

4E06

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^a, 京大福井セ^b, 九大院理^c) ○安東秀峰^a, 中尾嘉秀^b, 佐藤啓文^a, 大場正昭^c, 北川進^a, 榊茂好^b

【序】ピラジン (pz) とシアノ基に架橋された多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (図 1a) は室温でゲスト分子を吸着し、スピン転移を示す (表 1)¹. この現象は、光や熱などの物理的刺激でなく化学的刺激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、その逆も可能な点などが興味深い. ゲスト分子吸着による LS 状態から HS 状態への転移は、錯体空孔が狭い LS 状態をゲスト分子の立体反発が不安定化させるために起きると考えられている¹. しかし、 CS_2 吸着による LS 状態への転移は立体反発では説明できず、その原因が明らかでない. 本研究では、この CS_2 吸着によるスピン転移の機構を、錯体骨格の柔軟性に由来するエントロピーの観点から理論的に明らかにした².

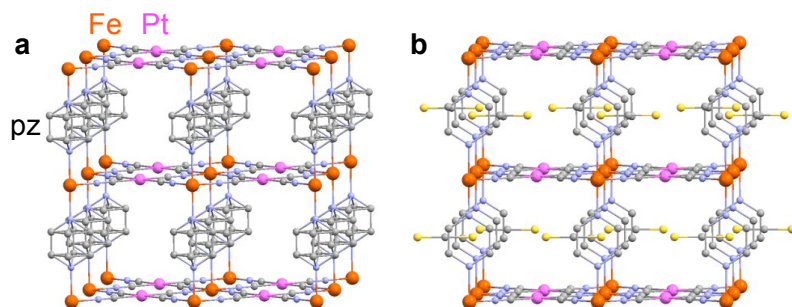


図 1 (a) $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ と (b) その CS_2 包接体の X 線解析構造

表 1 ゲスト誘起スピン転移

Guest	Guest size	Effect
$5\text{H}_2\text{O}$	Small	LS→HS
2MeOH	Small	LS→HS
Benzene	Large	LS→HS
Thiophene	Large	LS→HS
Toluene	Large	LS→HS
CS_2	Small	HS→LS

【方法】 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (以下、非包接体) と CS_2 包接体の X 線解析構造を比べると (図 1), pz の Fe-Fe 軸周りのディスオーダーに相違がみられる. そこで、錯体骨格の柔軟な振動モードとして pz の回転運動に着目し、回転にともなうポテンシャルエネルギー変化 (PES) を、錯体骨格の一部を抜きだしたモデル (図 2) を用いて DFT(B3LYP)法で評価した. Fe の原子価電子と内殻電子をそれぞれ、Stuttgart の(311111/22111/411/1)基底と有効内殻ポテンシャルで表し、周囲の Pt の静電場として $+0.5e$ の点電荷 (PC^{Pt}) を配置した. pz とシアノ基の原子にはそれぞれ、cc-pVDZ と aug-cc-pVDZ を用いた. この PES に基づいて、LS 及び HS 状態における pz の回転準位と回転エントロピーをフーリエ・グリッド法³により評価した. 一般にスピン転移錯体は温度を下げると、スピン転移温度 ($T_{1/2}$) において HS 状態から LS 状態へ転移する. 見方を変えれば、室温のまま、 CS_2 吸着がスピン転移を誘起したことは、 CS_2 吸着により $T_{1/2}$ が上昇したことを意味する. そこで、この $T_{1/2}$ の変化を、先に得た pz 回転エントロピーと熱力学関係式 ($T_{1/2} = \Delta H^{\text{HS-LS}} / \Delta S^{\text{HS-LS}}$)⁴ から求めた. ここで $\Delta H^{\text{HS-LS}}$ と $\Delta S^{\text{HS-LS}}$ は、HS, LS 状態間のエンタルピー差とエントロピー差である.

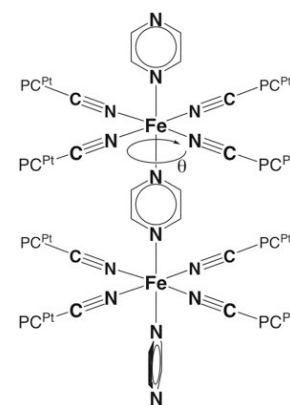


図 2 中央の pz が回転する部分構造モデル

【結果と考察】 pz 回転の PES には、錯体骨格との立体反発に由来するエネルギー障壁が見られた (図 3). すなわち, pz 面がシアノ基に重なるときに障壁が生じ ($\theta = \pi/4, 3\pi/4, \dots$), 障壁は LS 状態で 6.0 kcal/mol と高いが, HS 状態では 1.1 kcal/mol と低い. この結果は, pz の回転運動が LS 状態では抑制されているが, HS 状態ではほぼ自由に起こることを示している. 実際, 計算された回転エントロピーは LS 状態よりも HS 状態で大きく (図 4), その差 $\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$ は常温付近で錯体全体のエントロピー差の 9% を占める (約 $1.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). LS, HS 状態間の pz 回転運動の相違は, X 線解析の異方性温度因子や固体 ^2H NMR から確かめられた.

CS_2 包接体では, CS_2 の吸着エネルギーが 9.7 kcal/mol と大きく¹, 分子間力により CS_2 が二つの pz 配位子間に強く吸着する (図 1b).

この強い吸着は, HS 状態における pz 回転を抑制して, 上述の回転エントロピー差 ($\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$) を減少させる. その結果, 図 5a, 5b に示すように, CS_2 吸着により $T_{1/2}$ が上昇し, LS 状態への転移が起きると考えられる. 実際, CS_2 包接体で $\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$ がゼロになると考えた場合, 熱力学関係式から計算される $T_{1/2}$ の変化は 29.7 K となり, 実験値 ($> 30 \text{ K}$) を再現する². なお, ゲスト分子の立体反発が大きい場合は, HS 状態がエンタルピー的に安定となる (図 5c).

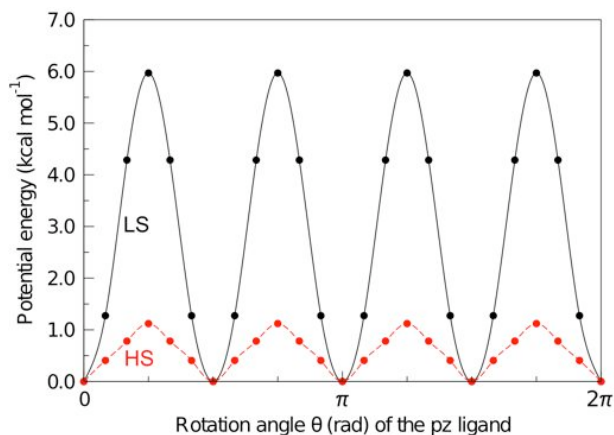


図 3 部分構造モデルによる pz 回転の PES

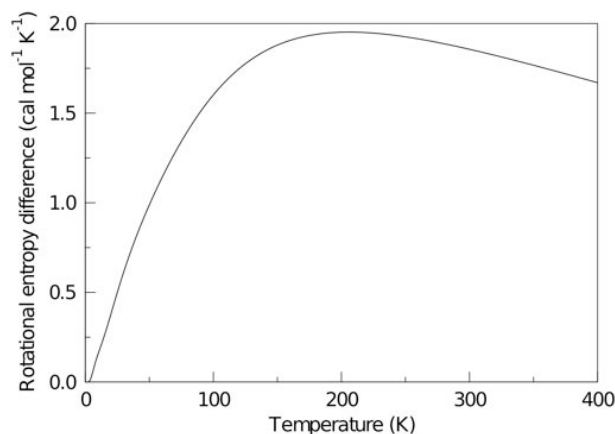


図 4 pz 回転のエントロピー差 ($\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$)

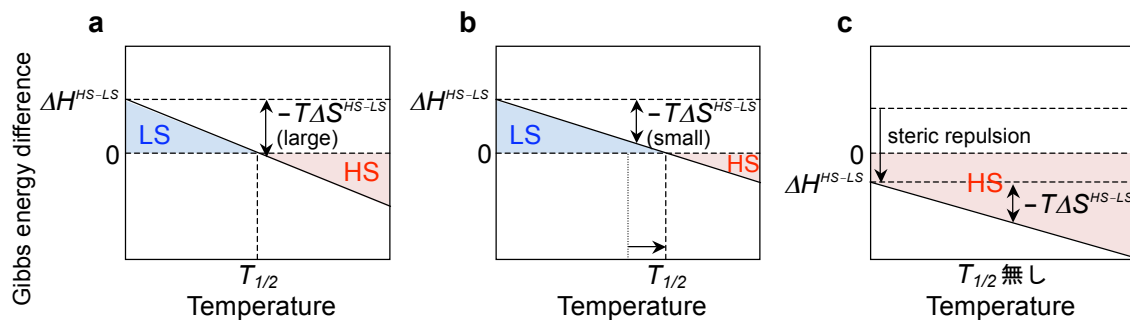


図 5 (a) 非包接体, (b) CS_2 包接体, (c) その他の包接体におけるギブスエネルギー差 (ΔG^{HS-Ls})

(1) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4767.

(2) Ando, H.; Nakao, Y.; Sato, H.; Ohba, M.; Kitagawa, S.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 399.

(3) Balint-Kurti, G. G.; Ward, C. L.; Marston, C. C. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *67*, 285.

(4) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.