

2 次集積型金属元錯体

 $K[Mn(3\text{-MeOsalen})]_2[Fe(CN)_6]$ の磁気熱容量

無機化合物と有機化合物の中間に位置する金属錯体は、中心金属イオンに有機配位子を配位結合させることによって作られる化合物です。金属錯体では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や設計性が相乗的に組み合わせられるため、無機化合物や有機化合物が単独では実現できないような空間構造や電子構造が生み出される可能性があります。最近話題になっている「集積型金属錯体」は金属錯体をさらに特異的な、あるいは高次の集合形態をもつように集積させて作られる新しい化合物で、多様・多彩な空間構造・電子構造の発現が期待されています。

最近、熊本大学の松本尚英教授らが配位受容性である Mn-salen 誘導体錯体と配位供与性である $Fe(CN)_6$ 錯体とを組み合わせることにより、新しい集積型金属錯体を合成されました。私たちの研究グループは松本先生との共同研究で、低次元構造をもつ一連の集積型金属錯体の低温熱容量測定を行い、錯体の磁気的性質を調べています。前のレポートでは 2 次元錯体 $[NEt_4][Mn(salen)]_2[Fe(CN)_6]$ の磁気的性質について紹介しました。本レポートでは同じ 2 次元構造をもつ $K[Mn(3\text{-MeOsalen})]_2[Fe(CN)_6]$ 錯体の磁気的性質について紹介します。

$K[Mn(3\text{-MeOsalen})]_2[Fe(CN)_6]$ 錯体は Fig. 1 に示されている salen 誘導体 3-MeOsalen の Mn 錯体と $Fe(CN)_6$ 錯体から成る集積型金属錯体です。X 線結晶構造解析から、この錯体は salen 錯体と同様、2 次元シート構造をとっています。また磁気測定から、面内では salen 錯体とは異なり、Mn-Fe 間に強磁性的相互作用が働いており、9.2 K で反強磁性相転移を起こして転移温度以下でメタ磁性体になることがわかっています。

私たちは本錯体の熱容量測定を行い、熱力学的立場から錯体の磁気的性質を調べました。熱容量測定には温度範囲により、2 種類の断熱型熱量計を使用しました。0.5~20 K の温度範囲では $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計

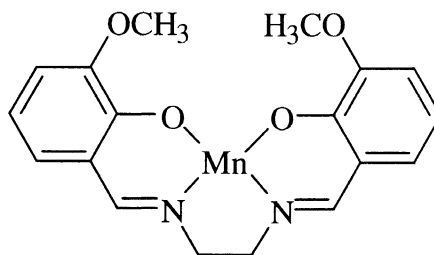


Fig. 1. Structure of $[Mn(3\text{-MeOsalen})]^+$ complex.

(測定試料量約 1.4 g) を、6~300 K の温度範囲では微少試料用断熱型熱量計（測定試料量約 0.8 g）を用いました。

3-MeOsalen 錯体のモル熱容量の測定結果は Fig. 2 のようになりました。8.50 K に反強磁性相転移による熱容量ピークが観測されました。転移温度は磁気測定から見積もられた値よりも少し低くなっていますが、良い一致を示していると言えるでしょう。また 1 K 以下に小さな熱異常が見られます。このような熱異常は salen 錯体でも見られました。おそらく格子欠陥や結晶の不完全性によるものでしょう。

3-MeOsalen 錯体の磁気熱容量を得るために、格子熱容量を Fig. 2 中の実線で示すように決定し、全体の熱容量から差し引くことによって磁気熱容量を求めました。Fig. 3 に磁気熱容量を示します。磁気相転移温度の高温側に 2 次元磁性体に特有な短距離秩序による熱容量の裾が明瞭に現れています。この磁気熱容量から磁気相転移によって獲得されるエンタルピー・エントロピー変化を計算したところ、それぞれ $\Delta H = 383 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 32.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。転移エントロピーの値は高スピン状態の Mn(III) (スピン量子数 $S = 2$) 2 mol と低スピン状態の Fe(III) ($S = 1/2$) 1 mol のスピン系で予想される値 $R \ln 50$ ($= 32.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と良く一致しています。

Fig. 3 中の実線で示したように、転移温度以

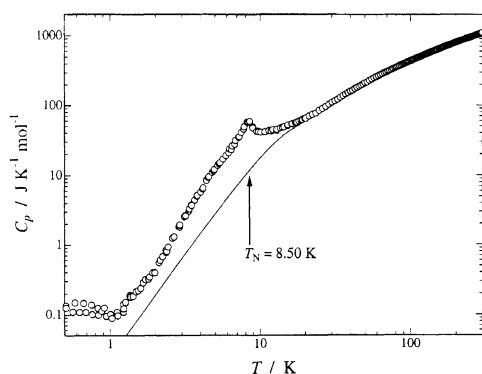


Fig. 2. Molar heat capacities of $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$ complex. Solid curve indicates the estimated lattice heat capacity. The heat capacity peak at $T_N = 8.50\text{ K}$ is due to antiferromagnetic phase transition. The small thermal anomaly below 1 K is probably attributed to the defects and imperfections in the crystal lattice.

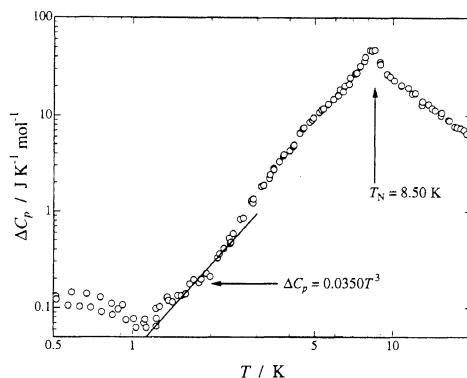


Fig. 3. Magnetic heat capacities of $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$ complex. Solid line shows the heat capacity derived from the spin wave theory for three-dimensional antiferromagnets. The heat capacity tail arising from the short-range order characteristic of two-dimensional magnets is found above the transition temperature.

下の磁気熱容量は温度の3乗に比例していることがわかります。スピン波理論による解釈では、転移温度以下では3次元反強磁性体であることを意味しています。このことは磁気測定の結果と矛盾しません。

以上のように、Mnの配位子であるsalenに置換基をつけることにより、磁気的性質の変化が顕著に表れることは、この系列の集積型金属錯体が多様性に富んでいることを如実に示しています。

(宮崎裕司)

発表

Y. Miyazaki, Q. Wang, Q. Yu,
T. Matsumoto, N. Matsumoto, and
M. Sorai, CATS-99 (Tsukuba, Japan),
1A1600 (1999).

宮崎裕司, 王 琦, 龔 慶森, 松本徹也, 松本
尚英, 俎徠道夫, 分子構造総合討論会 (大阪),
3pA05 (1999).

Magnetic Heat Capacity of the Two-Dimensional Metal-Assembled Complex $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$

Heat capacities of two-dimensional metal-assembled complex $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$ were measured from 0.5 to 300 K by adiabatic calorimetry. An antiferromagnetic phase transition was observed at $T_N = 8.50\text{ K}$, above which a heat capacity tail arising from the short-range order characteristic of two-dimensional magnets was found. The enthalpy and entropy gains due to the magnetic phase transition were determined to be $\Delta H = 383\text{ J mol}^{-1}$ and $\Delta S = 32.1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, respectively. The value of the entropy gain agrees well with $R\ln 50 (= 32.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$, which is expected for the spin system composed of 2 mol of Mn(III) in the high spin state and 1 mol of Fe(III) in the low spin state.
(by. Y. Miyazaki)