

鉄(II) 錯体のスピנקロスオーバー現象

鉄族遷移金属原子で3d軌道に電子が1個存在する場合、 O_h 対称場では図1(a)のようなエネルギー準位になります。3d電子を順次増してゆくと、電子はフント則を満しながら $t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^3$ と収容されます。電子数が4のとき、配位子場($10Dq$)が弱ければ $t_{2g}^3 e_g^1$ (スピン量子数 $S=2$)となりますが、強いときはフント則を破り、電子間反発エネルギーで損をしても t_{2g}^4 ($S=1$)となる方が全体のエネルギーが低くなります。このように配位子場の強さとの関係でスピン状態が変わるのは3d電子が4~7個の場合です。この様子を模式的に示したのが図1(b)で、基底項が交叉(クロスオーバー)するあたりの配位子場強度(Δ の近傍)を有する錯体群を総称してスピנקロスオーバー錯体と呼んでいます。

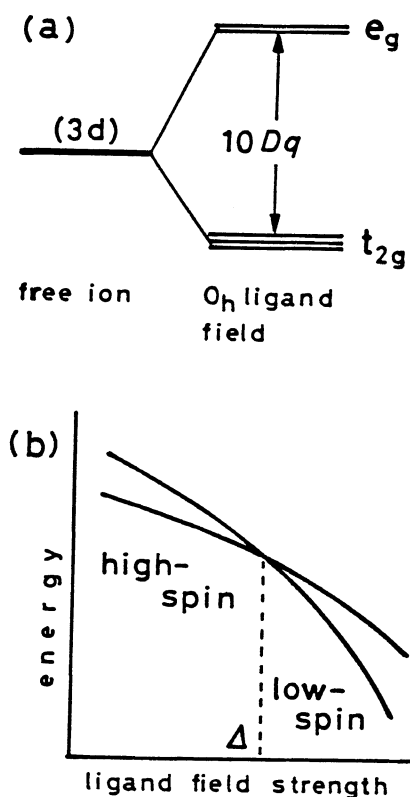


Fig. 1

います。この一群の錯体は、その特異な性質と挙動のため多彩な研究が行なわれています。

スピנקロスオーバー錯体には大別して、広

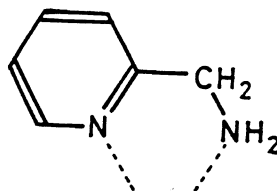


Fig. 2 Molecular structure of 2-picolyamine.

い温度域で連続的に変化するものと、狭い温度域で不連続的に起るものの2種類があります。私共が研究したのはこれらの中に位置するものです。配位子として2-ピコリルアミン(2-pic: 図2参照)が3個ついたもので $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ と表わせます。メスバウアー分光(M. Sorai, J. Ensling and P. Gülich, *Chem. Phys.*, 18, 199 (1976))や磁化率(H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner and P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.*, 91, 348 (1982))から、この錯体は広い温度領域で $S=0(t_{2g}^6)$ から $S=2(t_{2g}^4 e_g^2)$ のスピנקロスオーバー現象を示し、しかも2段階で変化することがわかっています。結晶の色も赤から黄緑に変化します。またX線構造解析(M. Mikami, M. Konno and Y. Saito, *Acta Cryst.*, B36, 275 (1980))より、溶媒和分子であるエタノールが高温で3通りの無秩序配向していることもわかっています。このような事実が熱的性質にどのように反映するかを調べる目的でこの鉄錯体及び結晶構造の等しい非磁性体の亜鉛錯体 $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の熱容量を測定しました。その結果が図3です。

鉄錯体場合にはスピנקロスオーバー現象が明瞭な2段階の相転移として観測され、しかも相転移の影響は熱容量ピークの裾として低温側にも高温側にも大きく広がっています。相転

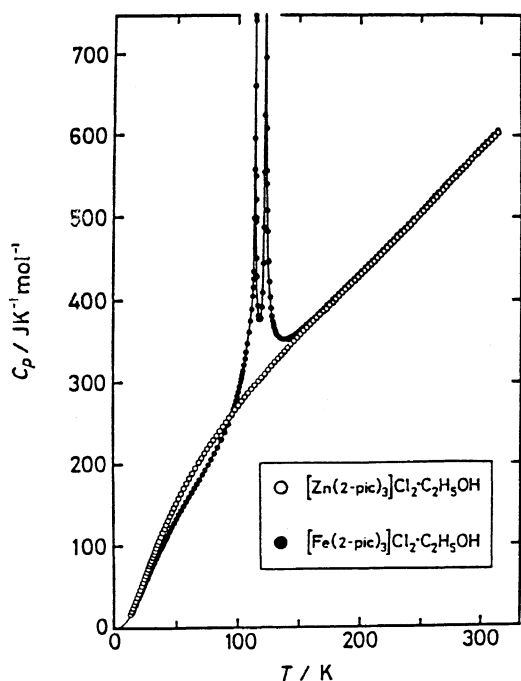


Fig. 3 Molar heat capacities of $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $[\text{Zn}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

移が起らなかった場合の仮想的な熱容量のベースラインを決定することにより、転移のエントロピー変化を見積ったところ、 $50.59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この内訳はスピン多重度の変化による $R \ln 5 (=13.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$: R は気体定数, エタノール分子が3方向に3 : 2 : 2の割合で再配向するエントロピー $R \ln 2.94 (=8.97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$, それに中心金属元素と配位子の距離が大きく変化するためのフォノンエントロピー $28.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。

ところが不思議なことに、亜鉛錯体ではエタノール分子が室温で3方向に4 : 3 : 3の割合

で無秩序再配向運動しているにもかかわらず、この運動に基づく相転移が観測されませんでした。その代り、図3をみるとわかるように100 K以下で亜鉛錯体の熱容量が鉄錯体よりも相当大きいことがわかります。鉄と亜鉛錯体の結晶単位胞の大きさはほぼ等しいので、室温付近の温度で両者のモルエントロピーを比較すると手掛りがつかめそうです。ここでは測定した最高温度314.740 Kでの値を比較すると、鉄錯体のモルエントロピーが $728.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるのに対して、亜鉛錯体では $718.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、後者の方が $9.52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ小さくなりました。先にも述べたように亜鉛は反磁性ですからスピン多重度によるエントロピーへの寄与 $R \ln 5 (=13.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ はありません。実測のモルエントロピーの差がほぼ $R \ln 5$ であることから、次のようなことがわかりました。すなわち、亜鉛錯体の場合には、溶媒和エタノール分子の配向に関する秩序・無秩序変化が相転移の形体を伴わずに進行しているということです。裏を返せば、 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の場合にはスピントロースオーバーと溶媒和分子の運動状態が強くカップルし相乗効果として相転移を起したことになります。

参考論文

鍛示和利, 徂徠道夫, 第20回熱測定討論会 (大阪), Pc-16 (1984).

K. Kaji and M. Sorai, *Thermochim. Acta*, **88**, 185 (1985).

鍛示和利, 徂徠道夫, 第21回熱測定討論会 (札幌), 3109A (1985).