

3段階の結晶溶媒脱離による Fe(II) スピנקロスオーバー挙動の多重変換

(筑波大院数物) ○鈴木 大成・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之

Multi-conversion of Fe(II) spin-crossover behavior induced by a three-step desorption of lattice solvents (*Univ. of Tsukuba*) ○Taisei Suzuki, Takuya Shiga, Nozomi Mihara, Masayuki Nihei

Spin-crossover (SCO) behavior in Fe(II) complexes strongly depends on the variable intermolecular interactions, and strong 3D intermolecular interactions cause an abrupt SCO with large thermal hysteresis originating from large cooperativity.

A novel Fe(II) complex, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{VaCN}$ (H_2L = 2,6-Bis(5-phenyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine, VaCN = valeronitrile) shows abrupt SCO behavior at 214 K with thermal hysteresis originating from intermolecular π - π interactions (Fig.1). Annealing of the complex leads to formation of three phases, phase 1-3 with completely different SCO behavior. A transformation of phase 1 to phase 2 by annealing at 326 K associates increase of transition temperature ($T_{1/2}$) and a slight expansion of hysteresis loop. In contrast, a conversion to phase 3 at 360 K leads to much lower $T_{1/2}$ and a larger hysteresis width. Structural and physical measurements revealed that the three-step conversion is due to the multi-step desorption of VaCN molecules.

Keywords : Iron(II) complex; Spin-crossover; Crystal structure; Desolvation of lattice solvent molecules

Fe(II)錯体におけるスピנקロスオーバー(SCO)挙動は結晶構造の違いによる分子間相互作用の変化に大きく影響を受け、強い三次元的な分子間相互作用がはたらく場合には協同効果による急峻な SCO や熱ヒステリシスが生じる。

新規に合成した $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{VaCN}$ (H_2L = 2,6-Bis(5-phenyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine, VaCN = valeronitrile) は、隣接分子との π -スタッキングに起因して熱ヒステリシスを伴う急峻な SCO 現象を示す(転移温度($T_{1/2}$): 214 K, Fig.1)。錯体を加熱処理した結果、異なる SCO 挙動を示す三つの状態(Phase 1-3)が生じることが明らかとなった。326 K の加熱による Phase 1 から phase 2 の変化では、 $T_{1/2}$ が上昇しヒステリシス幅はわずかに増大した。一方、360 K の加熱では phase 3 に変化し、 $T_{1/2}$ が大きく減少するとともにヒステリシスが増大した。各種測定の結果、この特異な SCO 挙動変換は結晶溶媒分子である VaCN 分子の3段階脱離によることを明らかにした。

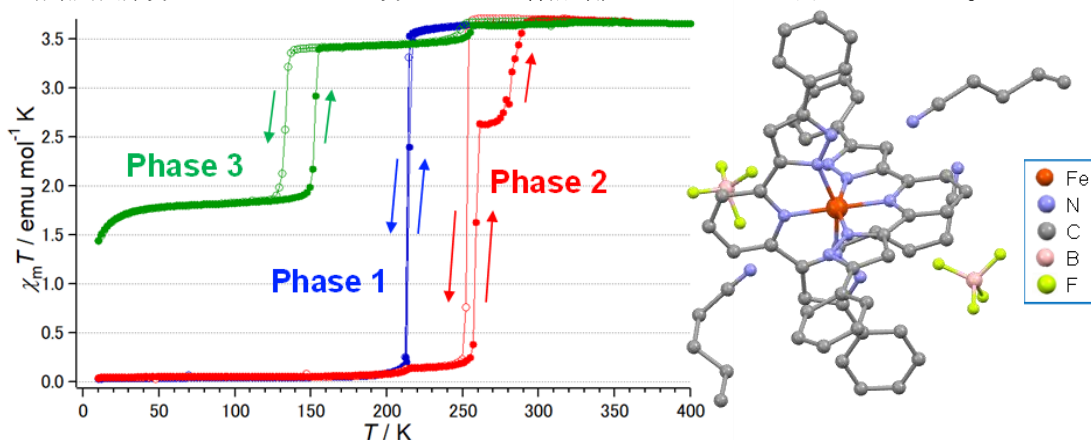


Fig. 1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{VaCN}$ の構造(phase 1)と SCO 挙動