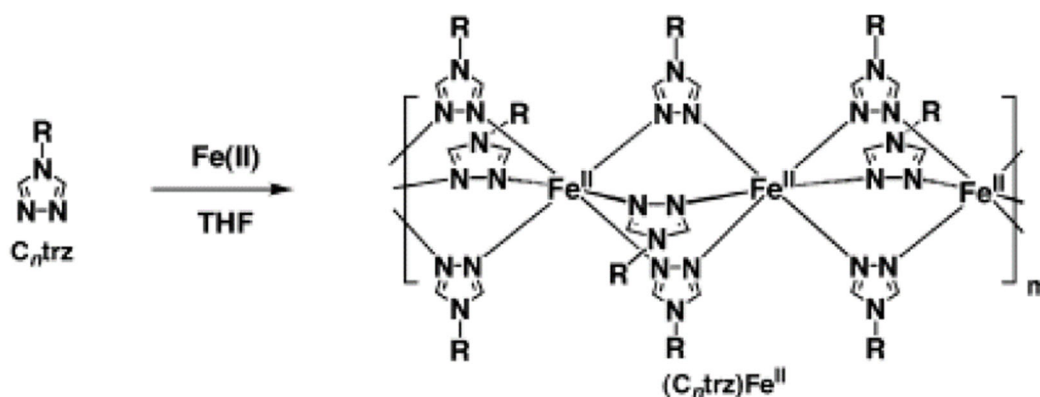


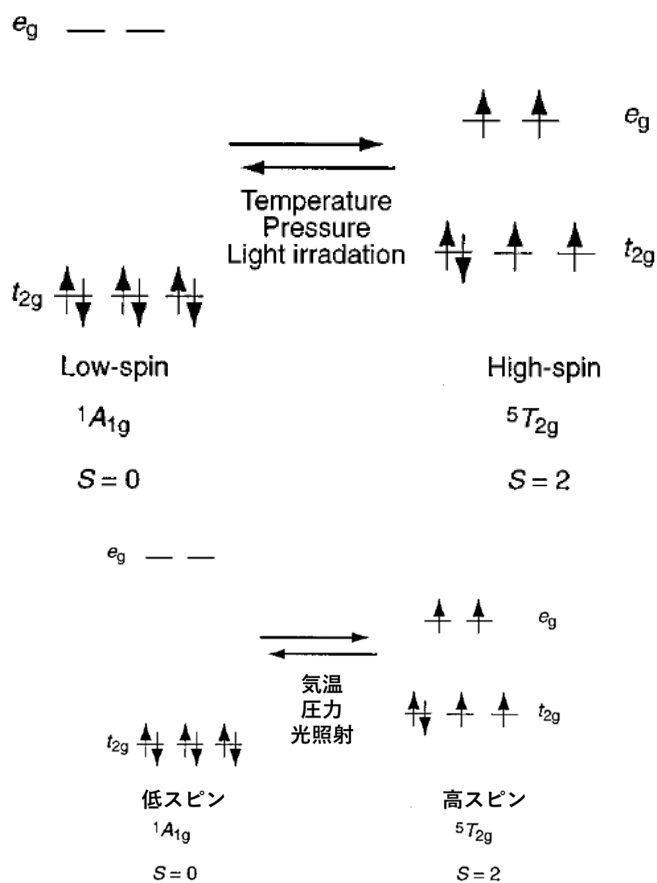
実験課題 P4. 熱変色するスピנקロスオーバー特性をもつ素材の合成

錯体の中心イオンの殆どは部分的に満たされた d 軌道を持っている。特定の配位子場において、 d 電子は高スピン、低スピンという 2 種類の配置を取りうる。外部環境が変化すると d 電子配置の相転移が起こり、スピנקロスオーバー (SC) 現象と呼ばれるスピン状態の変化をもたらす。この現象により色や磁性、その他の性質が変化する。

配位化合物において、中心イオンの配位子場の強さは配位子や配位モード、溶媒の影響を受ける。八面体の配位子場で中心イオンの電子配置が $d^4 \sim d^7$ であり、かつ結晶場分裂パラメーター Δ の大きさがスピン対生成エネルギー P に近いとき、金属イオンは外部環境 (温度、圧力、光励起など) によって高スピン状態 (HS) と低スピン状態 (LS) の間で SC を起こす場合がある。最もよく研究された SC 錯体は $[\text{Fe}^{\text{II}}(4\text{-R-trz})_3]_m^{2+}$ (4-R-trz = 4 位置換-1,2,4-トリアゾール) である。



これらの錯体では鉄(II)イオンは八面体配位子場で $3-d^6$ の電子配置を取っており (下図参照)、SC が起こる条件を満たしている。 $d-d$ 遷移はどちらのスピン状態でも起こり、それぞれ特定の波長で弱い吸収を示す (スピン許容で対称禁制な遷移だから)。例えば $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_m$ (Htrz = 1H-1,2,4-triazole) は 345 K より低温では LS 状態であり、510 nm に特定の吸収を持つ。一方 345 K より高温では、赤外領域に吸収を持つ HS 状態となる。このような変化の過程は温度に対して非常に敏感に応答し、また再現性が高い。



試薬

化学式	名称	状態	GHS 危険有害性情報
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	過塩素酸鉄(II)水和物	固体	H272, H315, H319, H335
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	テトラフルオロホウ酸鉄(II) 六水和物	固体	H302, H312, H314, H318, H332
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	L-アスコルビン酸	固体	危険性なし
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$	1H-1,2,4-トリアゾール (Htrz)	固体	H302, H319
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	無水エタノール	液体	H225, H319

ガラス器具・装置

- ・ はかり 1 個
- ・ 攪拌子、ヒーター付きマグネチックスターラー 1 式
- ・ アスピレーター 1 台

- ・ブフナー漏斗 1 個
- ・吸引瓶 1 個
- ・オーブン 1 個
- ・ビーカー(50 mL) 1 個
- ・ピペット(1000 μ L) 1 個
- ・ピペット(2 mL) 1 個
- ・ガラス棒 1 本
- ・試験管(5 mL) 2 個
- ・温度計付きウォーターバス 1 個

その他の器具

- ・ろ紙
- ・薬包紙

実験手順

I. $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_m$ の合成

1. 50 mL ビーカーに 0.88 g の $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 0.54 g の 1H-1,2,4-トリアゾールを加える。
2. Fe^{2+} の酸化防止剤として 0.05 g のアスコルビン酸を加える。
3. 25 mL の無水エタノールを加え、室温で 15 分かき混ぜる。
4. 吸引ろ過により固体を回収し、無水エタノール 2 mL で 2 回洗浄する。
5. 生成物を 50 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで 15 分間乾燥させる。

II. $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_m$ の合成

6. 50 mL ビーカーに 0.89 g の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と 0.54 g の 1H-1,2,4-トリアゾールを加える。
7. Fe^{2+} の酸化防止剤として 0.05 g のアスコルビン酸を加える。
8. 25 mL の無水エタノールを加え、室温で 15 分かき混ぜる。
9. 吸引ろ過により固体を回収し、無水エタノール 2 mL で 2 回洗浄する。
10. 生成物を 50 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで 15 分間乾燥させる。

III. 二つの錯体のスピン変換特性の確認

11. 二本の試験管にそれぞれ $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_m$ と $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_m$ の粉末を少量取る。
12. ウォーターバスで試験管を熱する。様子を観察し、試験管内の生成物の色が変化したときの温度を記録する。
13. 試験管をウォーターバスから取り出し、室温まで冷やす。様子を観察し、試験管内の生成物の色が変化したときの温度を記録する。

結果

錯体	収量(g)	室温における 錯体の色	室温における Fe^{2+} のスピン 状態	SC 温度
$\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_m$				
$\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_m$				

問題

1. 手順 I での化学反応式を書き、収率 (%) を計算せよ。
2. 手順 II での化学反応式を書き、収率 (%) を計算せよ。
3. 実験の結果から、室温での錯体 $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_m$ と $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_m$ の磁気モーメント (μ) を計算すると、 μ_B (ボーア磁子) 単位でそれぞれどのような値となるか。その組み合わせとして適切なものを、次の (a) ~ (d) から選べ。

(a) 0 と 0 (b) 0 と 4.90 (c) 3.87 と 3.87 (d) 4.90 と 4.90