

スピנקロスオーバー錯体の固溶体における相転移 —— $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ——

ある種の遷移金属錯体(Oh対称の場合d電子数が4~7)は、温度によりスピン量子数が変化し、低温で低スピンであったものが高温で高スピンとなります。例えば、2価の鉄錯体の場合には、スピン量子数がそれぞれ0及び2であり、低スピン状態では反磁性、高スピン状態では常磁性となります。標題の $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2-pic: 2-ピコリルアミン)もその一つで、昨年の本レポートNo. 6(研究紹介3)でも既に取り上げました。

スピン量子数が変化するという事は、中心金属イオンの電子状態も変化することであり、本結晶の場合、低温で赤色であったものが室温では黄緑色に変わります。このような劇的な変化は、主として中心金属イオンと配位子の間の距離が、スピנקロスオーバー転移の前後で大きく変化することに起因しています。その為、本結晶の相転移に基づくエントロピー変化は、 $\Delta_{\text{trs}}S = 50.59 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と異常に大きなものになりました。昨年の本レポートでは、結晶学的に同形で、反磁性の亜鉛錯体 $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の熱容量も比較の為に紹介しましたが、大変興味深いことに、溶媒和しているエタノール分子の、結晶中での運動状態が鉄錯体と大きく異なることがわかりました。エタノール分子は室温で、いずれの結晶中でも3方向に再配向運動をしているのですが、鉄錯体の場合には、この運動がスピנקロスオーバーとカップルして相転移を経て励起されるのに対して、亜鉛錯体の場合には、相転移を伴わずに広い温度域で徐々に励起されました。この辺の事情をさらに詳しく調べる目的で、鉄と亜鉛錯体の固溶体 $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($x = 0.93, 0.85, 0.66$)を合成し熱容量測定を行いました。 $x = 1.00$ の鉄錯体及び $x = 0.00$ の亜鉛錯体の結果も含めて、以下に紹介します。

図1は、固溶体の両端成分に対応する鉄錯体と亜鉛錯体の熱容量で、前者は2段階の相転移

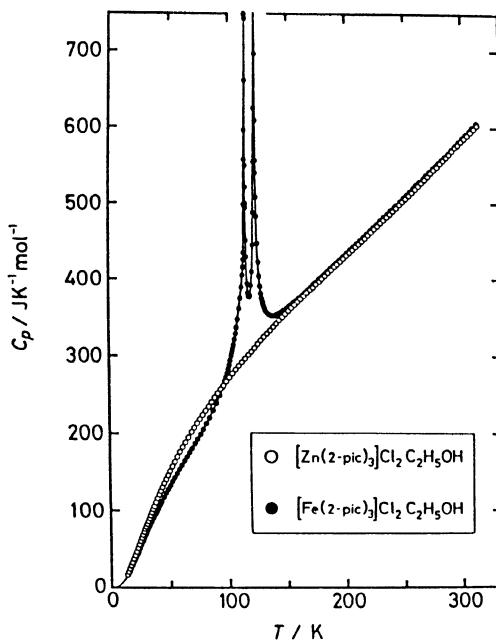


Fig. 1 Molar heat capacities of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

を経てスピנקロスオーバーが起っています。図2は3種類の固溶体の熱容量です。 $x = 0.93$ の固溶体では、まだはっきりと2段階の相転移が観測されましたが、 $x = 0.85$ になると相転移のピークの低温側に、かすかなふくらみが見えるだけです。 $x = 0.66$ ではもはや単一ピークになっています。高温側のピーク温度は、

$$T_C(x)/\text{K} = 40x + 82 \quad (1)$$

の式に従って、 x と共に低温側にシフトします。

結晶中でどのようなことが起っているかを、主としてエントロピーの立場から考察しました。表1にまとめたように、転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S(x)$ は x と共に線型的に減少します。これらの実測値は次式

$$\Delta_{\text{trs}}S(x, \text{calcd}) = x(R \ln 5 + R \ln 3 + 28.24 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

で実によく再現されました。ここで $R \ln 5$ は $\text{Fe}(\text{II})$ イオンのスピン多重度の変化による寄与、 $R \ln 3$ は溶媒和分子エタノールが結晶中で

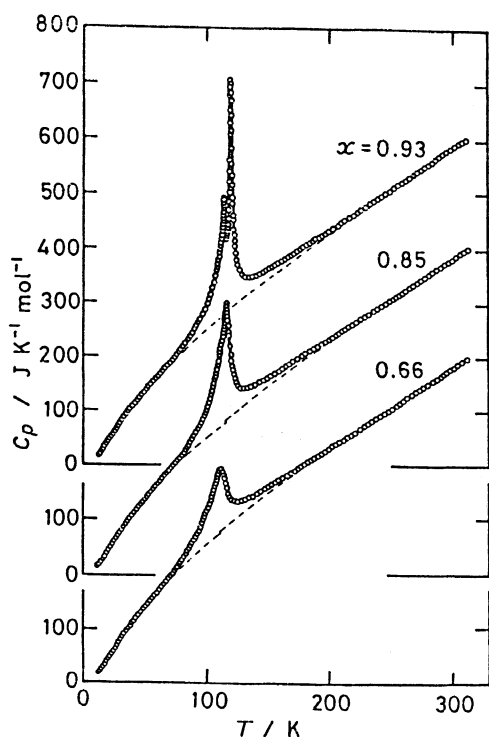


Fig. 2 Molar heat capacities of the solid solutions $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Data for the complexes with $x = 0.85$ and 0.66 have been shifted downward by 200 and $400 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively.

Table 1 Transition entropy, $\Delta_{\text{trs}}S(x)$, and molar entropy at 314.74 K , $S^\circ(x)$, for the solid solutions, $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, in the unit of $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

x	$\Delta_{\text{trs}}S(x)$	$\Delta_{\text{trs}}S(x, \text{calcd})$	$S^\circ(x)$	$\Delta S^\circ(x)$	$\Delta S(\text{mag})$
1.00	50.59	50.76	728.23	0	0
0.93	48.21	47.20	727.74	0.49	0.94
0.85	42.42	43.14	725.34	2.90	2.01
0.66	33.25	33.50	724.26	3.97	4.55
0.00	0	0	718.71	9.52	13.38

3 方向に再配向するための寄与です。最後の $28.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は、 $x = 1.00$ 錯体の場合のフォノン系からの寄与で、主として鉄原子と配位子の間の伸縮振動及び変角振動の変化によるものです。亜鉛錯体 ($x = 0.00$) はスピנקロスオーバー現象を示しませんから、上式の第 1 及び第 3 項が鉄原子濃度 x に比例するのは容易に理解されます。しかし不思議なことに、エタノール分子の再配向運動 (第 2 項) も x に比例しているのです。図 1 を見れば明かなように、

$x = 0.00$ の亜鉛錯体の場合には、エタノール分子の再配向による相転移が存在しないので、固溶体中でも、鉄錯体の近くにあるエタノール分子だけが相転移を示し、亜鉛錯体の近くにあるエタノール分子は相転移を示さないことを意味します。

この事実は、モルエントロピーの比較からも明白に理解されます。すべての結晶のモルエントロピーを、測定した最高温度 314.74 K で比較したのが、表 1 の $S^\circ(x)$ です。 $x = 1.00$ の鉄錯体を基準にして各固溶体のモルエントロピーとの差を

$$\Delta S^\circ(x) = S^\circ(1.00) - S^\circ(x) \quad (3)$$

で求めてみると、興味深いことがわかります。 $\Delta S^\circ(x)$ の値は、鉄イオンを反磁性の亜鉛イオンで置換した分だけの磁気エントロピーの差

$$\Delta S(\text{mag}) = (1-x)R \ln 5 \quad (4)$$

でよく説明できます。言い換えると、鉄錯体と亜鉛錯体の 314.74 K におけるモルエントロピーの差は、磁気エントロピー $R \ln 5$ のみであり、エタノール分子の再配向運動は、相転移の有無にかかわらず励起されていることがわかります。亜鉛錯体における原子間距離は、鉄錯体の高スピン状態の値とほぼ等しいので、

314.74 K で両者のモルエントロピーを比較する限り、フォノン系からのエントロピー ($28.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) も等しかったわけです。

参考文献

鍛示和利, 徂徠道夫, 第20回熱測定討論会 (大阪), Pc-16(1984); 第21回熱測定討論会 (札幌), 3109A(1985); 第36回錯塩化学討論会 (名古屋), 2B08(1986)。

K. Kaji and M. Sorai, *Thermochim. Acta*, **88**, 185(1984).