

エネルギー計算に基づく同形鉄(III)錯体のスピントスオーバー転移に与える分子間相互作用の効果

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³) ○高橋 一志¹・東 亮介¹・櫻井 敬博²・太田 仁³

Contribution of intermolecular interactions to spin crossover transition behaviors of isostructural Fe(III) complexes by means of computational analysis of intermolecular interaction energies (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, ³Molecular Photoscience Research Center, Kobe University) ○Kazuyuki Takahashi,¹ Ryosuke Azuma,¹ Takahiro Sakurai,² Hitoshi Ohta³

The control of phase transition behaviors is important from a point of view of both fundamentals and applications. We reported that the spin crossover (SCO) transition enthalpies of neutral heteroleptic Fe(III) complexes were affected by not only the nearest-neighbor interactions but also the next-nearest-neighbor interactions. To clarify the effect of electrostatic interaction on the SCO transition behaviors, we investigate the structures and properties of new isostructural Fe(III) SCO complexes with various octahedral anions. Intermolecular interaction energies are computed using the temperature-dependent crystal structures of isostructural Fe(III) SCO complexes. The comparison of the temperature dependence of intermolecular interaction energies between isostructural complexes reveals that electrostatic interaction can give no significant effect on the SCO transition.

Keywords : Spin crossover; Intermolecular interaction; Iron(III) complex; Electrostatic interaction; Isostructural complex

スピントスオーバー (SCO) をはじめとした相転移挙動の制御は基礎的な面に限らず、応用の観点からも重要である。我々は中性ヘテロレプティック鉄(III)SCO 錯体の転移エンタルピーが最近接分子間相互作用ばかりでなく直接コンタクトのない次近接分子間相互作用の変化も大きな役割を果たしていることを分子間相互作用のエネルギー計算と熱力学パラメータとの比較から明らかにした¹⁾。今回、アニオンが異なるものの同形構造を取る新規イオン性鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}$ (Hqsal = *N*-(8-quinoyl)salicylaldimine, X = PF₆, AsF₆, SbF₆)を比較することで、静電相互作用の SCO 転移挙動に与える効果を明らかにすることを目的とした。各鉄(III)錯体はアニオン交換反応を用い拡散法により得た。磁化の温度依存性からいずれの錯体も SCO を示すことがわかった (Fig. 1)。各錯体の結晶構造の温度変化から、各温度での分子間相互作用を様々なエネルギー計算より求めた。分子間相互作用エネルギーの温度変化の錯体間の比較から静電相互作用はスピントスオーバーへ大きな影響を与えないことが明らかとなった。

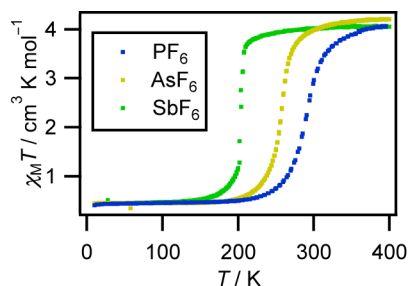


Fig. 1 The $\chi_M T$ vs. T products of the Fe complexes

1) A. Miyawaki, K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 12295.