

研究紹介 4

混合原子価錯体 $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$ ($m=3, 4$) における電荷移動相転移と磁気相転移

昨年 $m=3$ の錯体について Fig. 1 のような電子移動が一次相転移として起こることを報告しました。現在までに $m=1 \sim 6$ の錯体が合成されており、 $m=3, 4$ の場合のみ電子移動が起きることもわかっています。今回は新たに熱容量測定を行った $m=4$ の錯体と、 $m=3$ の錯体について磁気相転移を含めた結果を報告します。まず、Fig. 1 に示した電荷移動現象について昨年に引き続き説明します。最近 $n=3$ の単結晶構造解析によって、この錯体の構造が、 FeS_6 サイトと FeO_6 サイトが交互に並ぶ 2 次元蜂の巣格子であることが確認されました。 ^{57}Fe メスbauer 分光法によると、室温では FeS_6 のサイトが $Fe(III)$ 低スピン状態、 FeO_6 サイトが $Fe(II)$ 高スピン状態ですが、温度を下げると $Fe(II)$ から電子が 1 個 $Fe(III)$ に移動し、 FeS_6 サイトが $Fe(II)$ 低スピン状態、 FeO_6 サイトが $Fe(III)$ 高スピン状態になります。電荷移動により系全体のスピン量子数が変化しているので、スピントロソオーバーの 1 種のように見えますが、各サイトのスピン状態変化は、酸化数の違いによって生ずるので、スピントロソオーバーとは本質的に異なる現象です。

Fig. 2 に両錯体のモル熱容量測定結果を併せて示しました。熱容量を比較して大きく違う点は、 $m=3$ にみられた 250 K 付近のコブ状の熱異常が $m=4$ では見られなくなったことで

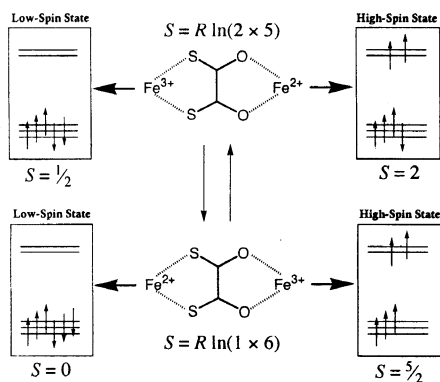


Fig. 1. Schematic representation of the electron transfer phenomenon in $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$ ($m=3, 4$).

す。この異常は n -プロピルアンモニウムイオンのコンフォメーション変化に起因するものと考えられるので、アルキル基の炭素数を増やしたことにより、室温以下でコンフォメーション変化が起きなくなったためと考えられます。 $m=4$ の電荷移動相転移点は 141.1 K であり、 $m=3$ の 122.4 K よりやや高く、熱異常ピークが低温側に裾を引いている点が異なります。この熱異常は一見高次相転移的に見えますが、過冷却現象が確認されたので、 $m=4$ の電荷移動相転移も一次であることがわかりました。この熱異常ピークに基づく転移エントロピー変化は $\Delta S = 6.45 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、 $m=3$ のエントロピー変化 $\Delta S = 9.20 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ よりもさらに小さな値となりました。スピン多重度の変化に基づくエントロピー変化は $R \ln(10/6) = 4.26 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であるため、 $m=4$ の場合フォノン系からの寄与は $2.19 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ に過ぎません。ジチオシュウ酸の場合鉄周りの配位環境はねじれた三角プリズム型なので、軌道縮重は十分解けているものと考えられます。フォノン系からのエントロピーの寄与については昨年の本レポート (No. 22) の研究紹介 6 を参照してください。

Fig. 3 には磁気転移温度付近の熱容量を示しました。異常がわかりやすいように両対数プロット

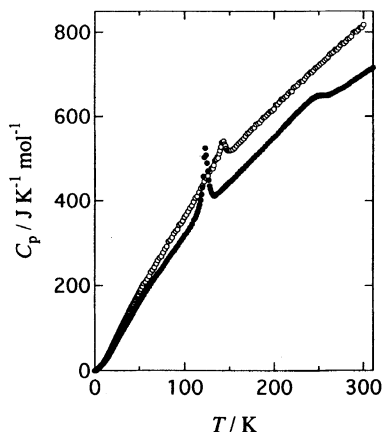


Fig. 2. Molar heat capacity of $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$, (●) $m=3$, (○) $m=4$.

ロットにしてあります。Fig. 4には磁気熱容量 ΔC_p を示します。ZFCM（ゼロ磁場で試料を冷却した後、磁場をかけて測定した磁化）によると両者の挙動は少し異なり、 $m=3$ では6 Kに一つのピークが見られましたが、 $m=4$ では6 Kと11 Kに二つのピークが見えていました。しかし、熱容量測定ではいずれも6~7 Kにあまり鋭くない熱異常ピークが観測されました。このような鋭くない熱異常ピークは低次元磁性体によく見られるものであり、2次元構造であることと対応しています。この強磁性に關与するのは2次元蜂の巣格子中で一つおきに並ぶ鉄3価 ($S=5/2$)の金属イオンだけですが、その直線距離は10 Åを越えているため、磁気相互作用についても興味を持たれます。暫定的に求めた磁気相転移エントロピーはそれぞれ $\Delta S = 10.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($m=3$)と $\Delta S = 12.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($m=4$)となりました。いずれも低温相のspin多重度から予測される値 $R \ln 6 = 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ よりも小さい値ですが、これについては正常熱容量の見積もりなどに検討の余地が残されています。

本研究は東京大学の小島憲道教授グループとの協同研究です。

(中本忠宏, 宮崎裕司)

発表

T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, and M. Sorai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 4716-4719 (2001); *Angew. Chem.*, **113**, 4852-4855 (2001).

中本忠宏, 宮崎裕司, 小野祐樹, 糸井充穂, 小

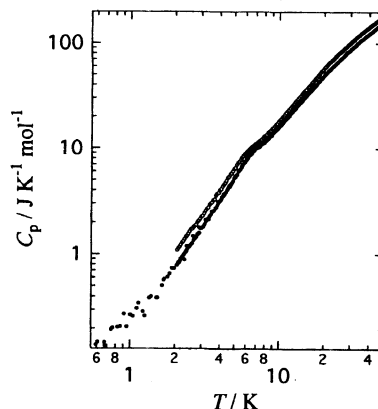


Fig. 3. Molar heat capacity of $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$, (●) $m=3$, (○) $m=4$.

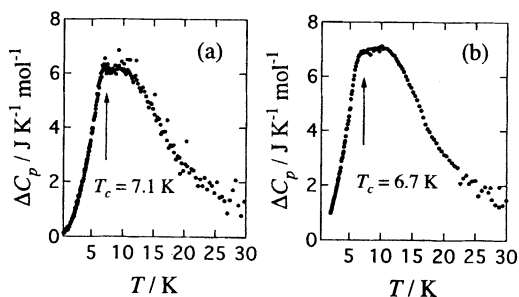


Fig. 4. Magnetic heat capacities of $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$ (a) $m=3$, (b) $m=4$.

島憲道, 徂徠道夫, 第52回錯体化学討論会(東京), 2P-B87 (2002).

宮崎裕司, 中本忠宏, 糸井充穂, 小野祐樹, 小島憲道, 徂徠道夫, 第38回熱測定討論会(金沢), 1B1150 (2002).

Phase Transitions due to Electron Transfer and Magnetic Ordering in the Mixed-Valence Complexes $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$ ($m=3, 4$)

Heat capacities of mixed-valence complexes $\{(n-C_mH_{2m+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]\}_\infty$ ($m=3, 4$) were measured to investigate the electron transfer and magnetic phase transitions. An electron transfer phase transition at 141.1 K and a magnetic phase transition at 141.1 K were observed for $m=4$. The entropy change due to the phase transition at 141.1 K was estimated to be $6.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, which is smaller than that of $m=3$. The magnetic phase transition at 7.1 K was observed for $n=3$. The entropy change due to ferromagnetic ordering was estimated to be $10.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($m=3$) and $12.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($m=4$), which are smaller than that expected for the change in spin-multiplicity $R \ln 6 = 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, probably because of some ambiguity involved in the estimation of normal heat capacity.

(by T. Nakamoto & Y. Miyazaki)