

研究紹介 5

スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ の熱容量 —— 非常に弱い協同効果 ——

昨年の本レポート (No. 21) において、標題錯体の類似化合物である一水和物 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が特異な双安定を伴ったスピנקロスオーバー相転移を示すことを報告しましたが、今回報告するメタノール和物も、特徴のあるスピנקロスオーバー現象を示します。標題の錯体は Fig. 1 に示したような構造であり、2 座配位子 (2-pic: 2-ピコリルアミン、又は 2-アミノメチルピリジン) 3 個が 2 種類の N 原子により *mer* 型に配位しています。

スピנקロスオーバー現象については、これまでにも度々取り上げてきましたが、温度変化によってスピン量子数が変化する現象です。鉄 2 価の化合物の場合、低温で低スピン状態 ($S = 0$, 反磁性)、室温で高スピン状態 ($S = 2$, 常磁性) を示します。スピנקロスオーバー現象には大きく分けて 2 種類のタイプがあります。スピנקロスオーバーが非常に狭い温度範囲 ($< \sim 10 \text{ K}$) で起こる突発型 (*abrupt type*) と、 $\sim 100 \text{ K}$ 以上に及ぶ広い範囲で徐々に起こる緩慢型 (*gradual type*) です。これらの二つのタイプに明確な境界はありませんが、前者は相転移を伴っていることが多く、強い協同効果を伴うスピנקロスオーバーであると言えます。他方、後者は温度変化に対して変化は緩慢であり、平衡型などと呼ばれることもあります。こちらは協同効果が弱いスピנקロスオーバーということになります。

これまで鉄 3 価の化合物に平衡型のスピנק

ロスオーバー現象が多くみつかっており、熱容量に幅広いこぶ状の熱異常が観測されることがわかっています。しかし、その熱異常について解析を行ってみると、何らかの協同効果を伴っている場合も多いようです。また、平衡型のスピנקロスオーバー現象は鉄 2 価化合物ではほとんど見つかりません。以前、本系の類似化合物であるエタノール和物について報告しましたが (No. 9)、十分平衡型とみなせるスピנקロスオーバー挙動を示していたにもかかわらず、その熱容量には二つの鋭い熱異常ピークが観測されました。この場合は、構造解析の結果などと併せて、スピנקロスオーバー現象がエタノール溶媒分子の配向運動とカップルしていると結論されています。ところが、本系が示すスピנקロスオーバー現象では協同効果がほとんど認められないことがわかりました。

Fig. 2 は本錯体のモル熱容量ですが、 150 K 付近に幅広い熱異常が観測されました。実線は見積もった正常熱容量であり、熱容量から差し引いた残りの過剰熱容量を図 3 に示してあります。この熱異常に基づくエンタルピー変化とエントロピー変化は、 $\Delta H = 8.88 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $\Delta S = 59.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。スピン多重度に基づくエントロピー変化は $R \ln 5 = 13.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ しかありませんので、残りはフォノン系からの寄与ということになります。ただしエタノール和物と同様に、メタノール溶媒分子の配向運動の寄与が含まれている可能性は否定できませんが、それでも十分な大きな値です。

Fig. 3 中の実線は、 n 個の分子が含まれるドメインを単位とした状態変化を仮定したモデルを適用して、最小自乗フィットした結果です。その結果、 $n = 1.5$ として過剰熱容量のピークがほぼ再現できました。これまでにも 3 価の化合物に、 $n = 1$ として過剰熱容量のピークがほぼフィットできる系はありましたが、それらは鋭い熱異常ピークも伴っており、そのピーク部分を除くとフィットできるというものでした。

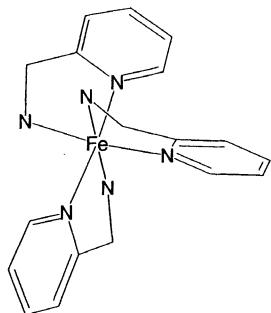


Fig. 1. Structure of $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$.

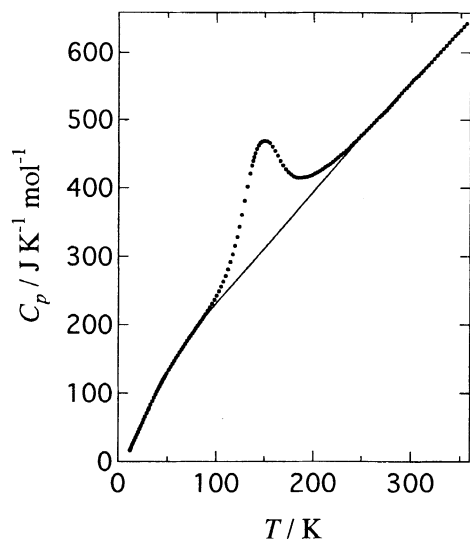


Fig. 2. Molar heat capacity of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$.

本系の場合、余分な熱異常が含まれず、 $n = 1$ に近い値でピークが再現できるというのが特徴です。ところで、 n が2にも満たないということは、すぐ隣の分子にすら影響を及ぼすとは限らないというくらい協同効果が極めて弱いということです。もし $n = 1$ となった場合は、高スピン状態と低スピン状態がル・シャトリエの法則に従う平衡系になってしまいますから、それは溶液中で観測されるスピントロクロオーバーと同じことです。本系ではそれに近い状態が固体の中で実現されているということになります。ちなみに、非常に鋭い熱異常ピークを伴って急激にスピントロクロオーバー現象が起きる $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})]$ では、 $n = 97$ と見積もられていました。

本系は、2価の鉄錯体には珍しい平衡型のスピントロクロオーバーを示すことがわかりました

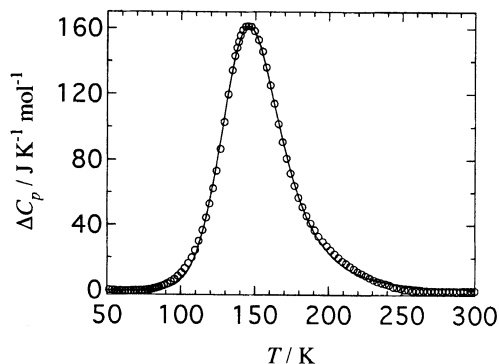


Fig. 3. Excess heat capacity of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$.

が、3価の平衡型スピントロクロオーバーを示す鉄錯体とは異なり、こぶ状の熱異常がみられる温度範囲で、 ^{57}Fe メスバウアー分光法によって高スピン状態と低スピン状態がはっきり区別できています。つまり平衡型でありながら、スピン状態間の交換速度が遅いのです。3価の平衡型スピントロクロオーバー化合物の場合、メスバウアースペクトルは速いスピン状態間の交換により、平均的なスペクトルのみが観測されることがよくあります。これは、集団が小さいためにスピン状態間の交換が早く起こるためであるとして理解できましたが、本系ではそのようなわけにはいきません。なぜ、固体中のスピントロクロオーバーがほぼ単独の分子で起こり、しかもその交換速度が遅いのか、興味深い問題です。

(中本忠宏、徂徠道夫)

発表

T. Nakamoto, Z.-C. Tan, and M. Sorai, *Inorg. Chem.*, **40**, 3805 (2001).

Heat Capacities of Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$: A Very Weak Cooperativity

Heat capacities of the spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ were measured. A broad heat capacity peak was observed around ~ 150 K. A large part of the entropy gain beyond the contribution from the change in the spin-manifold $R \ln 5$ ($13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), where R is the gas constant, is attributed to the contribution from a change in the phonon system. Based on the domain model, the number of molecules per domain was found to be very close to unity, implying a very weak cooperativity in the spin crossover occurring in the solid state of this complex.

(by T. Nakamoto & M. Sorai)