

マンガン(III)錯体[Mn^{III}(taa)]のスピンクロスオーバー相転移

3d 遷移金属イオンの 5 重に縮重した d 軌道は、八面体 6 配位錯体を形成すると配位子場により反結合性 e_g 軌道と非結合性 t_{2g} 軌道に分裂します。d 電子数が 4~7 個の遷移金属イオンの場合、この配位子場分裂の大きさによって低スピン (LS) 状態と高スピン (HS) 状態、2 種類の電子配置のいずれが基底状態になるのかが決まります。例えば Mn^{III} イオンのような 3d⁴ 系では、LS 状態は $S = 1$ の (t_{2g})⁴(e_g)⁰ 電子配置、HS 状態は $S = 2$ の (t_{2g})³(e_g)¹ 電子配置です。熱や光、磁場等の外場によって錯体の基底状態が LS 状態から HS 状態へ、またその逆へと交替する現象をスピンクロスオーバー(SCO)現象といいます。

SCO 錯体に関する研究のほとんどが 3d⁶ 系である Fe^{II} 錯体を対象としています。今回われわれは例の少ない Mn^{III}SCO 錯体の中で最も詳しく研究されている [Mn^{III}(taa)] (H₃taa = tris(1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl)amine) に注目しました。この錯体は Mn^{III} イオンに三脚型の配位子 taa³⁻ が配位して N₆ 配位環境を与えています (Fig.1)。これまでに DSC による熱容量測定により、SCO 転移の転移温度 $T_c = 44$ K、転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S = 13.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が報告されています。この転移エントロピーは、スピンエントロピーの寄与 $R \ln(2S_{\text{HS}} + 1)/(2S_{\text{LS}} + 1)$ と動的 Jahn-Teller 効果による再配向エントロピー $R \ln 3$ の和、 $R \ln 5 = 13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と非常に近い値です。一般に SCO 転移の前後では、反結合性 e_g 軌道に収容される電子の数が増えるため配位結合の硬さが変わり、転移エントロピーは分子振動の変化からの寄与を含むのが普通ですが、[Mn^{III}(taa)] ではこの寄与が見えないことになります。

そこで、[Mn^{III}(taa)] のスピンクロスオーバー転移の熱力学量を精確に評価するため、断熱型熱量計で熱容量測定 (8–300 K) を行いました。試料は従来の方法で合成したのち、CH₂Cl₂ / *n*-hexane で再結晶したものを用いました。測定の結果、Fig.2 からわかるように 48.0 K に一次相転移の熱異常が見いだされ、この異常は低温側に裾を引いています。転移エントロピーは $16.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と、先行研究よりかなり大きな値が得られました。つまり、分子振動の変化の寄与が許されることがわかります。この過剰分 $3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を振動エントロピーの寄与と考えると、転移エントロピー全体の 20% 程を占めています。この割合は典型的な Fe^{II}SCO 錯体が 70% 程度の寄与を含むことを勘案すると、ずいぶん小さい値になっています。これはおそらく、SCO 転移の前後で変化する反結合性 e_g 軌道にある電子数が d⁶ 電子配置である Fe^{II} 錯体では 2 個であるのに対し、d⁴ 電子配置である Mn^{III} 錯体は 1 個なので、配位結合の強さや長さの変化が比較的小さくなるからでしょう。これが d⁴ 電子配置である Mn^{III} 錯体の大きな特徴のひとつであるといえます。

今後、断熱型熱量計での測定で不明瞭だった低温領域(10 K 以下)をさらに詳しく検討し、磁気相転移の可能性も調査する予定です。また、異なる中心金属イオンをもつ taa 錯体を合成し、その熱挙動や磁場応答もみていきたいと考えています。

(木口雄喬, 東 信晃, 中野元裕)

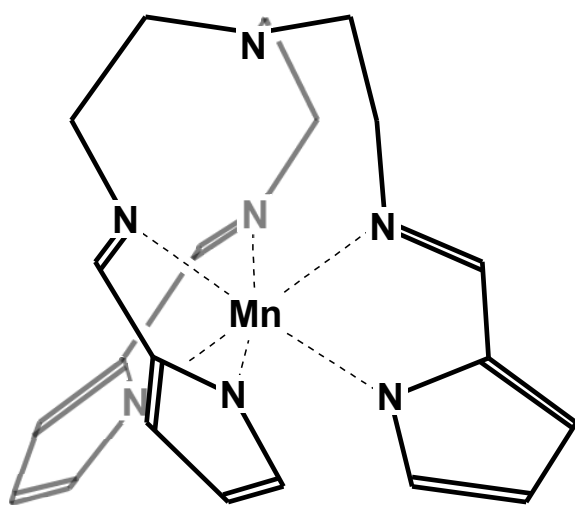


Fig.1 Molecular structure of [Mn^{III}(taa)].

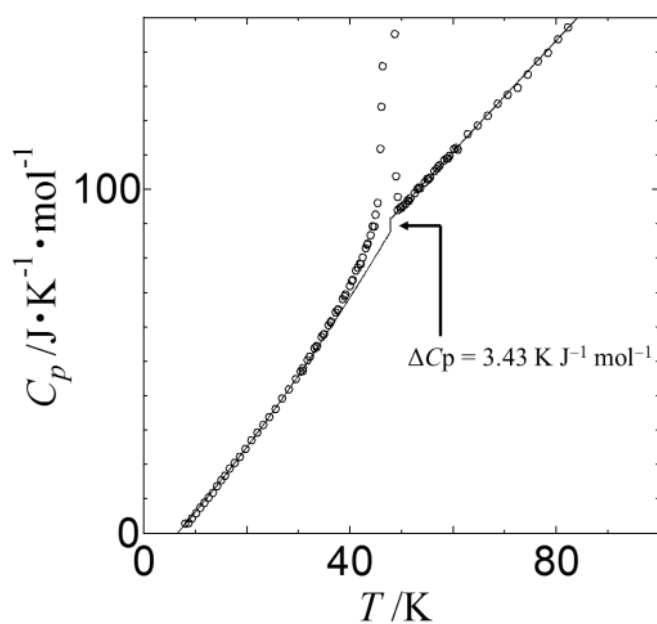


Fig.2 Heat capacity of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$. Solid curves stand for the normal heat capacity.

発表

木口雄喬, 東 信晃, 宮崎裕司, 中野元裕, 第 50 回記念熱測定討論会(豊中),
P11 (2013)