

スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{X}$ ($\text{X}=\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$)の相転移

表題の化合物は3価の鉄錯体でスピנקロスオーバー現象を示します。配位子(3-OEt-Sal-APA)⁻は3-エトキシサリチルアルデヒドとN-(3-アミノプロピル)アジリジンの縮合した1価のシッフ塩基イオンです。

この錯体の塩化メチレン溶液あるいはアセトン溶液は、室温で紫色を呈しますが、液体窒素中に入れて冷却すると青緑色となります。結晶状態のみならず、相互作用の弱い希薄な凍結溶液状態でもスピנקロスオーバー現象が起るのは興味深いことです。

スピנקロスオーバー錯体はその特徴として、スピン状態の変化による磁化率の大きな温度変化を示します。図1は共同研究者であるイリノ大学のHendrickson教授らにより測定された本錯体類の有効ボーア磁子 μ_{eff} の温度変化を示したものです。100K以下では、スピン量子数 $S=1/2$ に対応する $1.90\mu_B$ に近い値を示し、室温付近では $S=5/2$ に対応する $5.99\mu_B$ に近い値になります。このようにスピנקロスオーバーは、温度上昇によって配位子場を弱める構造変化が起り、基底状態が低スピン状態から高スピン状態に変化する現象です。

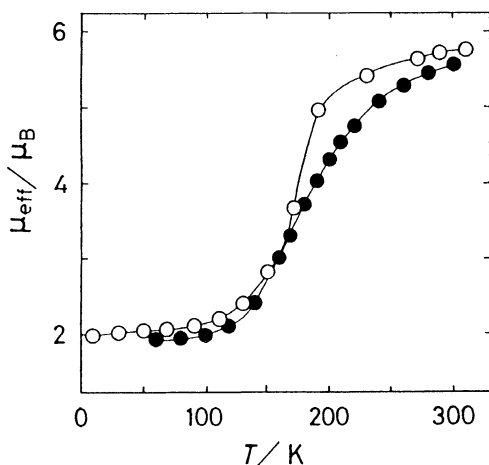


Fig. 1 Magnetic susceptibilities of $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$ (open circles) and $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (closed circles) [after D.N. Hendrickson *et al.*].

図1をよく見ると、溶媒和分子としてクロロベンゼンを取り込んだ結晶(以下FeCで表わします)の有効ボーア磁子の立ち上がり、ベンゼンを取り込んだ結晶(以下FeBと略記)のそれよりも鋭いことがわかります。X線構造解析から、これら二つの結晶は298Kでは同じ結晶構造をもっていることがわかっていますので、スピנקロスオーバーの機構を解明する上でFeCとFeBを比較検討することは大変有意義であると言えます。

X線構造解析から、どちらの結晶も180K付近で構造変化を伴う相転移が起ることがわかっており、両者は非常に類似した挙動を示します。図2にFeC及びFeBの熱容量の測定結果を示します。大きさに著しい差はあるものの、FeCと

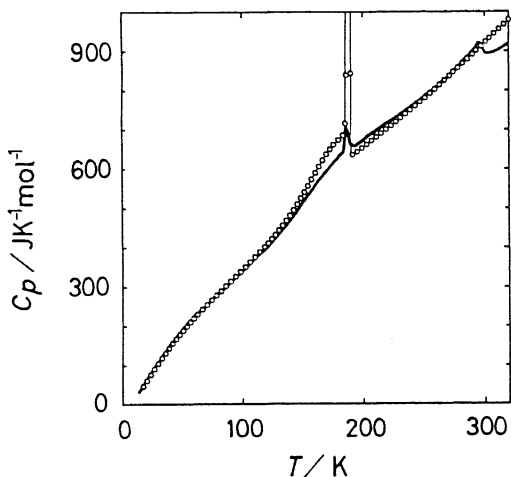


Fig. 2 Heat Capacities of $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$ (open circles) and $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (solid line).

FeBはともに188K付近に鋭いピークが見られます。この相転移温度のよい一致は、二つの結晶で共通の相転移の機構が存在することを示しています。

相転移の影響が無視できると思われる100K以下の熱容量データをもとに有効振動数分布法で正常熱容量を決定し、実測の熱容量からそれ

らの値を差し引くことにより、相転移に基づく過剰熱容量 ΔC_p を算出しました。図3はFeCに関する ΔC_p の温度変化を示したものです。

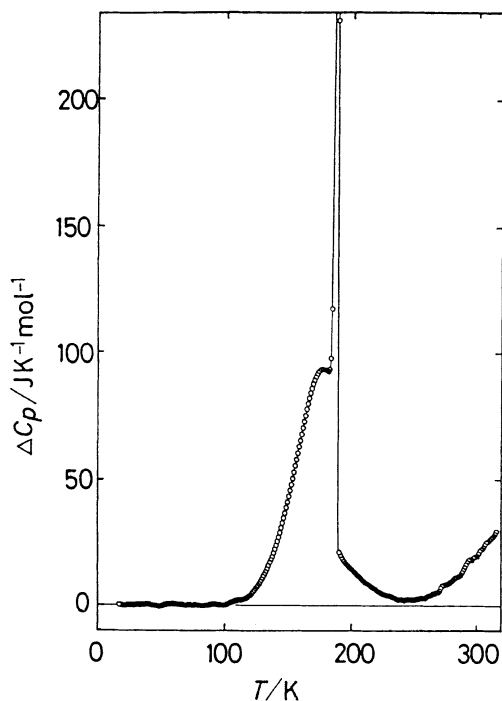


Fig. 3 Excess heat capacity of $[\text{Fe}(\text{3-OEt-SalAPA})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

188.4Kの鋭いピークの低温側にもう一つのなだらかなピークが観測されました。有効ボーア磁子の温度微分 ($d\mu_{\text{eff}}/dT$)の温度変化を詳細に調べると、この過剰熱容量の形状と非常によく一致しました。従って、二つのピークともにスピנקロスオーバー現象と結びついており、FeC結晶の場合スピנקロスオーバーが2段階で起ることがわかりました。FeB結晶の場合には、図2に示したように295.7Kにスピנקロスオーバーとは無関係な相転移が観測され、 ΔC_p の形は幾分複雑になります。

相転移で獲得するエントロピー変化 ΔS は、FeCの場合 $37.2\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であったのに対し、FeBでは $32.9\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となりました。ただしFeB結晶にはこれ以外に295.7Kの相転移があり、この相転移による ΔS は $5.5\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となりました。興味深いことに、FeBの二つの転移エントロピーの和は $38.4\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、この値はFeCの転移エントロピーとほぼ一致すること

です。さて ΔS の内容ですが、まず第一に考えられるのがスピン状態の変化（スピン量子数が $1/2$ から $5/2$ になる）によるエントロピー増分 $R\ln 3$ ($=9.13\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)です。FeCの場合には、X線構造解析から高温相ではクロロベンゼン分子が2方向に無秩序に配向していることがわかっていますので、これによるエントロピーへの寄与 $R\ln 2$ ($=5.76\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)が存在します。これら二つの寄与を実測の ΔS から差し引いても、まだ $22.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ もの転移エントロピーが残ります。現在のところまだ詳しい検討はしていませんが、スピנקロスオーバーに基づく中心金属イオンと配位子の間の大幅な距離の変化による、いわゆるフォノンエントロピーとして説明できそうです。FeBの ΔS についても同様の議論が可能です。

さて、 μ_{eff} の温度変化にみられるFeCとFeBのスピנקロスオーバーの差異について考えてみることにします。それにはスピנקロスオーバーを起していない100K以下の低温での熱容量に重要な鍵があります。100K以下では両者の熱容量はほとんど一致しているように見受けられますが、よく検討すると、70K以下ではFeBの方がFeCよりもわずかに大きくなっています。クロロベンゼンとベンゼンの分子内振動を考慮すると、重い原子を含むFeCの熱容量の方が大きくなってしかるべきだと考えられるのに、不思議なことです。この事実、低温相においてはクロロベンゼンと錯体が、FeBにおけるベンゼンと錯体の場合よりも強く束縛されていることを示しています。おそらく、クロロベンゼンの大きな電気的雙極子モーメントが関与しているものと思われます。

従って、FeCの μ_{eff} の立ち上がり急なのは、この束縛が温度上昇に伴って急激に解かれると同時に、クロロベンゼンの分子運動が錯体の構造変化を促進する効果をもたらしたものと考えられます。

参考文献

- 鍛示和利, 徂徠道夫, D.N.Hendrickson, 第22会熱測定討論会(筑波), D208(1986).
- 長野八久, 徂徠道夫, D.N.Hendrickson, 分子構造総合討論会(大阪), IE09(1986).