

鉄(II)錯体の示す二段階スピン転移に対する結晶水の効果

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³)

○松本 一樹¹・櫻井 敬博²・太田 仁³・高橋 一志¹

The Effect of Crystalline Waters on a Two-step Spin Transition in an Iron(II) complex
(¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, ³Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

○Kazuki Matsumoto,¹ Takahiro Sakurai,² Hitoshi Ohta,³ Kazuyuki Takahashi¹

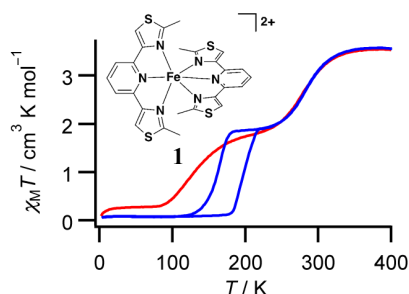
We have reported on the two-step crystal structure transition accompanying the change in spin transition behavior of the BF₄ salt of the Fe(II) complex with a π -extended tridentate ligand (**1**-BF₄·2H₂O). Although the partially hydrated phase showed a two-step spin transition, the crystal structure has not been determined. In this study, we substituted the counter BF₄ anion for an octahedral AsF₆ anion and found that the complexes exhibited a two-step spin transition with or without crystalline water.

The Fe(II) complex was prepared by the metathesis reaction of the Cl salt with KAsF₆ and recrystallization from the water gave the complex **1**-AsF₆·0.5H₂O. The temperature dependence of the magnetic susceptibility indicates a two-step spin transition in both the hydrous and dehydrated forms. We will discuss the transition mechanism by means of the crystal structures, physical properties, and interaction energy calculations.

Keywords : Spin Crossover; Two-step Transition; Crystal Structure; Iron(II) complex; Magnetic Property

π 拡張系三座配位子からなる鉄(II)錯体の BF₄ 塩(**1**-BF₄·2H₂O)において、結晶水の脱離による二段階結晶構造転移とそれに伴うスピン転移挙動の変化について報告した¹⁾。その部分水和相は二段階スピン転移を示したが、結晶構造はこれまで明らかでない。今回、対アニオンを八面体型 AsF₆ アニオンに変えたところ、結晶水の有無に関わらず二段階スピン転移を示すことが明らかになったので、それらの結晶構造と磁性、並びに結晶水の効果について報告する。

鉄(II)錯体は、Cl 塩と KAsF₆ との複分解により作製し、水より再結晶することで **1**-AsF₆·0.5H₂O という組成で得られた。380 K まで加熱により結晶水はすべて脱離するものの、室温に戻すと再度水を吸着することが明らかになった。図に磁化率の温度変化を示す。含水体(赤曲線)も脱水体(青曲線)ともに低スピンから高スピンへの二段階スピン転移を示し、脱水体では低温相と中間相の転移に温度ヒステリシスが存在することが明らかになった。これらの錯体の熱物性、温度可変結晶構造解析と相互作用エネルギー計算の検討を行い、転移のメカニズムについて議論する予定である。



1) K. Takahashi *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1277–1287.