キラルな両親媒性アニオンを有する鉄–コバルト四核錯体の機械的刺激による構造変化

（筑波大学 [1]，早稲田大学 [2]）○藤澤 藍子 [1]・飯塚 そよか [1]・中村 大輝 [2]・三原 のぞみ [1]・志賀 拓也 [1]・石井 あゆみ [2]・二瓶 雅之 [1]

Structural change of a Fe-Co tetranuclear complex with chiral amphiphilic anions by mechanical stimuli

([1]*Univ. of Tsukuba*, [2]*WASEDA Univ.*) ○Aiko Fujisawa[1], Soyoka Iitsuka[1], Daiki Nakamura[2], Nozomi Mihara[1], Takuya Shiga[1], Ayumi Ishii[2], Masayuki Nihei[1]

Cyanide-bridged iron-cobalt tetranuclear complexes (**1**$^{2+}$) are known to exhibit electron transfer-coupled spin transition depending on temperature changes or the formation and dissociation of hydrogen bonds (Fig. 1). We have reported a composite of the tetranuclear complex and a chiral amphiphilic anion **1X**$_2$ exhibiting reversible spin transition behavior and structural changes upon adsorption and desorption of water[1]. In this work, mechanical stimuli are utilized to induce the spin transition behavior and the change of the assembly structure in **1X**$_2$.When as-prepared green crystals of **1X**$_2$ was ground, it turned to deep red powder. The deep red powder turned to green powder after exposure to water vapor. PXRD and CD measurements revealed that the crystals of the composite lost crystallinity and chirality after grinding. By exposing the resulting powder to water vapor, the crystallinity was greatly recovered associating with the spin state change.

Keywords: heterometal multinuclear complex; spin transition; vapochromism; mechanochromism; chirality

シアン化物架橋鉄-コバルト環状 4 核錯体(**1**$^{2+}$)は、温度変化や末端 CN 基の水素結合形成・解離により、LS 状態(Co$^{III}_{LS}$Fe$^{II}_{LS}$)と HS 状態(Co$^{II}_{HS}$Fe$^{III}_{LS}$)の間の電子移動共役スピン転移を示す(Fig. 1)。我々は、キラルな両親媒性アニオンと環状 4 核錯体からなる複合体 **1X**$_2$ の結晶が、水の吸脱着による可逆なスピン転移と構造変化を示すことを報告している[1]。本研究では、機械的刺激による **1X**$_2$ のスピン転移挙動及び集積構造の変化について調査した。合成直後の **1X**$_2$ の緑色結晶(LS)をすりつぶすと濃赤色粉末(HS)に変化し、この粉末を水蒸気下で加熱すると緑色粉末(LS)に変化した。PXRD および CD 測定から、**1X**$_2$ のキラルな集積構造がすりつぶしによって崩壊した後、水蒸気曝露により回復したことがわかった。以上より、複合体 **1X**$_2$ は、すりつぶしにより可逆なスピン転移挙動と集積構造の変化を示すことが明らかになった。

[1] N. Mihara *et al*, *Dalton Trans*., **2024**, 53, 7190–7196.

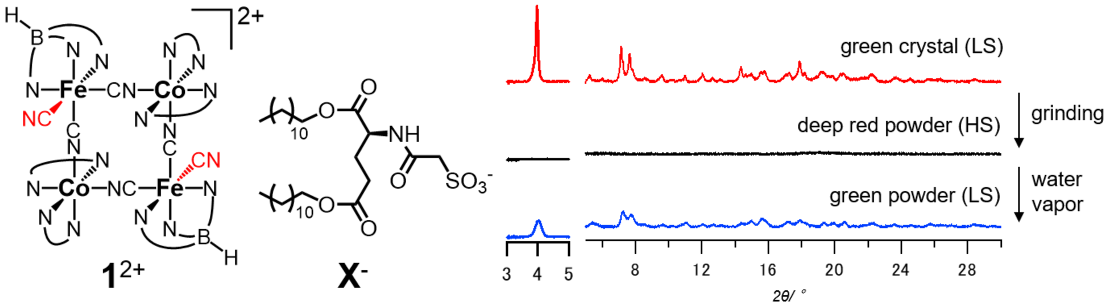

Fig. 1 Change in the PXRD patterns of **1X**$_2$ upon grinding and exposure to water vapor.