

隣接分子間 F⋯H 相互作用により安定化された[Fe(qsal^{6F})₂]錯体における遅いスピン転移

(近畿大総理工¹・近畿大理工²・近畿大理工総研³) ○安立 瑞生¹・大久保 貴志²・前川 雅彦³・黒田 孝義²

Slow spin transition and crystal structural change in halogen-substituted qsal iron(II) complexes(¹Grad. School of Science and Engineering, Kindai Univ.,²Faculty of Science and Engineering, Kindai Univ.,³Res. Inst. for Science and Engineering, Kindai Univ.) ○Mizuki Andachi,¹ Takashi Okubo,² Masahiko Maekawa,³ Takayoshi Kuroda-Sowa²

We have investigated the reason why Fe-qsal^{6F} complex shows a spin transition at 115 K only with a slow scan rate(-0.1 K/min), while Fe-qsal^{4F} complex shows a spin transition at 195 K with a normal scan rate(-1 K/min). The detailed inspection of the crystal structure of Fe-qsal^{6F} complex reveals that the numbers of F⋯H interaction for the high-spin state is eight/molecule while that for the low-spin state is four/molecule, indicating the process is endergonic. On the other hand, the similar inspection of Fe-qsal^{4F} complex shows no change of the numbers of F⋯H interaction during spin transition. This clearly shows the network of the F⋯H interaction in Fe-qsal^{6F} complex is the main reason for the slow spin transition.

Keywords : Spin Crossover; Mononuclear Iron Complex

我々は先に Hqsal の 6 位にハロゲン X (X = F, Cl, Br)を導入した配位子 Hqsal^{6X}を有する鉄(II)錯体において、遅いスピン転移現象が起こることを報告した。今回、Hqsal の 6 位に F を有する鉄(II)錯体 **1** と一般的な速さでスピン転移する、Hqsal の 4 位に F を有する鉄(II)錯体 **2** の結晶構造を詳細に比較し、磁気特性への影響を検討することを目的とした。

錯体 **1, 2** の 5 K – 300 K 間の磁化率測定の結果より、錯体 **1** は通常のスキャン速度 (1 K/min) で 195 K 付近でスピン転移が起きるが、一方錯体 **2** では、温度下降時に 80 – 140 K 間でゆっくりとしたスキャン速度(0.1 K/min)でないと、115 K 付近での遅いスピン転移が起こらないことがわかった。

錯体 **1, 2** の単結晶 X 線構造解析より得られた構造の内、high-spin 状態の構造を調べた。錯体分子間の F⋯H 相互作用の数に着目すると、錯体 **1** は 4 個、錯体 **2** は 8 個であることがわかった。錯体 **1** について、high-spin 状態では、F⋯H 相互作用による配位子間フレームワークが鉄-配位子間の結合より強くないので、容易に構造転移すると考えられる。一方、錯体 **2** は F⋯H 相互作用の数が錯体 **1** の 2 倍であることから、配位子間フレームワークが強固になり、鉄-配位子間の結合より強いため、high-spin 状態から low-spin 状態への転移が非常に遅くなっていると考えられる(Fig. 1)。

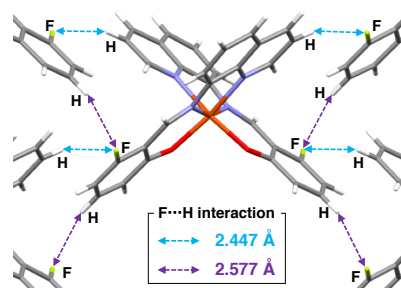
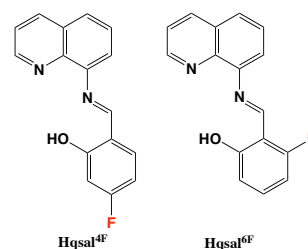


Fig. 1 F⋯H interaction of [Fe(qsal^{6F})₂] in high-spin state.