

スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{III}) (\text{3-OEt-SalAPA})_2]$ $\text{ClO}_4 \cdot \text{S}$ ($\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ or $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) の熱容量異常

温度変化により低スピン状態と高スピン状態がクロスオーバーする現象の研究は、主として $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体で行われています。 ^{57}Fe 元素をメスbauer分光に利用できるため、スピン状態を直接観測できるからです。スピנקロスオーバー転移を大別すると、狭い温度領域で等温的に起こるもの (abruptタイプ) と広い温度領域で緩慢に起こるもの (gradualタイプ) があります。現象の華やかさから abrupt タイプの研究が盛んですが、スピנקロスオーバー現象の正しい理解には gradual タイプの本質を究めることも重要です。ここでは gradual タイプの範疇に属する標題の錯体2種について、熱容量測定立場から研究を行ったので報告します。

この錯体は図1に示したような分子構造の陽イオンと過塩素酸イオンからなっているが、結晶格子中に溶媒分子を取り込むことが知られています。ここでは $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 溶媒和錯体 (錯体I) と $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 溶媒和錯体 (錯体II) を取り上げますが、いずれの錯体の磁気モーメントも約50 Kから徐々に増加し始め、約300 Kで高スピンの値に到達します。

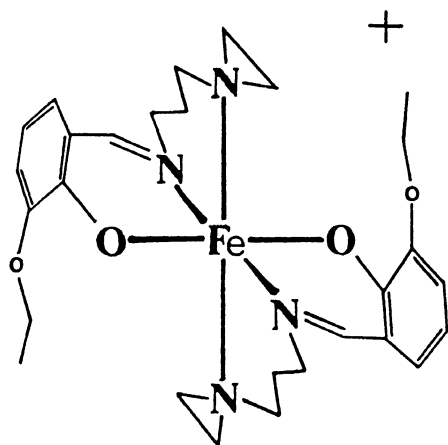


Fig.1 Molecular structure of the $[\text{Fe}(\text{III}) (\text{3-OEt-SalAPA})_2]^+$ ion.

錯体IとIIのモル熱容量から格子熱容量 (いわゆるベースライン) を差し引いた過剰熱容量 ΔC_p を示したのが図2と3です。錯体Iでは163 Kに極大値を有するなだらかな熱異常と288.3 Kに鋭いピークを有する相転移が観測されました。前者は磁化率測定 (A. J. Conti *et al.*, *Inorg. Chem.* (1993), in press) よりスピנקロスオーバー転移によるものであり、後者はX線構造解析より、結晶構造の変化に基づく相転移に対応していることが判明しました。両者を合わせた過剰エントロピーは、 $\Delta S = 40.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ です。

他方、錯体IIでは110 Kと150 Kに極大値を有する2重ピークから成る熱異常と、226 Kに小さな相転移が観測されました。これらの熱異常に基づく過剰エントロピーは $\Delta S = 39.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となりました。本錯体の中心金属元素 $\text{Fe}(\text{III})$ はほぼ O_h 対称配位子場に位置するので、スピנקロスオーバーは低スピン (スピン量子数 1/2) と高スピン (スピン量子数 5/2) の間で起こります。スピン多重度の変化によるエントロピーへの寄与は $R \ln (6/2) = 9.13 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ です。実測の ΔS はこれよりもはるかに大きいですが、それはスピン状態の変化により中心金属元素と配位子との距離が大幅に変化する事による骨格振動 (フォノン) に基づくエントロピーの寄与として説明できます。事実、赤外線吸収スペクトルの温度変化から振動モードの大きなシフトが観測されました。

さて、本錯体は典型的な gradual タイプのスピנקロスオーバー転移を示しますが、どの程度協同現象性が存在するかを調べてみました。磁気モーメント μ の温度変化から高スピン分率を決定し、van't Hoffプロットすると直線関係が得られました。この事実は、スピנקロスオーバーが単なる熱平衡に基づいたものであり、協同現象性が存在しないことを意味しています。van't Hoffプロットから決定した $\Delta H(\mu)$ と $\Delta S(\mu)$ を用いて、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 溶媒和錯体の過剰熱容量を計算したのが図2の曲線です。163 K

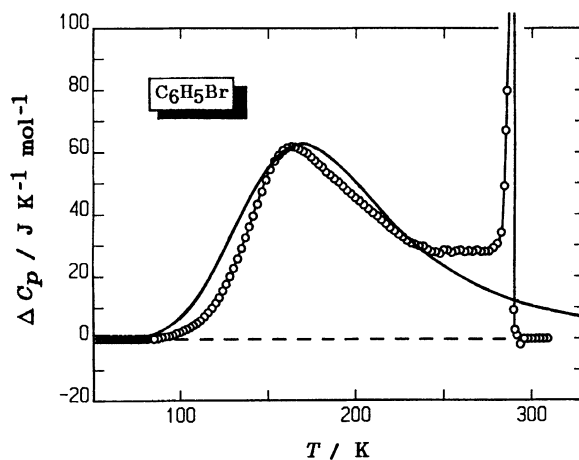


Fig.2 Excess heat capacity of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ solvate complex. The solid curve indicates the calculated value based on the van't Hoff equation.

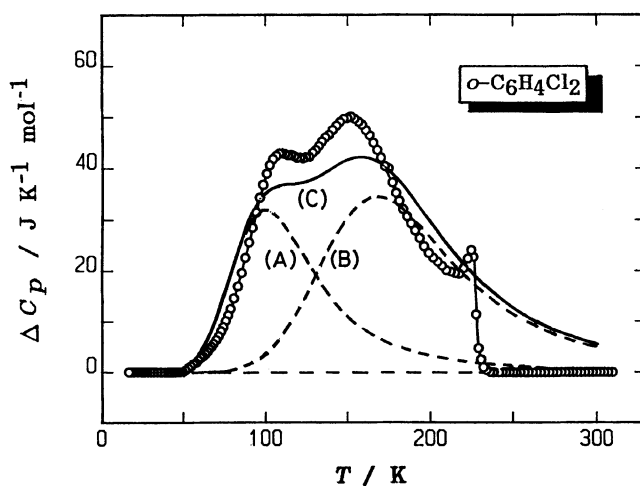


Fig.3 Excess heat capacity of the $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ solvate complex. The solid curve indicates the calculated value based on the van't Hoff equation.

に極大を有するなだらかな熱異常がよく再現されています。他方、 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 溶媒和錯体は 110 K と 150 K に二つの熱異常を示し、 $\Delta H(\mu)$ $\Delta S(\mu)$ の単一セット値では説明できません。図 3 の二つの破線 (A) と (B) は、結晶中に非等価な錯体が 0.5 mol ずつ存在すると仮定した場合の熱異常曲線であり、曲線 (C) は両者の和を表しています。実測の熱異常をほぼ再現していることから、本錯体中でのスピントロクロオーバー転移も熱平衡型であることが判明しました。言い替えると、結晶でありながらスピン状態の変換が協同現象性を示さず、希薄な溶液中でみ

られるように単なるボルツマン平衡型として進行していることになります。

参考文献

徂徠道夫, 油本陽子, D. N. Hendrickson, 第 42 回錯体化学討論会 (奈良), 3B08 (1992).

A. J. Conti, K. Kaji, Y. Nagano, K. M. Sena, Y. Yumoto, R. K. Chadha, A. L. Rheingold, M. Sorai and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* (1993), in press.