

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

2014 年の本レポート No. 35 研究紹介記事 3 で、ナノアクチュエータの性質を示すコバルト(Ⅱ)錯体 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{bpin})]$ ($\text{bpin} = n\text{-butyl-2,6-di}(1H\text{-pyrazol-1-yl})\text{isonicotinate}$) の熱力学的研究について紹介しましたが、今回は、配位子 bpin 中の $n\text{-butyl}$ 基を少し短い ethyl 基に変えた配位子 epin ($= \text{ethyl-2,6-di}(1H\text{-pyrazol-1-yl})\text{isonicotinate}$) を用いて合成したコバルト(Ⅱ)錯体 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$ が、大変興味深い構造・物性を示すことがわかったので、紹介したいと思います。

Fig. 1 に $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$ の構造の温度変化を示します。低温(50 K)、高温(173 K)とも結晶構造は三斜晶系 $P\bar{1}$ で同形ですが、低温では $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ が 7 配位であるのが、高温では NO_3^- 配位子による配位結合 1 本が切れて、6 配位に変化しているのがわかります。密度も低温では 1.802 g cm^{-3} であるのに対し、高温では 1.743 g cm^{-3} に減少しています。Fig. 2 は磁化率の温度変化ですが、125 K 付近にヒステリシスを伴う磁化率の 10 %もの急激な増加が見られます。これらの変化は一次相転移の存在を示唆するものですが、 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ のスピン量子数は $S = 3/2$ と変化せず、クエンチしていない軌道角運動量が配位環境の違いによって変化したと考えられます。同様の現象は、2012 年の本レポート No. 33 研究紹介 3 のコバルト(Ⅱ)錯体 3 種でも見られましたが、このときの相転移による磁化率の変化はせいぜい 3 %程度だったので、今回の変化量は驚くべきものです。

今回、私たちは $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$ の断熱法による熱容量測定を行いました。Figs. 3, 4 にその結果を示します。128.5 K に相転移による熱容量ピークが観測されました。過冷却現象が見られたので、この相転移は一次相転移であることが確認されました。転移エンタルピー・エントロピーはそれぞれ $1.500(12) \text{ kJ mol}^{-1}$, $11.93(10) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、転移エントロピーの値が $R\ln 4 (= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に近い値となったので、この相転移は秩序—無秩序型のように思われます。しかし、結晶構造解析からは、そのような無秩序は見出されておられません。したがって、この大きな転移エントロピーは、1 本の配位結合が切れて、結合の振動数が極端に小さくなったため、この結合に係る振動エントロピーが相転移温度で生じたと定性的に説明できます。

ごく最近、さらに短い methyl 基に変えた配位子 mpin ($= \text{methyl-2,6-di}(1H\text{-pyrazol-1-yl})\text{isonicotinate}$) を用いたコバルト(Ⅱ)錯体 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{mpin})]$ が合成されましたが、130 K 付近にヒステリシスを伴う磁化率の 10 %もの急激な減少と、高温で 7 配位の $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ の配位結合の低温で 6 配位への構造変化が観測されました。転移エントロピーの値がどうなるか大変興味深く、熱容量測定を検討しています。なお、本研究は九州大学の佐藤治教授のグループとの共同研究です。

(東 信晃, 宮崎裕司)

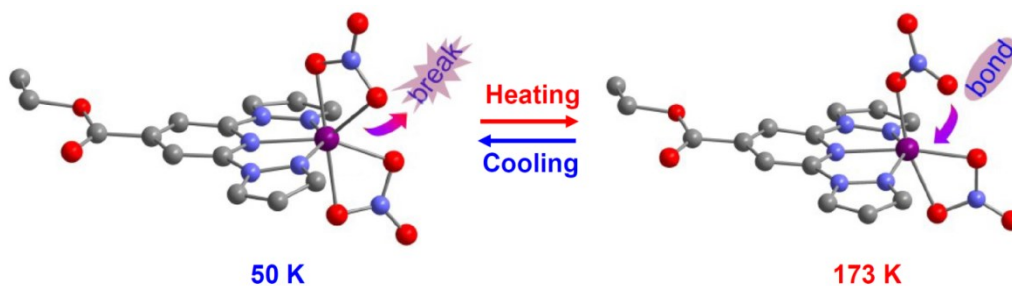


Fig. 1. Molecular structures in low-temperature phase (50 K) and high-temperature phase (173 K) of $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$.

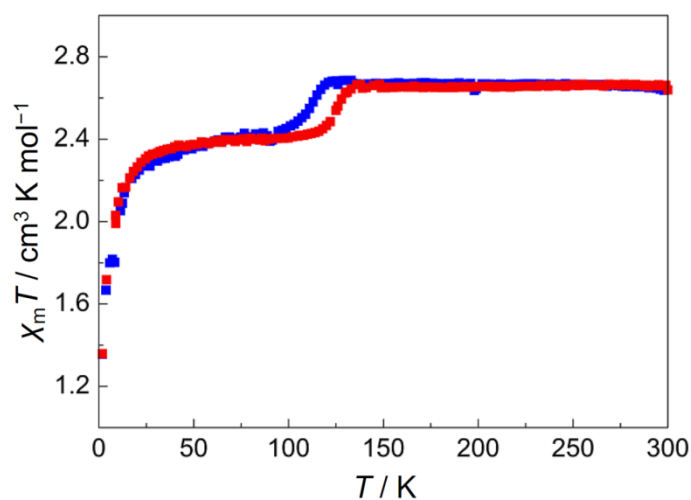


Fig. 2. Temperature dependence of $\chi_m T$ for $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$.

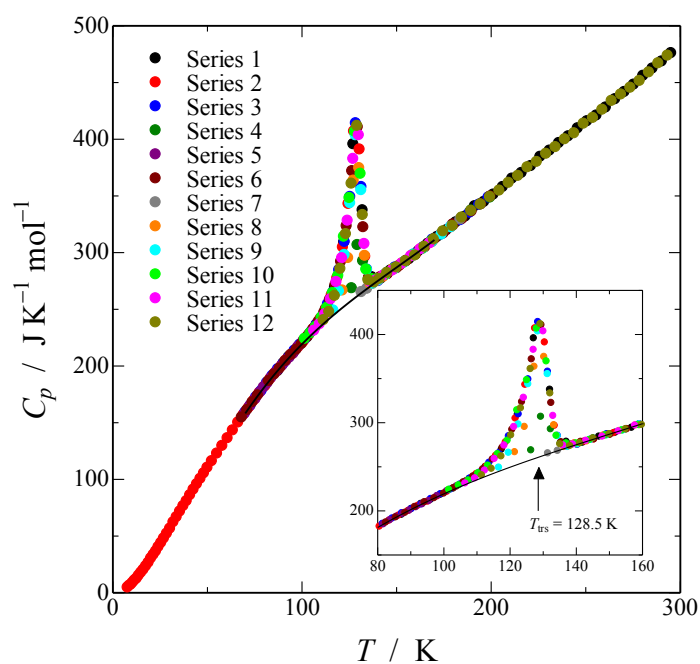


Fig. 3. Heat capacities of $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$. Inset shows the heat capacities in the vicinity of phase transition. Solid curve represents normal heat capacity.

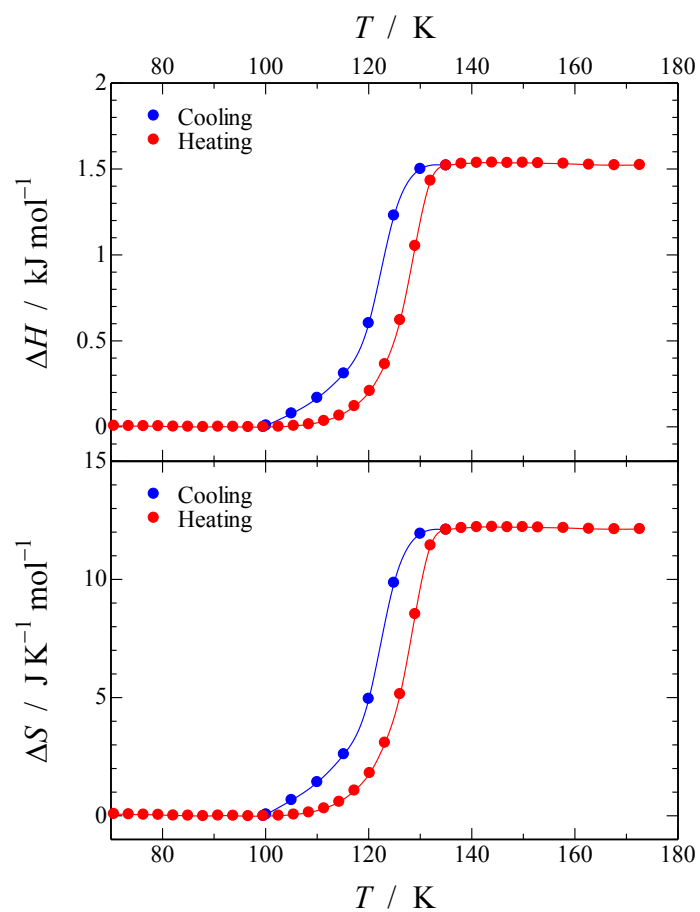


Fig. 4. Temperature dependence of excess enthalpy (top) and entropy (bottom) of $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{epin})]$.