

3d⁴スピנקロスオーバー錯体 [Cr I₂ (depe)₂] の相転移

温度変化によりスピン状態が変化するスピנקロスオーバー現象は、中心金属元素がO_hの対称場にある場合は、3d⁴~3d⁷の電子配置に対して可能です。しかし現在見出されている例は3d⁵のFe(III)と3d⁶のFe(II)錯体が圧倒的に多く、3d⁴および3d⁷の例は極めて希です。標題の化合物は電子配置が3d⁴のCr(II)錯体であり、図1に示したようにトランス位に2個のヨウ素イオンが配位し、2個の2座配位子depe [(C₂H₅)₂P(CH₂)₂P(C₂H₅)₂]の4個のリン原子が配位した化合物です (D. M. Halepoto *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1322 (1989))。本化合物の磁化率測定より、170 K近傍で低スピン状態 (スピン量子数 $S = 1$, ³T_{1g}) から高スピン状態 ($S = 2$, ⁵E_g) にスピנקロスオーバーすることが知られています。

本錯体では配位元素にホスフィンのリン原子が含まれており、従来の窒素、酸素、イオウ原子による配位との比較に興味を持たれます。また、3d⁴電子配置の場合、スピנקロスオーバーに基づくスピン多重度の変化によるエントロピー変化は $R \ln(5/3)$ ($= 4.25 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

であり、3d⁴~3d⁷の錯体中では最も小さな寄与となっています。磁気エントロピーがスピנקロスオーバー現象のトリガーになるわけではありませんが、相転移が起こるためにはその寄与が大きいほど有利に働くことは事実です。磁気エントロピーが小さいにもかかわらず本錯体で相転移が観測されているからには何か他の要因が働いているに違いありません。このような観点から本錯体の熱容量測定を行いました。

本錯体では、配位子も錯体そのものも空気中で極めて不安定ということで、合成の困難さは覚悟していたのですが、幸いなことに英国 Surrey 大学化学教室の L. F. Larkworthy 博士が、1.8 g 程の試料をとりあえず提供して下さいました。貴重な試料ですから操作はすべてヘリウム気体中で行いました。

測定した熱容量 C_p の温度変化を示したのが図2です。 C_p の極大値が $11,000 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に達する鋭い1次相転移のピークを観測しました。この相転移は、ピークの半値幅が 0.5 K という極めて狭い温度域で起こっており、これまでに熱測定を行ってきた鉄錯体と比較して、ずば

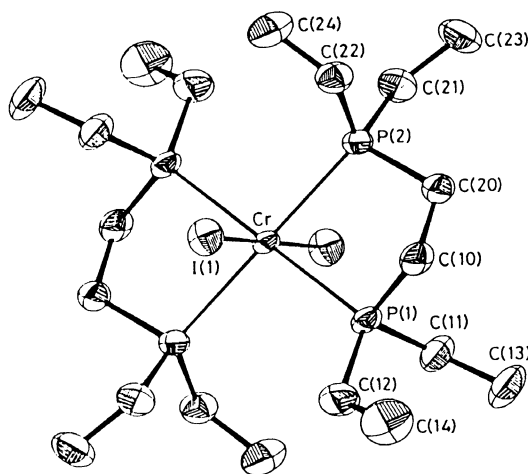


Fig. 1 The molecular structure of [CrI₂(depe)₂] at room temperature (after D. M. Halepoto *et al.* (1989)).

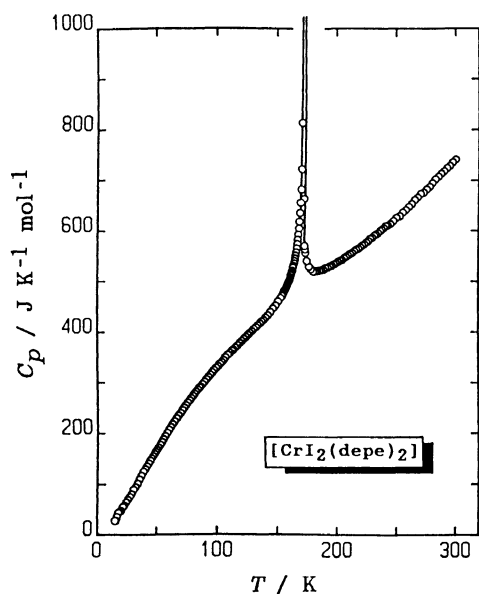


Fig. 2 Molar heat capacity of the spin-crossover complex $[\text{CrI}_2(\text{depe})_2]$.

抜けて鋭いものでした。有効振動数分布法を用いて正常熱容量（ベースライン）を見積り、相転移に基づくエントロピー変化 ΔS とエンタルピー変化 ΔH を決定したところ、 $\Delta S = (39.45 \pm 0.22) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta H = (6686 \pm 33) \text{ J mol}^{-1}$ と大きな値となりました。上述のスピンの多重度の変化による寄与 $R \ln(5/3)$ は ΔS の約10%にしか当たりません。残りの寄与 $(32.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ は非磁気的な寄与となります。

まず考えられる寄与として、金属-配位子の骨格振動の変化があります。スピנקロスオーバー転移では、中心金属原子と配位子との間の距離が大幅に変化しますから、このようなフォノンエントロピーの寄与が主役を担います。事実、赤外吸収スペクトルの温度変化を調べてみると、低スピン状態の骨格振動が、高スピン状態では大幅に低波数側にシフトしています。赤外吸収バンドの正確な帰属が行なわれていませんので、かなりの誤差範囲を含みますが、フォノンエントロピーとして $(29 \pm 5) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が得られました。これは転移エントロピーの約75

%に相当します。

磁気エントロピーとフォノンエントロピーで全体の85%を説明したことになりますが、まだ15%分のエントロピーが残っています。

図1の分子構造は高スピン状態に対応する室温でのものです。これを見る限りでは、分子のコンフォメーションに関する無秩序化の傾向はみられませんので、いわゆる秩序・無秩序型のエントロピーの寄与は考えられません。一つの大きな可能性として、低スピン相から高スピン相に転移する際に、配位子 depe についている合計8個のメチル基の回転振動ポテンシャル障壁が大幅に減少するのではないかと考えられます。回転振動障壁の大きさは分子間相互作用に敏感に反映するので、モル体積の大きい高スピン相で障壁が低くなることは十分にあり得ることです。もしそうだとすると、15%分の転移エントロピーも十分に説明できますし、紙数の都合で説明しなかった高スピン相の熱容量のベースラインが転移点で低スピン相のベースラインよりも小さくなるという奇妙な現象も説明できることになります。このように、メチル基の回転振動障壁の急激な変化は状況証拠としてはおおいに妥当なものです。今後の課題として、直接的な証拠を得たいものです。

最後に、相転移の協同現象性を調べる目的で、熱容量ピークをFrenkelモデルで解析したところ、スピנקロスオーバーが同時に起こるドメイン当りの錯体数として約2,000個という数値を得ました。同様の解析を行なった従来の鉄錯体の70~100個と比較して、格段に協同現象性が高いことが判明しました。分極率や圧縮率が大きいヨウ素イオンが配位しているため、スピנקロスオーバーがある錯体で起こった場合に、その影響、換言すると情報が容易に長距離に伝達されることが大きな協同現象性の原因と考えられます。

参考文献

油本陽子, 徂徠道夫, L. F. Larkworthy, 第41回錯体化学討論会(岡山), 2B01 (1991).