

4A14 多孔性 Fe(II)Pt(II)錯体のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究

(京大院工[†], バレンシア大[‡], 福井セ^{*}) ○安東秀峰[†], 中尾嘉秀[†], 佐藤啓文[†],
米田宏[†], 大場正昭[†], 北川進[†], Gaspar, Ana B.[‡], Real, José A.[‡], 榊茂好^{†,*}

【序】ピラジン(pz)とシアンに架橋された多孔性 Fe(II)Pt(II)錯体 (図 1a) は, 室温領域でのスピン双安定状態や光誘起スピン転移など, 鉄のスピン状態にかかわる興味深い物性を示す化合物として注目されている¹. 大場らは近年, ゲスト分子の吸着によってもこの化合物が室温でスピン転移を示すことを報告した (表 1)². ゲスト誘起スピン転移と呼ばれるこの現象は, 光や熱, 圧力等の物理的摂動でなく, 化学的摂動がスピン転移を誘起する点や, 低スピン(LS)状態から高スピン(HS)状態への転移のみならず, その逆も可能な点で興味深い. LS 状態から HS 状態へ転移が起こるのは, 収縮した構造の LS 状態がゲスト分子の立体反発により不安定化するためと考えられるが, CS₂ が HS 状態から LS 状態への転移を誘起する理由は明らかでない. 本研究ではこの CS₂ による特異なスピン転移の機構と要因を, 類似の CO₂ との比較を通して, 錯体骨格とゲスト分子の相互作用の観点から理論的に明らかにした.

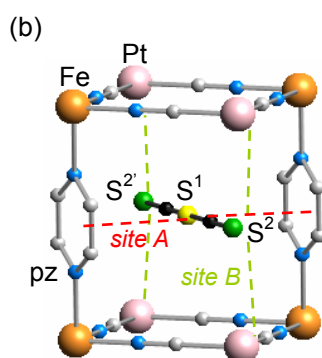
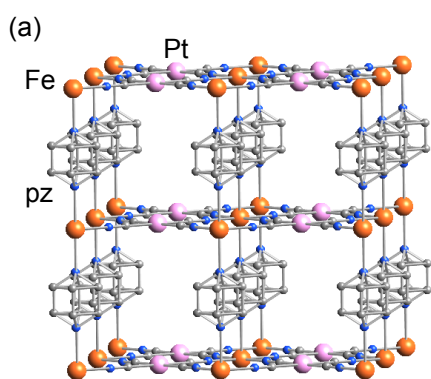


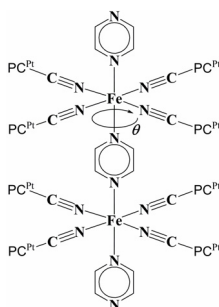
表 1 ゲスト誘起スピン転移(一部)²

Guest	Guest size	Effect
CO ₂	Small	No
N ₂	Small	No
O ₂	Small	No
5H ₂ O	Small	LS→HS
2MeOH	Small	LS→HS
Benzene	Large	LS→HS
Pyrazine	Large	LS→HS
Toluene	Large	LS→HS
CS ₂	Small	HS→LS

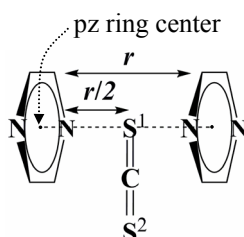
図 1 (a){Fe^{II}(pz)[Pt^{II}(CN)₄]と(b)その CS₂ 包摂体の構造 (X 線解析)

【計算方法】ピラジンの回転にともなうポテンシャルエネルギー変化 (PES) とゲスト吸着の PES をそれぞれ, 図 2a, 図 2b, c のモデルで評価した (site A, B については図 1b を参照). 周囲の金属原子の静電場のモデルとして, +0.5 の点電荷を金属の位置に配置した. ピラジン回転の PES は DFT(B3LYP)法で求めた. CS₂, CO₂ 吸着の PES は CCSD(T)法で求め, BSSE 補正を行った. 基底関数は, 鉄と白金の原子価電子をそれぞれ Stuttgart の(311111/22111/411/1)基底と(311111/22111/411)基底で表し, 内殻電子を有効内殻ポテンシャルでおきかえた. 白金には, *f* 関数二つ($\alpha_f=1.4193, 0.4662$)と *g* 関数($\alpha_g=1.2077$)を追加した³. 水素とモデル A のピラジン部分に

(a) pz-rotation



(b) adsorption at site A



(c) adsorption at site B

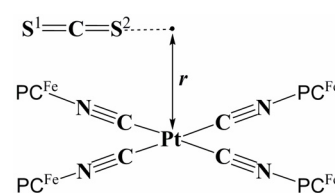


図 2 使用したモデル一覧 (PC は点電荷)

は cc-pVDZ, 残りの非金属原子には aug-cc-pVDZ を用いた. プログラムは Gaussian 03 を用いた.

【結果と考察】 図 2a のモデルで中央のピラジンを回転させると, ピラジン面がシアン上に重なる 45 度, 135 度付近で, 立体反発由来のエネルギー障壁が生じた (図 3). 障壁は LS 状態で約 6.1 kcal/mol と高いが, ピラジンがシアンから遠ざかる HS 状態では約 1.8 kcal/mol と低い. この結果は, ピラジンが LS 状態では固定されているが, HS 状態ではほぼ自由に回転し, LS 状態に比べ, HS 状態ではエントロピーが大きくなることを示唆している. HS 状態でのこのエントロピー増大が, 温度上昇に伴い HS 状態を安定化し, スピン転移させる一因である. LS, HS 状態間のピラジンの回転運動の相違は, 単結晶 X 線構造解析における異方性温度因子からも確かめられた.

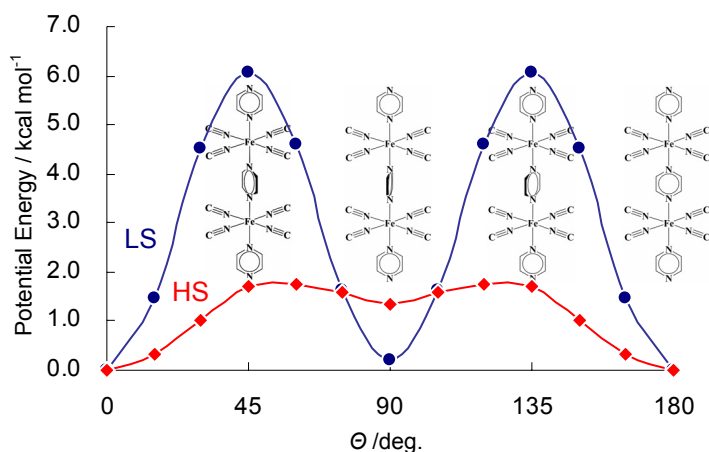


図 3 ピラジン回転のポテンシャルエネルギー面

site A, B におけるゲスト吸着のポテンシャル面を図 4 に示した. DFT 法や HF 法では吸着安定化は全く得られないことから, site A, B ともにゲスト分子は van der Waals 相互作用により吸着していると考えられる. CS₂ の吸着エネルギーは site A で約 4.2 kcal/mol, site B で約 2.8 kcal/mol と大きく, CS₂ が二つのピラジン間に強く吸着・固定されていることが示唆された. これは X 線解析で得られた構造にも合致している (図 1b). CS₂ の強い吸着相互作用は, HS 状態におけるピラジンの回転を抑制してそのエントロピーを減少させ, LS 状態を相対的に安定化させた結果, HS 状態から LS 状態への転移を誘起したと考えられる. 一方, CO₂ の吸着エネルギーは小さく (site A, B でそれぞれ約 2.9 kcal/mol, 約 2.1 kcal/mol), ピラジン回転を抑制できない. このため, CO₂ 吸着に伴うスピン転移はおこらない. 鉄の電子状態は当日報告する.

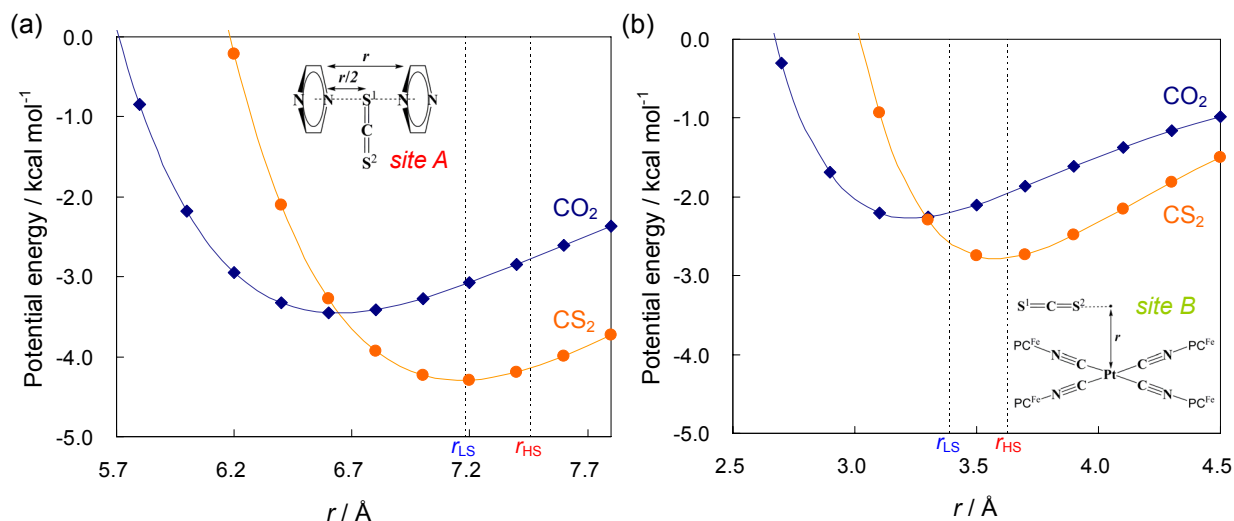


図 4 (a) site A, (b) site B のポテンシャル面 (r_{LS} , r_{HS} はそれぞれ, LS, HS の結晶構造における距離)

[1] (a) Niel, V.; Martínez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838. (b) Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J. A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069. [2] (a) 米田宏, 大場正昭, Gaspar, Ana. B., Real, Jose. A., 北川進, 第 57 回錯体化学討論会, **2007**, 1Fb-01. (b) 米田宏ら, 日本化学会第 88 春季年会, **2008**, 4E6-47. [3] Burda, J. V.; Runeberg, N.; Pyykkö, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 635.