

スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2](\text{PF}_6)_2$ における機械的摂動効果

スピנקロスオーバー現象については、これ迄にも本レポートのNo.6とNo.7で紹介してきましたが、いずれも2価の鉄錯体でした。スピנקロスオーバーに基づく相転移を境として、低温側ではスピン量子数(S)が0の低スピン状態を、高温側では $S=2$ の高スピン状態を示したわけです。ここで紹介するのは3価の鉄錯体で、3d電子数が5個のため、低スピン状態でのスピン量子数は $S=1/2$ 、高スピン状態では $S=5/2$ となります。

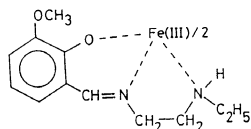


Fig. 1 Structure of the ligand (3-OMe-SalEen).

本錯体は図1に示したように3座配位子2個を有する六配位八面体構造を有しています。低スピン状態の青色結晶が160K近傍の非常に狭い温度領域で相転移を越し、黒色の高スピン状態に移行することが知られています [D.N. Hendrickson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1468 (1980); *Inorg. Chem.* 20, 123 and 131 (1981)]. スピנקロスオーバー現象に限ったことではないのですが、一般に、ある現象のメカニズムを解明する際に、外部から新たに「外力」を加え摂動を与えると現象の新しい側面を露呈し、手掛りが得られることがしばしばあります。典型的な「外力」としては、磁場、電場、圧力などが知られています。

さて本錯体については、結晶を乳鉢で極く短時間摩砕するだけで、スピנקロスオーバー現象が著しく影響を受けることをHendricksonらが報告しています。本来、この錯体は2K程の狭い温度領域で相転移が完了するのですが、摩砕により相転移の鋭さがなまり、しかもスピנקロスオーバーが不完全に終わってしまうわけです。上述の「外力」程には定量性は無いのですが、摩砕により機械的摂動が加わったことになり、スピנקロスオーバー転移の機構解明への

手掛りがつかめそうです。そこで熱物性の立場からこの摩砕効果に迫ってみました。

熱容量測定は13~300Kの領域で三つの試量について行ないました。まず最初はイリノイ大学のHendricksonグループにより新たに合成された試料です。次はその試料を乳鉢で注意深く3分間摩砕したものです。最後は、摩砕した試料を温メタノールに溶解し、温度降下法で結晶を析出させた後、すべてのメタノールを蒸発乾固させた試料です。以後簡単のため、非摂動試料(U)、摂動試料(P)、再結晶試料(R)と略記することにします。C, H, Nの元素分析の結果は、いずれの試料も理論値と非常によく一致しており、摩砕により化合物が分解していないことは事実です。いずれの試料も160K近傍でスピנקロスオーバーに基づく鋭い熱容量のピークが観測されました。本来、試料Uと試料Rは同じ挙動を示す筈ですが、試料Uに少し問題があったようで、話が複雑になりますので、以後は試料PとRについての結果のみを紹介します。

試料Pと試料Rの熱容量の温度変化を示したのが図2と図3です。縦軸の最高値が1000 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ であるこれらの図では、両者の間に

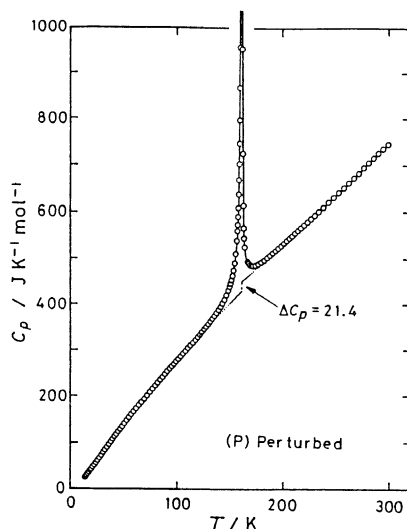


Fig. 2 Molar heat capacities of the perturbed sample of $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2](\text{PF}_6)_2$.

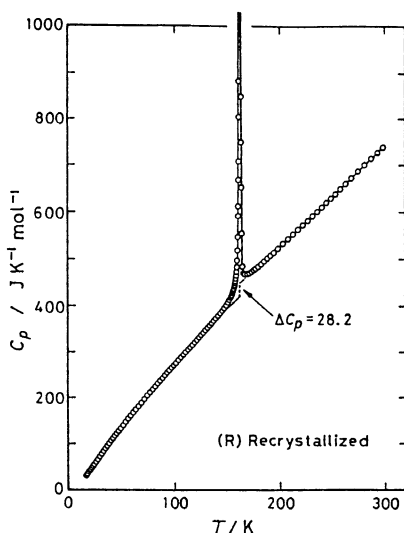


Fig. 3 Molar heat capacities of the recrystallized sample of $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2](\text{PF}_6)$.

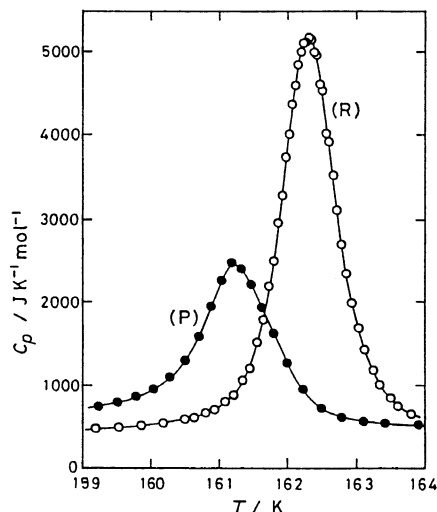


Fig. 4 Molar heat capacities of the perturbed (P) and recrystallized (R) $[\text{Fe}(\text{3-OMe-SalEen})_2](\text{PF}_6)$ samples in the vicinity of the phase transition temperature.

それ程きわだった差異は見受けられません。しかし、相転移部分を拡大した図4で比較すると両者は著しく異なっていることがわかります。まず試料Rが162.31Kで5000JK⁻¹mol⁻¹ものCpの極大値を示すのに対し、摩砕した試料Pでは転移温度が161.17Kと低くなり、ピークの高さも約半分に減少しています。図2及び図3の破線で示した正常熱容量曲線を用い、転移エントロピーを算出したところ、試料Rでは $\Delta S=36.74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であったのに対し、試料Pでは31.05

JK⁻¹mol⁻¹と小さくなりました。転移エントロピー ΔH から見積ると、試料Pでは約20%の部分がスピントロクロオーバー転移を起さなかったことになります。

機械的摂動を加えることにより結晶の粒度は小さくなり、表面積が著しく増大します。また結晶も歪みを受け、格子欠陥やディスロケーションなどが多く生じると考えられます。一般に結晶表面は結晶の内部と比較して表面エネルギーの分だけエネルギー的に高い状態にあります。換言すると、表面近くの分子は結晶内部の分子よりも激しい分子運動をしています。格子欠陥の近くでも同じことが言えます。その事実は、両者のモルエントロピーを比較すると明白になります。相転移で獲得するエントロピー ΔS は、摂動試料Pの方が再結晶試料Rよりもずっと小さいにもかかわらず、熱測定を行なった15Kから300Kまでのモルエントロピー変化 $[S^\circ(300\text{K}) - S^\circ(15\text{K})]$ は試料Rで782.08JK⁻¹mol⁻¹であったのに対し、試料Pでは786.58JK⁻¹mol⁻¹と、むしろ大きくなりました。相転移領域以外の温度域で、試料Pの熱容量が試料Rのそれよりも大きくなり、モルエントロピーへ寄与したわけです。

上述したように、機械的摂動の程度を定量化するのはむづかしいので、定性的な議論しかできませんが、スピントロクロオーバー転移に果す結晶粒度あるいはドメインの大きさの役割の重要性が実験的に明確になった意義は大きいと思われます。

なお、試料Rについての転移エントロピー $\Delta S=36.74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ については、スピン多重度の変化からの寄与 $R \ln 3 (=9.13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ 、 R は気体定数)と、赤外線吸収スペクトルから見積った中心金属イオンと配位子との間の6個の基準振動(合計15自由度)の転移点における大幅な変化に基づく寄与 $25.53 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の合計 $34.66 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でほぼ満足に説明できました。また転移点での正常熱容量の飛び $\Delta C_p=28.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ も基準振動の変化による $24.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で説明できました。

参考文献

徂徠道夫, D.N.Hendrickson, 第37回錯塩化学討論会(東京), 2B14(1987).