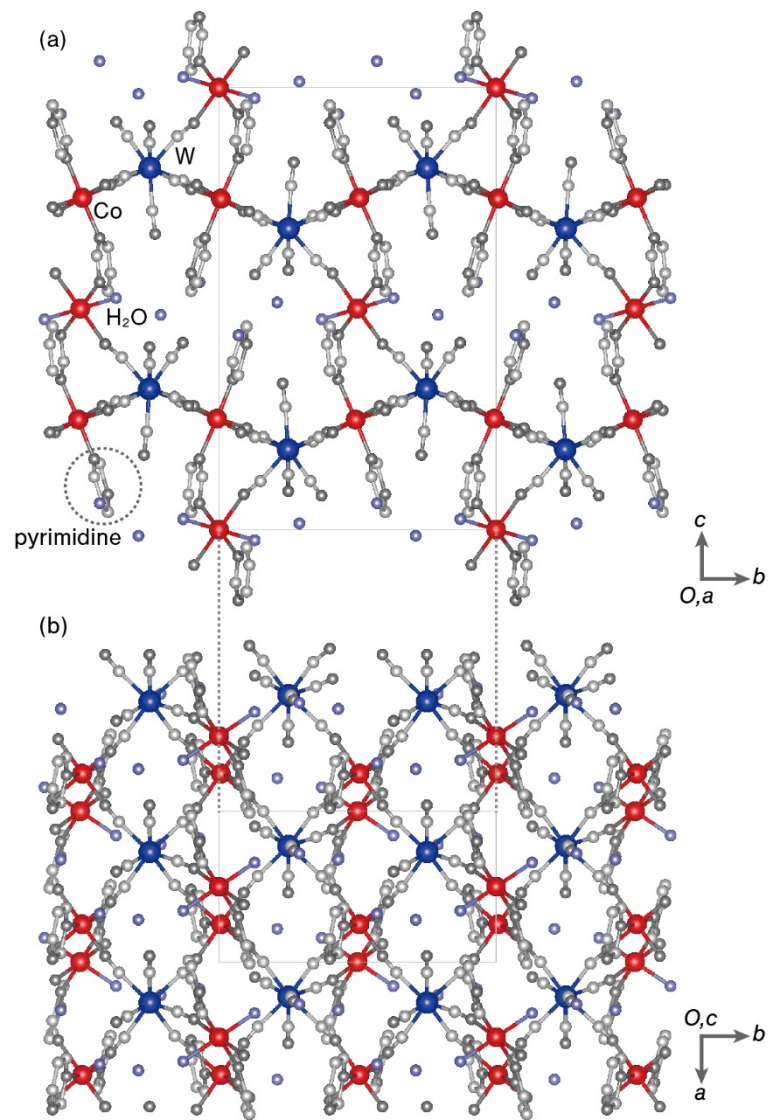


図 1.17 オクタシアノ CoW 錯体  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造. (a)  $a$  軸、および、(b)  $c$  軸から見た図.

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, and H. Tokoro, *Chem. Mater.*, 20, 3048(2008). Copyright 2008, American Chemical Society.

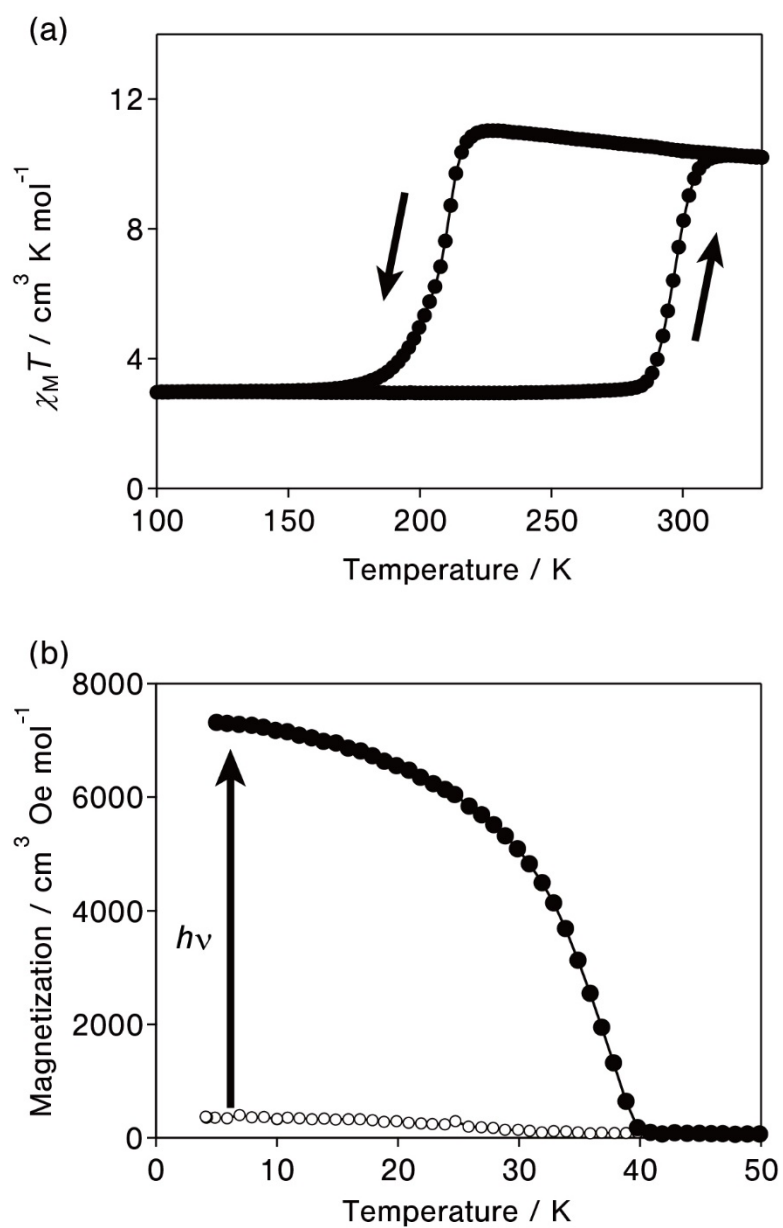


図 1.18 オクタシアノ CoW 錯体  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-cyanopyridine})_2$  における、(a) 温度相転移、および、(b) 光磁性現象。

Reprinted with permission from S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, and H. Tokoro, *Chem. Mater.*, 20, 3048(2008). Copyright 2008, American Chemical Society.

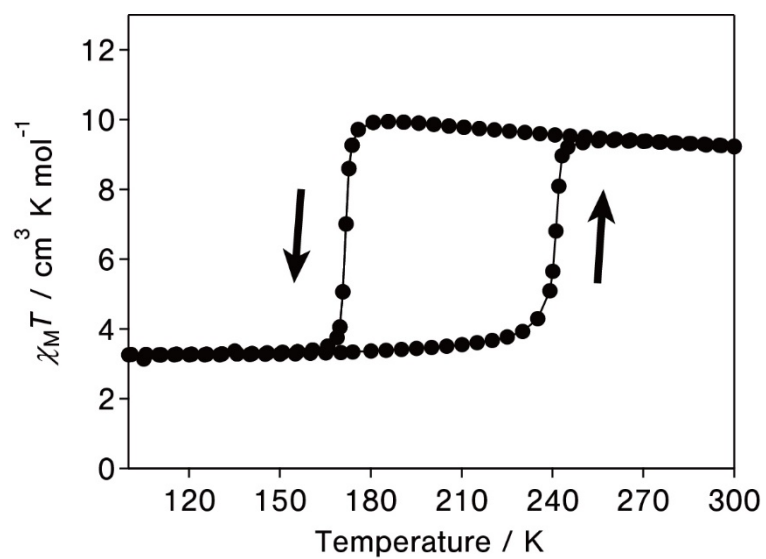


図 1.19 オクタシアノ錯体  $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  における、相転移現象.

Reprinted with permission from N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, and S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089(2012).

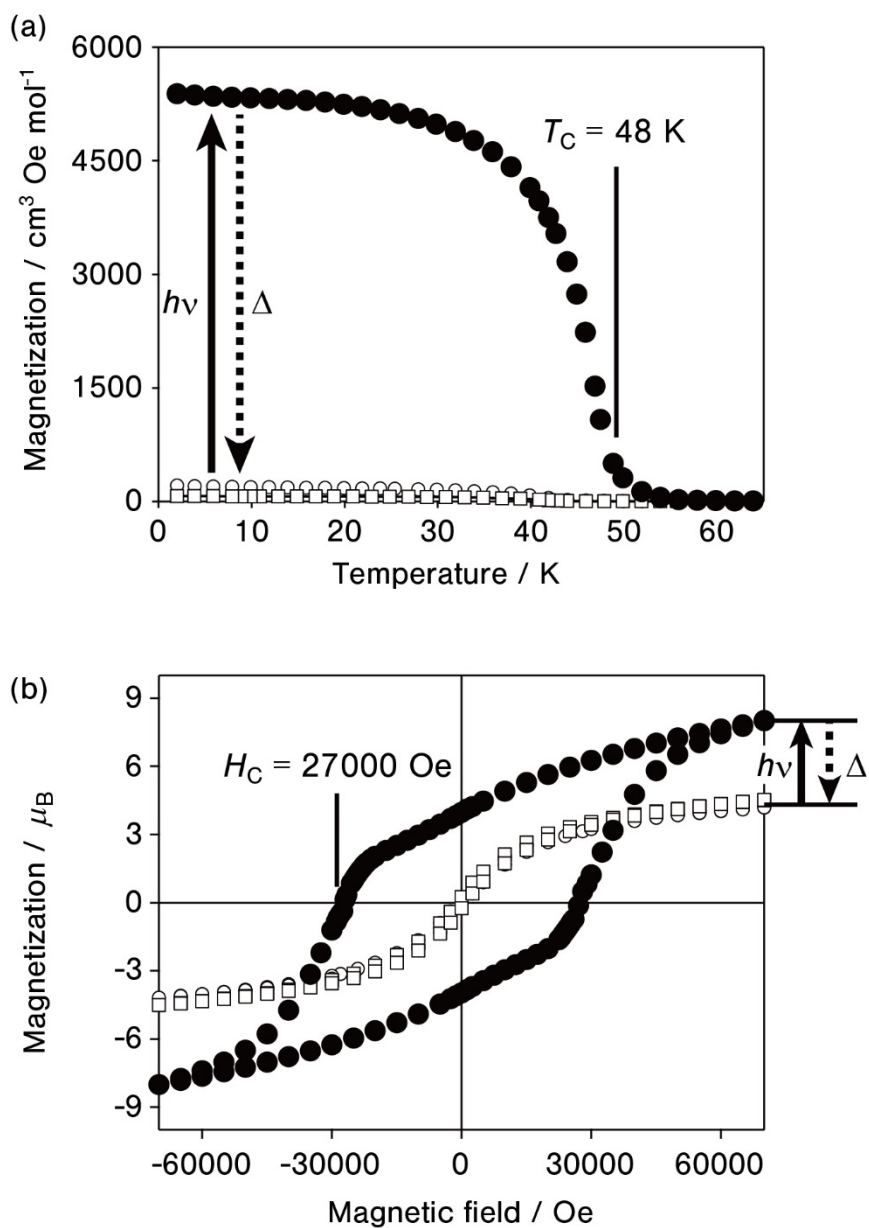


図 1.20 オクタシアノ錯体  $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  における、光磁性現象. (a) 磁場中冷却磁化曲線、および、(b) 2 K における磁場-磁化曲線.

Reprinted with permission from N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, and S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089(2012).

## Chapter 2:

# Humidity dependent thermal phase transition in an octacyano Co-W bimetal assembly

---

インターネット公表に関する共著者全員の同意が得られていないため、本章については、非公開

## Chapter 3:

# Thermodynamical study of the phase transition in an octacyano Co-W bimetal assembly

---

インターネット公表に関する共著者全員の同意が得られていないため、本章については、非公開



## Chapter 4:

### Summary and prospective

---

本研究では、シアノ架橋型金属錯体である、 $\text{Co}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(4\text{-methylpyridine})_2\text{-}(\text{pyrimidine})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を合成し、その湿度応答性を検討した。

第二章においては、本錯体の合成およびキャラクターゼーションを行い、構造および相転移挙動の湿度応答性を調べた。本錯体は、3次元のネットワーク状の構造を有しており、構造中には空孔が存在し、結晶水が含まれているということがわかった。この結晶水は、湿度に応じて吸脱され、これに伴い、低湿度条件下では、結晶格子は *ab* 平面方向に収縮する。続いて、相転移の湿度応答性を調べると、低湿度条件下では、温度ヒステリシスの縮小(95 K (100% RH)  $\rightarrow$  54 K (5% RH))、および相転移温度の上昇 (195 K (100% RH)  $\rightarrow$  215 K (5% RH))が観測された。

続く第三章では、相転移に関して熱力学的な観点から、測定および考察を加えた。示差走査熱量測定および Slichter-Drickamer モデルを用いたシミュレーションにより、本錯体の相転移における転移エンタルピー( $\Delta H$ )、転移エントロピー( $\Delta S$ )、および相互作用パラメータ( $\gamma$ )は、 $\Delta H = 25.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 116 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、および、 $\gamma = 9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求まった。さらに、本錯体において観測された湿度応答性が、湿度に応じた水分子の吸脱による協同効果の変化に基づくものであることを明らかにした。

以上のように、本研究では、錯体内部に働く協同効果や転移エントロピーといった熱力学パラメータに注目し、湿度を変化させることによって、これらのパラメータを制御し、相転移挙動の制御に成功している。

筆者は、修士課程の研究においては、上記のオクタシアノ  $\text{CoW}$  金属錯体の光への応答性を検討し、光誘起相転移に基づく光誘起強磁性現象を報告しており、本錯体は、複数の外場刺激への応答性を示す。こうした外場への応答性は、オクタシアノ金属錯体がさまざまな結晶構造を形成することができる点、また、格子に柔軟性を有している点に由来しており、シアノ架橋型金属錯体の設計性の高さが活かされた例であるといえる。

## References

---

- [1] (a) H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, **40**, 6825 (2011).  
(b) S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1749 (2012).  
(c) Beata Nowicka, Tomasz Korzeniak, Olaf Stefanczyk, Dawid Pinkowicz, Szymon Chorazy, Robert Podgajny, Barbara Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1946 (2012).
- [2] (a) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **11**, 2704 (1977).  
(b) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 1(1983).  
(c) B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1483(1976).  
(d) K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, 162(1986).  
(e) A. Ito, M. Suenaga, K. Ono, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3597(1968).  
(f) B. Hu, B. Fugetsu, H. Yu, Y. Abe, *J. Hazard. Mater.*, **85**, 217(2012).  
(g) N. Torad, M. Hu, M. Imura, M. Naito, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem.*, **22**, 18261(2012).
- [3] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247(1967).
- [4] (a) T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **262**, 1554(1993).  
(b) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **378**, 701(1995).  
(c) S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5593(1999).  
(d) Ø. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **11**, 914(1999).
- [5] S. Ohkoshi, M. Mizuno, G. J. Hung, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9365(2000).
- [6] T. Matsuda, H. Tokoro, M. Shiro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Acta Cryst.*, **E64**, i11(2008).
- [7] S. Ohkoshi, T. Matsuda, S. Saito, T. Nuida, H. Tokoro, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13095(2008).
- [8] S. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **56**, 11642(1997).
- [9] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1285(1999).
- [10] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, J. Kim, T. Mizokawa, T. Kudo, I. Honma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2063(2010).
- [11] (a) S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nature Materials*, **3**, 857(2004).  
(b) V. M. Kämper, M. Wagner, A. Weiß, *Angew. Chem.*, **91**, 517(1979).  
(c) S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6506(2005).  
(d) S. S. Kaye, H. J. Choi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16921(2008).  
(e) H. Parab, M. Sudersanan, *Water Res.*, **44**, 854(2010).  
(f) R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, *Electrochem. Commun.*, **25**, 2325(2012).
- [12] (a) Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2952(2000).  
(b) J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew.*

- Chem., Int. Ed.*, 43, 2(2004).
- (c) D. E. Freedman, M. V. Bennett, J. R. Long, *Dalton Trans.*, 23, 2829(2006).
- (d) Y. Song, P. Zhang, X.-M. Ren, X.-F. Shen, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3708(2005).
- (e) J. H. Lim, J. H. Yoon, H. C. Kim, C. S. Hong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 7424(2006).
- [13] (a) N. Ozaki, R. Yamada, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Acta Cryst.*, E67, m702(2011).
- (b) G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3609(2000).
- (c) P. Przychodzeń, K. Lewiński, R. Pelka, M. Balanda, K. Tomala, B. Sieklucka, *Dalton Trans.*, 625(2006).
- (d) R. Pradhan, C. Desplanches, P. Guionneau, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, 42, 6607(2003).
- (e) D. Li, L. Zheng, Y. Zhang, J. Huang, S. Gao, W. Tang, *Inorg. Chem.*, 42, 6123(2003).
- (f) S. Ikeda, T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 2120(2005).
- (g) F. Prins, E. Pasca, L. J. Jongh, H. Kooijman, A. L. Spek, S. Tanase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 6081(2007).
- [14] (a) T. Hozumi, S. Ohkoshi, Y. Arimoto, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107, 11571(2003).
- (b) R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Balanda, T. Wasiutynski, W. Errington, T. J. Kemp, N. W. Alcock, B. Sieklucka, *Chem. Commun.*, 1138(2002).
- (c) Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9240(2003).
- (d) R. Le Bris, C. Mathonière, J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, 426, 380(2006).
- (e) T. Hozumi, S. Ohkoshi, Y. Arimoto, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107, 11571(2003).
- (f) J. Larionova, R. Clérac, B. Donnadiou, S. Willemin, C. Guérin, *Cryst. Growth Des.*, 3, 267(2003).
- (g) S. Kaneko, Y. Tsunobuchi, S. Sakurai, S. Ohkoshi, *Chem. Phys. Lett.*, 446, 292(2007).
- [15] (a) T. Kashiwagi, S. Ohkoshi, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5024-5025(2004).
- (b) R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.*, 12, 2013-2017(2012).
- (c) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3084(2007).
- (d) R. Garde, C. Desplanches, A. Bleuzen, P. Veillet, M. Verdaguer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 334, 587(1999).
- (e) Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdaguer, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, 39, 5095(2000).

- (f) J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdagner, *Inorg. Chem.*, **42**, 7052(2003).
- (g) J. M. Herrera, P. Franz, R. Podgajny, M. Pilkington, M. Biner, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, R. Garde, Y. Dromzée, M. Julve, B. Sieklucka, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, M. Verdagner, *C. R. Chimie*, **11**, 1192(2008).
- (h) T. Kashiwagi, S. Ohkoshi, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5024(2004).
- (i) T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3864(2005).
- (j) J. R. Withers, D. Li, J. Triplet, C. Ruschman, S. Parkin, G. Wang, G. T. Yee, S. M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **45**, 4307(2006).
- (k) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3084(2007).
- [16] (a) O. Kahn and C. Jay Martinez, *Science*, **279**, 44 (1998).  
 (b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993
- [17] (a) L. Cambi, L. Szego, *Ber. Dtsch Ges.* **64**, 2591(1931).  
 (b) W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184-1188 (1964).  
 (c) M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6885(2008).  
 (d) W. Kosaka, H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15751(2009).  
 (e) S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, **3**, 564(2011).  
 (f) P. Gülich and H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, III*, Springer-Verlag, Berlin, 2004.  
 (g) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **33**, 2024(1994).  
 (h) P. Gülich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, **839**, 219(2001).  
 (i) S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1(1984).  
 (j) J.-A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4650(1992).  
 (k) K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, F. Varret, *Phys. Rev. B*, **62**, 14796(2000).  
 (l) F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gülich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3699(2000).  
 (l) L. Norel, J.-B. Rota, L.-M. Chamoreau, G. Pilet, V. Robert, C. Train, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 7128(2011).  
 (m) C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, L. Stoleriu, A. Stancu, *Phys. Rev. B*, **86**, 054114(2012).  
 (n) T. Q. Hung, F. Terki, S. Kamara, M. Dehbaoui, S. Charar, B. Sinha, C. Kim, P. Gandit, I. A. Gural'skiy, G. Molnar, L. Salmon, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*,

- 52, 1185(2013).
- (o) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nat. Photonics*, **8**, 65(2014).
- [18] (a) S. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **17**, 8184(2005).  
(b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3988(1969).  
(c) N. Kojima, W. Aoki, M. Seto, Y. Kobayashi, Y. Maeda, *Syn. Met.*, **121**, 1796(2001).  
(d) N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Y. Maeda, *Solid State Commun.*, **120**, 165(2001).  
(e) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **41**, 678(2002).  
(f) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704(1996).  
(g) T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3864(2005).  
(h) H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1245(2003).  
(i) O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 443(2003).  
(j) S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 270(2006).  
(k) E. J. Schelter, F. Karadas, C. Avendano, A. V. Prosvirin, W. Wernsdorfer, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8139(2007).  
(l) A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathonière, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **48**, 3453(2009).
- [19] F. Schwabl, *Statistical Mechanics 2nd ed.*, Springer-Verlag; Berlin, 2006
- [20] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2142(1972).
- [21] (a) E Mitscherlich, *Annalen der Physik*, **12**, 311(1834).  
(b) G. S. Hartley, *Nature*, **140**, 281(1937).  
(c) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, T. Koda, *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, **42**, 6853(1990).  
(d) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, *J. App. Phys.*, **69**, 2849(1991).  
(e) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nat. chem.*, **2**, 539(2010).  
(f) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1(1984).  
(g) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, T. Koda, *Phys. Rev. B*, **42**, 6853(1990).  
(h) K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4257(1997).  
(i) K. Koshino, T. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2164(1999).  
(j) N. Nagaosa, T. Ogawa, *Phys. Rev. B*, **39**, 4472(1999).  
(k) K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, F. Varret, *Phys. Rev. B*, **62**, 14806(2000).  
(l) K. Iwano, *Phys. Rev. B*, **61**, 279(2000).  
(m) T. Tayagaki, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2886(2001).

- (n) K. Nasu, H. Ping, H. Mizouchi, *J. Phys. Condens. Matter.*, *13*, R693(2001).
- (o) Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, *125*, 9240(2003).
- (p) S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.*, *20*, 3048(2008).
- (q) N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, *22*, 2089(2012).
- (r) 尾崎 仁亮 修士論文 (2012).
- [22] (a) S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, New York, 2010.
- (b) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, *104*, 1146(1982).~~YYYYY~~
- (c) Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *32*, 1221(1959).
- (d) B. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, 1546(1990).
- (e) M. Fujita, Y. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 1151(1994).
- (f) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, *106*, 1844(1997).
- (g) O. Kahn, J. Larionova, J. Yakhmi, *Chem. Eur. J.*, *5*, 3443(1999).
- (h) J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, *36*, 6374(1997).
- (i) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, *48*, 4767(2009).
- (j) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, *129*, 3084(2007).
- (k) A. K. Cheetham, G. Féray, T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, *38*, 3269(1999).
- (l) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, *34*, 319(2001).
- (m) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, *43*, 2334(2004).
- (n) Z. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, *3*, 416(2004).
- (o) K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, M. Arai, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *2010*, 4079(2010).
- (p) A. Motreff, R. Correa da Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonière, C. Duboc, J.-M. Vincent, *J. Fluor. Chem.*, *134*, 49(2012).
- (q) N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.*, *4*, 921(2012).
- (r) C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz,

- G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **18**, 507(2012).
- (s) X. Bao, H. J. Shepherd, L. Salmon, G. Molnár, M. Tong, A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **125**, 1236(2013).
- [23] M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **106**, 976(2006).
- [24] (a) J. G Leipoldt, L. D. C Bok, P. J Cilliers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **407**, 350(1974).  
(b) L. D. C Bok, J. G Leipoldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **415**, 81(1975).
- [25] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15(2007).

## List of the paper related to the thesis

---

(1) “Humidity dependency of the thermal phase transition of a cyano bridged Co-W bimetal assembly”

N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Miyamoto, and S. Ohkoshi

*New Journal of Chemistry*, 38, 1950-1954 (2014).

This paper corresponds to Chapter 2 and 3.



## 謝辞

---

本研究を進めるにあたり、充実した実験設備と快適な生活環境を整えてくださり、ご指導ご鞭撻を賜りました大越慎一教授に厚くお礼を申し上げます。私が磁性学・熱力学に興味を持ち、非常に充実した研究生活をおくることができたのは、先生から非常にやりがいのある研究テーマを与えていただいたおかげです。また、ご多忙な日々の中、言動にあらわれる研究への熱意、それに鋭い意見の数々が、私にとってもよい刺激となりました。さらに、国内外の学会における発表の機会を与えていただき、貴重な体験をすることができました。重ねて感謝いたします。

共同研究者である、筑波大学の所裕子准教授には、研究の多くの面で、きめ細やかなご指導をいただきました。日々の研究活動においては、実験に際しての心構えから、実際の実験技術、データのまとめ方などを教えて頂きました。また、学会発表にあたっては事前準備から面倒を見ていただきました。数々のお心遣い、大変感謝しております。

中林耕二助教には、日々の実験などに関して、助言をあおぎ相談させていただくことが多く、大変お世話になりました。また、研究室のメンバーのみなさまにも、大変お世話になりました。生井飛鳥助教、中川幸祐特任助教、井元健太特任助教、箱江史吉先輩、シモン・ホーラジー特任助教といった研究室の諸先輩方には、日々の実験において様々な場面でご助言をいただきました。特に、井元助教には、日々の研究についてのアドバイスや装置の使い方などを教えていただきました。私が研究を完遂することができたのも、先輩方のお陰であったと感謝しております。

同期であった高橋大祐くんは、修士課程を卒業するとともに留学し、他研究室に籍を移しましたが、米国での活躍を耳にするにつけ、大きな励みとなりました。

研究室の後輩である、梅田喜一くん、吉清まりえさん、奈須義総くん、宮本靖人くん、藤本貴士くん、阿南静佳さん、大石早織さん、岡俊介くん、岡本滉平くん、小峯誠也くん、武田拓真くん、大野拓郎くん、中野孝一くん、前野優太くん、松本健太くん、松永拓也くんのひたむきに努力する姿は、私にとって良い刺激になりました。

また、錯体化学討論会の友人である亀渕萌くん(東京大学 小島研究室)、竹澤浩気くん(東京大学 藤田研究室)、三島章雄くん(九州大学 大場研究室)、大竹研一くん(京都大学 北川宏研究室)には、錯体化学討論会や日本化学会における発表やディスカッションを通じて交流し、大変な刺激になりました。

多くのサンプルの元素分析をしていただいた東京大学理学部化学科有機元素分析室の上坪和子博士に感謝いたします。

最後に、あらゆる面で私を支え、応援してくれた、祖父、祖母、父、母をはじめとして、私を支えてくださった全ての人に感謝します。

平成 26 年 12 月 尾崎仁亮