

集積型金属錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱容量と相転移

無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分子性・設計性の両方を兼ね備える金属錯体の中で、最近、いわゆる「プルシアンブルー錯体」が注目を集めています。特に、 $\text{M}_x\text{A}^{\text{II}}_y[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^+ :アルカリ金属イオン, A^{2+} :2価の遷移金属イオン, B^{3+} :3価の遷移金属イオン)で表される「混合原子価プルシアンブルー錯体」は、金属イオンの組み合わせによっては非常に大きなヒステリシスとスピニ状態の変化を伴う電荷移動相転移や、光を照射することによって金属間電子移動が起こり、スピニ状態が変化する、いわゆる「磁気光効果」を示すものが合成されており、新しい磁気メモリーの候補として盛んに研究が行われています。

今回の集積型金属錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tp = hydrotris(pyrazolyl)borate, bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane)は、通常の混合原子価プルシアンブルー錯体とは基本構造が異なる錯体です。Fig. 1 に結晶構造を示します。高温(240 K)の結晶は高スピニ Fe^{II} イオンと低スピニ Fe^{III} イオンから成りますが、低温(123 K)の結晶は、青字で示した一部の鉄イオンが、電子移動により赤字で示した高スピニ Fe^{III} イオンと低スピニ Fe^{II} イオンに変化しています。磁化率測定を行ったところ、200 – 250 Kあたりでなだらかな磁化率の減少が見られました。私たちはこの錯体の磁気的挙動を詳細に調べるため、断熱法による熱容量測定を行いました。

Fig. 2 は熱容量の測定結果です。磁化率測定で見られたなだらかな磁気異常とほぼ同じ、237.4 Kを中心とする幅広い温度領域に相転移と思われるブロードな熱異常が観測されました。さらに、磁化率測定では観測されなかった相転移による小さな熱容量ピークが 142.2 K に見出されました。この相転移は過冷却現象を示しましたので、一次相転移であることがわかります。また、この温度領域で磁化率に何も変化が見られなかったので、この相転移は構造相転移であると言えます。

Fig. 2 中の赤線のように正常熱容量を決め、各相転移の転移エンタルピー・エントロピーの値を見積もったところ、低温側の相転移は $\Delta_{\text{trsI}}H = 590.4(52) \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trsI}}S = 4.288(38) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 高温側の相転移は $\Delta_{\text{trsh}}H = 4.510 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{trsh}}S = 19.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。低温側の相転移の転移エントロピーの値は $R\ln 2 (= 5.763 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ よりも若干小さい値なので、秩序-無秩序型ではない構造相転移だと思われます。一方、高温側の相転移の転移エントロピーの値は、高スピニ Fe^{III} イオン ($S = 5/2$) と低スピニ Fe^{II} イオン ($S = 0$) が、電子移動により、高スピニ Fe^{II} イオン ($S = 2$) と低スピニ Fe^{III} イオン ($S = 1/2$) に変化するときのスピニエントロピー変化 $R\ln(10/6) (= 4.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ よりもはるかに大きな値です。この原因として考えられるのは、一つは、鉄イオン間の電子移動による配位結合の変化等によるエントロピー変化です。もう一つは、 Oh 対称の高スピニ Fe^{II} イオンおよび低スピニ Fe^{III} イオンに見られる軌道角運動量によるエントロピーの寄与です。このエントロピー変化は $R\ln(3 \times 3) = R\ln 9 (= 18.27 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ なので、スピニエントロピーの寄与を含めると、全体では $R\ln(10/6) + R\ln 9 = R\ln 15 (= 22.52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となり、若干大きいものの、実測の値に近いです。しかし実際には、鉄イオンは完全な Oh 対称ではないと思われる所以、軌道角運動量によるエントロピー変化は $R\ln 9$ よりもかなり小さいはずです。よって、高温側の相転移のエントロピーの原因は前者の可能性が高いのではないかと考えています。

Fig. 3 は高温側の相転移の過剰熱容量です。この相転移の協同性について調べるため、ドメインモデル (*J. Phys. Chem. Solids* 35, 555 (1974)) を用いて解析したところ、協同性の目安であるドメイン当たりの分子数として $n = 7.5$ の値が得られました。すなわち、あまり強くない協同性を示す相転

移であることがわかりました。

類似錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ では、無水結晶にすると磁気的挙動が変化することが報告されていますので (*Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8645 (2010)), 今後、無水結晶による熱容量測定を行いたいと思います。なお、今回の研究は九州大学の佐藤治教授との共同研究です。

(東 信晃, 宮崎裕司)

発表

K. Zhang, S. Kang, Z. Yao, K. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Einaga, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Kanegawa, and O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 6047 (2015).

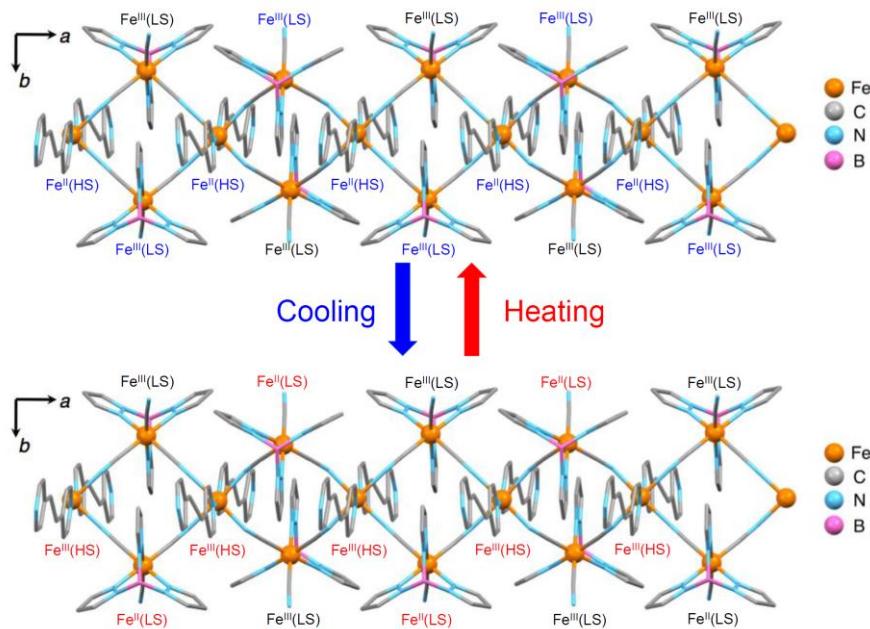


Fig. 1. Crystal structures of high-temperature (up) and low-temperature (down) phases of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

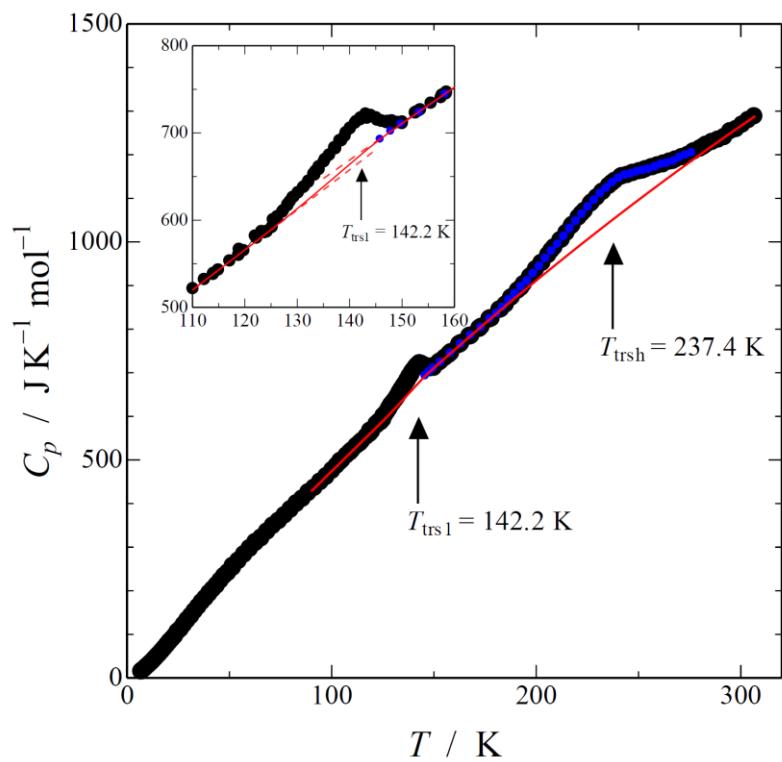


Fig. 2. Heat capacities of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by adiabatic calorimetry. Inset shows the heat capacities in the vicinity of the low-temperature phase transition.

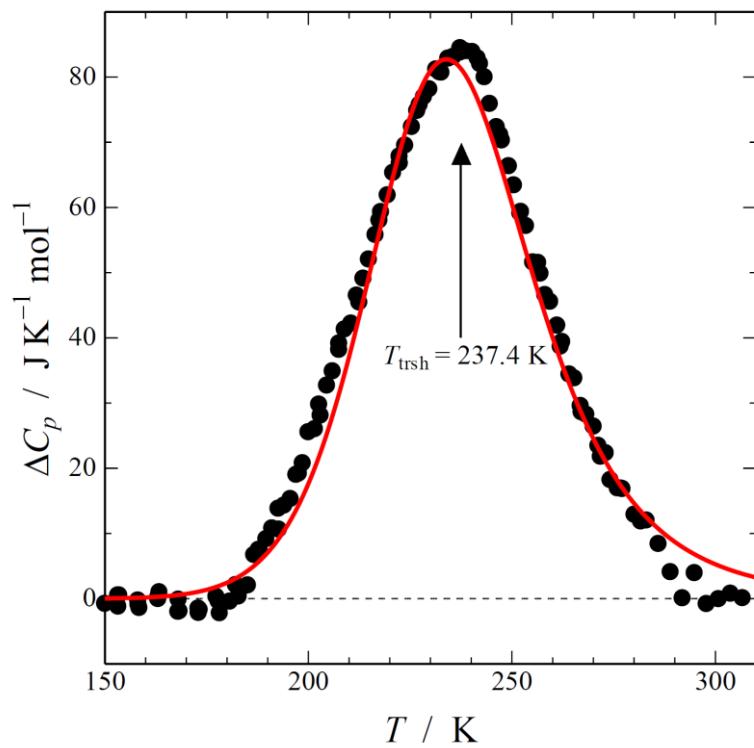


Fig. 3. Excess heat capacity for high-temperature phase transition of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpe}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Red curve is a theoretical heat capacity curve obtained by the domain model ($n = 7.5$).