

研究紹介 2

スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{II})(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (その 2)

本レポート No.21 で表題のスピנקロスオーバー錯体を示す、約 90 K にもおよぶ幅広いヒステリシスループについて報告しました。しかし、実際には真性のヒステリシスではなく、Fig.1 に示したような準安定低スピン相を介して起きているループ (A→B→C→D→E→H→E→F→G→B→A) であることが判明しましたが、それでもこれは溶媒の離脱などを含まないため非常に珍しい現象です。しかし、アニール中に予期せず起こってしまった安定化のために、準安定低スピン相から過冷却高スピン相への転移 (H→C→B→A) については通常の熱容量測定が行えず、さらに準安定低スピン相から安定低スピン相への安定化 (F→G) による自発的な温度上昇 (G→G') を追跡できませんでした。このままでは、安定相と準安定相のエンタルピー関係など重要な熱力学情報を失うことになります。そこで、新たに合成した試料を用いて測定を行い、その結果を No.21 で用いた試料から得られたデータに適用することで、前回得られなかった情報を補いました。

まず、準安定低スピン相から過冷却高スピン相への転移エンタルピーを、連続加熱法を用いた相転移の「一発越え」により求めることを試みました。しかし、用いた熱容量計では $\sim \text{K h}^{-1}$ 程度の昇温速度が限度であったため、測定中に試料の一部が安定化を起こしてしまいました。今回は詳しい説明を省略しますが、ここでの安定化で行き着いた先が I とは異なる別の準

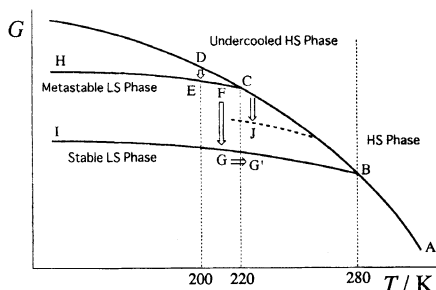


Fig. 1. Schematic drawing of the Gibbs energy relationship between various LS- and HS-phases realized in $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

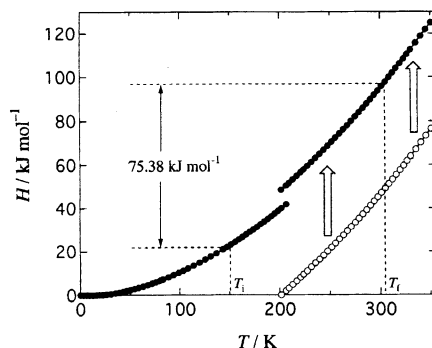


Fig. 2. Plot of how to correlate the molar enthalpies of the metastable LS phase and the undercooled HS phase of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The open circles indicate the molar enthalpy values of the undercooled HS phase referred 201.615 K as the origin of the enthalpy. The large arrows indicate that the enthalpy values in the temperature range ($350 \text{ K} > T > 201 \text{ K}$) are parallel shifted upward.

安定相 J であったため、最終的には試料全体が 280 K 以下で過冷却高スピン相へと転移しました。エンタルピーは経路によらないことから、加えたジュール熱と温度上昇より Fig. 2 のように準安定低スピン相と過冷却高スピン相のエンタルピー関係を決めることができました。

次に準安定相 H と安定相 I のエンタルピー関係を決めました。最も都合が良いのは Fig. 3 における T_1 から T_2 への温度上昇を断熱条件で追跡することですが、このような安定化だけを狙っても起こすことはできません。ここでは、安定化による発熱が起こらない十分低い温度 T_1 から加熱を行い、転移温度 $T_{\text{tr}2}$ 以下で加熱を止め、断熱条件を維持しながら試料の発熱が収まるのを待ちました。時折、安定化を促すために加熱を行いました。安定化が完了するまで 10 日以上を要しました。発熱が収まってからも安定化の完了を確認するため、何点かの熱容量を測定し、安定相の熱容量に一致することを確認しました。最終的な温度 T_F を求め、加えたジュール熱と温度上昇から Fig. 4(a) を得

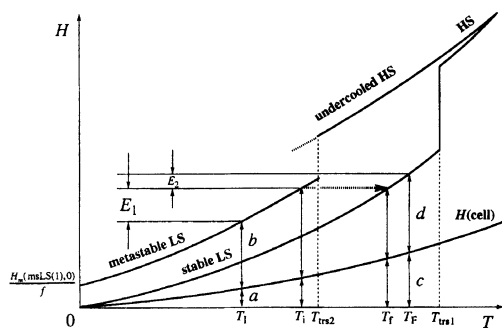


Fig. 3. Schematic drawing of the enthalpy vs temperature relationship for the calorimeter cell containing the sample.

ましたが、2つの高スピン相の350 Kでのエンタルピー値が1%以下の差で一致しました。また、安定相Iの0 Kにおけるエンタルピーを基準(0 kJ mol⁻¹)とした場合、準安定相Hは0 Kで約6.0 ± 0.4 kJ mol⁻¹のエンタルピーを持つことがわかりました。

さらにエントロピーについても同様の関係を求めました。まず安定低スピン相が熱力学第三法則に従うと仮定すると、0 Kでエントロピー0 J K⁻¹ mol⁻¹です。そして、350 Kで2つの高スピン状態は同じ相にあるとみなし、350 Kで両者のエントロピーを一致させました。また、準安定低スピン相→過冷却高スピン相の相転移エントロピーの実測値が無いため、両方の相のデータが揃う206.4 Kで $\Delta S = \Delta H / T$ を計算し、その温度でのエントロピーの跳びとみなしました。ただし、これは熱力学的には正確ではありませんので、止むなく用いた近似です。この結果得られたのがFig. 4(b)です。すると、準安定低スピン相の0 Kにおける残余エントロピー

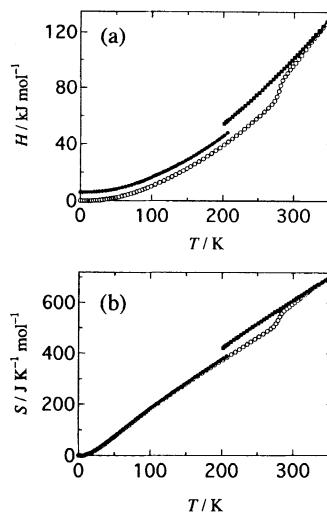


Fig. 4. Molar enthalpy (a) and entropy (b) of [Fe(2-pic)₃]Cl₂·H₂O. ○: The values for the stable phases, ●: metastable LS phase, ■: undercooled HS phase.

は+0.75 J K⁻¹ mol⁻¹となりましたが、この値は通常のガラス状態に比較して小さく、実験誤差などを考えるとゼロとみなすことができます。準安定低スピン相Hが熱力学第三法則に従っていると考えるのは理に適ったことです。今回異なる試料についてのデータをもとにエンタルピー、エントロピーの関係を求めましたが、その割にはよい一致を示す結果が得られたものと思われる。

(中本忠宏)

発表

T. Nakamoto, A. Bhattacharjee, M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, submitted.

Spin Crossover Complex [Fe(II)(2-pic)₃]Cl₂·H₂O (2).

Heat capacities of the spin crossover complex [Fe(2-pic)₃]Cl₂·H₂O were re-measured by using a freshly prepared material in order to fill the deficits, some fundamental thermodynamic informations on this system such as the transition enthalpy between these phases and the enthalpy relation between the metastable and the stable phases, which could not be determined in the previous heat capacity measurement because of the unexpected stabilization around 200 K. The molar enthalpy of the metastable LS phase at 0 K was determined to be (6.0 ± 0.4) kJ mol⁻¹ and, the residual entropy of the metastable LS phase was determined to be 0. The agreement was very well as far as we take into account the fact that the data have been independently determined.

(by T. Nakamoto)