

コバルト (II) 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{bpin})]$ の熱容量と相転移

ノーベル物理学賞受賞者であるリチャード・ファインマンが、1959 年の米国物理学会の講演会で、「将来はブリタニカ大百科事典の全 24 巻をピンの先に書き込むことができ、原子を 1 個ずつ積み上げて物質を作ることが可能になるであろう」とナノマシンの可能性について言及したのは有名な話ですが、その後のナノテクノロジーの発展は非常に目覚ましいものがあります。その一環である、分子モーターといったナノアクチュエータの研究・開発も盛んに進められています。本レポートでも、No. 24 研究紹介記事 6 で分子モーター $\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dmit})_2]_2$ が、No. 34 研究紹介記事 1 でナノアクチュエータ $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3](\text{ox})$ が紹介されました。今回はナノアクチュエータを示す新しい金属錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{bpin})]$ (bpin = *n*-butyl-2,6-di(1*H*-pyrazol-1-yl)isonicotinate) について紹介します。

この錯体は、室温で単斜晶系 ($P2_1/c$) の結晶構造を示す棒状結晶です。結晶中では配位子 bpin 中の *n*-ブチル基の 2 個のメチレン基が各々 2 つのゴーシュ位間で無秩序化しています。この結晶を冷却すると、約 235 K で相転移を起こしますが、結晶構造は同形を保っています。低温相では、*n*-ブチル基の 2 個のメチレン基がトランス位に秩序化しており、結果として棒状結晶の長さが約 7 % 縮みます。また、この結晶を加熱すると、10 K ほど高い約 245 K で再び相転移して高温相に移ります。私たちは、この $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{bpin})]$ 錯体の熱容量測定を行い、相転移機構について詳細に調べました。

Fig. 2 に熱容量の測定結果を示します。243.2 K に相転移による大きな熱容量ピークが観測されました。この相転移は潜熱や過冷却現象を示したので、一次相転移であると言えます。相転移による転移エンタルピー・エントロピーはそれぞれ $\Delta_{\text{trs}}H = 2.579 \pm 0.028 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trs}}S = 10.50 \pm 0.11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。転移エントロピーは $R\ln(2 \times 2)$ ($= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) に非常に良い一致を示しておりますので、この相転移が bpin 中の *n*-ブチル基の 2 個のメチレン基が各々 2 つのゴーシュ位間で無秩序化している状態から、トランス位に秩序化したものであることが熱力学的立場からも裏付けられたことになります。実際の転移エントロピーには、相転移による結晶体積の増加に基づくわずかなエントロピーの増分なども含まれますので、厳密にはメチレン基の無秩序化によるエントロピー変化は $R\ln 2$ よりも少々小さくなっていると思われます。このことは、各々のメチレン基のゴーシュ位のエネルギー準位がわずかに非等価になっていることを意味しています。量子化学計算によるゴーシュ位のわずかに異なるエネルギー準位の計算結果は、この状況を強く示唆するものとなっています。

Fig. 2 ではわかりませんが、極低温領域でショットキー的な熱異常が観測されました。おそらく、Co(II) イオンの磁性に関係するものと思われますので、磁場中での熱容量測定を行って詳しく調べていきたいと思います。なお、今回の研究は九州大学の佐藤治教授のグループと共同で行われています。

(東 信晃, 宮崎裕司)

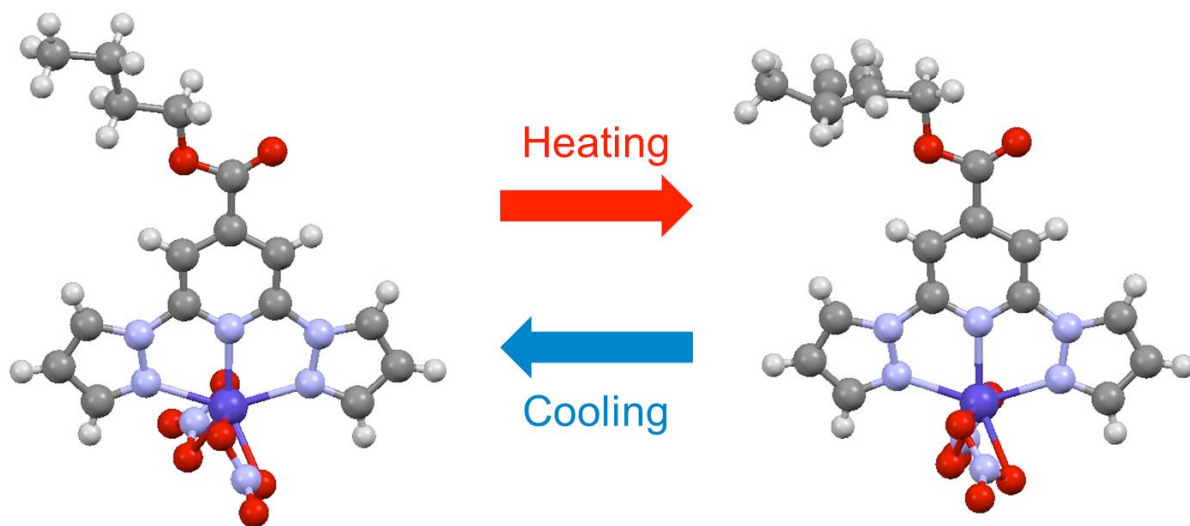


Fig. 1. Molecular conformations in low-temperature phase (left) and high-temperature phase (right) of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{bpin})]$.

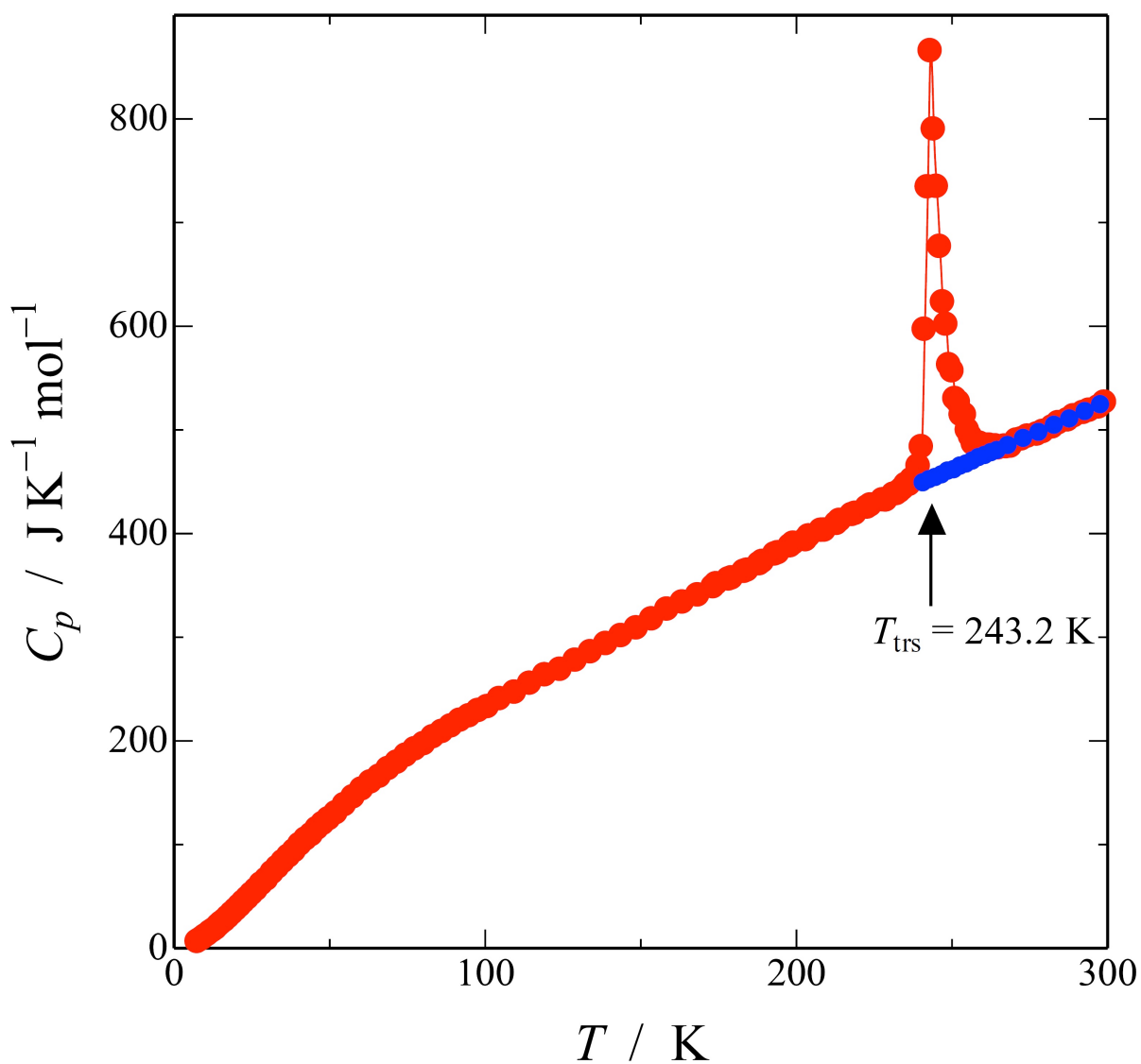


Fig. 2. Heat capacity of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2(\text{bpin})]$. Red circles indicate whole heat capacities showing a phase transition at $T_{\text{trs}} = 243.2 \text{ K}$. Blue circles represent supercooled heat capacities, which are an evidence that the phase transition is of first-order.