

混合原子価鉄錯体 $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$ における電荷移動相転移

近年、集積型金属錯体を用いた複合的な機能を持つ物質の開発が盛んですが、ごく最近非常に興味深い新規混合原子価鉄錯体が東大の小島憲道先生のグループによって開発されました。それは Fig. 1 に示した非対称な配位子ジチオシュウ酸 ($\text{dto} : \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2-}$) を有する表題の錯体です。この錯体が示す大変興味深い「電荷移動を伴うスピン状態の変化」を Fig. 2 に示しました。本錯体の構造は、 FeS_6 のサイトと FeO_6 のサイトが交互に並ぶ 2 次元蜂の巣格子を形成することが判明しています。 ^{57}Fe メスバウアー分光法により、室温では FeS_6 のサイトが Fe(III) 低スピン状態、 FeO_6 のサイトが Fe(II) 高スピン状態ですが、温度を下げると 120 K 付近で 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)

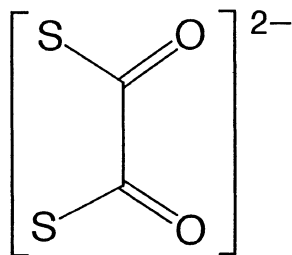


Fig. 1. Structure of $\text{CO}_2\text{S}_2^{2-}$ ion,

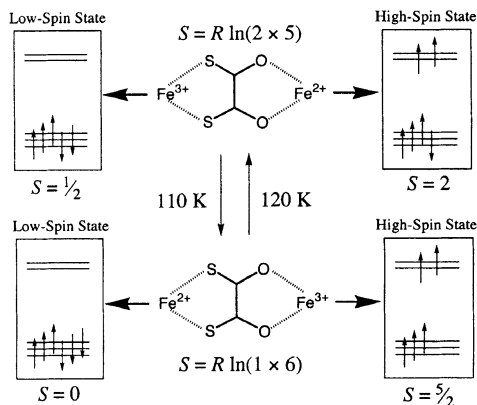


Fig. 2. Schematic representation of the electron transfer phenomenon in $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$.

高スピン状態になることが明かとなっています。さらに興味深いことに、この物質が 6 K 以下で強磁性を示す磁性体でもあることがわかっていますが、今回は電荷移動相転移についてのみ紹介したいと思います。

Fig. 3 にモル熱容量を示しましたが、122.4 K に比較的鋭いピークと、253.5 K に幅広い熱異常が観測されました。253.5 K の幅広い異常は、類似のシュウ酸錯体にも同様の異常がみられることから、 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ます。一方、122.4 K のピークは明らかに電荷移動相転移に基づくものです。通常は正常熱容量（ベースライン）を見積もり、過剰熱容量を求めて解析を行うわけですが、本系のような場合、高温側の幅広い熱異常が邪魔になってベースラインの見積もりが困難です。幸いピーク部分を全てカバーする過冷却熱容量が得られたので、Fig. 4 の実線のようにフィットし、それを正常熱容量とみなして、暫定的に過剰熱容量を求めることにしました。すると、この熱異常に基づくエンタルピー変化とエントロピー変化は、 $\Delta H = 1.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $\Delta S = 9.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。

この相転移は系全体のスピン量子数が変化し

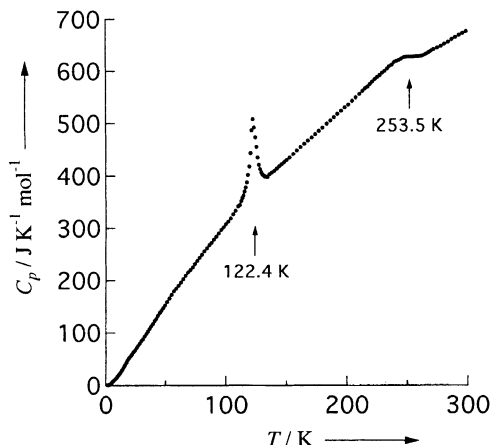


Fig. 3. Molar heat capacity of $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$.

ていますから、スピントロクロスの1種のように見えます。すると、見積もられるスピン多重度の変化に基づくエントロピー変化は $R\ln(10/6) = 4.26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となるはずであり、残り $4.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ はフォノン系および、場合によっては軌道縮重の変化からの寄与ということになります。しかし、通常のスピントロクロスオーバー現象は、非常に大きなフォノン系からのエントロピー変化を伴うのが普通です。この系でのフォノン系からの寄与が小さいのはなぜでしょうか？それには、通常のスピントロクロスオーバー現象は一つの金属サイト上で起こりますが、この系が示すスピン状態の変化は、電子移動によって2種類の鉄サイト上でのスピン多重度の和が変化することと関係があります。

Fig. 2を見ると、相転移が起こっても FeS_6 サイトは低スピンのまま、 FeO_6 のサイトは高スピン状態のままなので、「スピン状態」の変化は起こっていません。しかし、両サイトとも酸化状態の変化を伴っています。通常酸化状態が変化しても、金属-配位元素間の距離が変化するため、場合によってはスピントロクロスオーバー現象程度のフォノン系のエントロピー変化が起こります。しかし、金属原子間で電子移動を起こした場合、必ず還元されるサイトと酸化されるサイトがあり、系全体の電荷が変化することはありません。もし2つの金属サイトが同じ環境を持っている場合、結合距離の変化は相殺されてしまい、フォノン系全体のエントロピーは変化しません。ただし、本系では二つのサイトの環境が同じではないことから、各サイト上で生じる振動のエントロピー変化が相殺されずに少し残っているというわけです。 FeS_6 サイトと FeO_6 サイトそれぞれの寄与がどれくらいあ

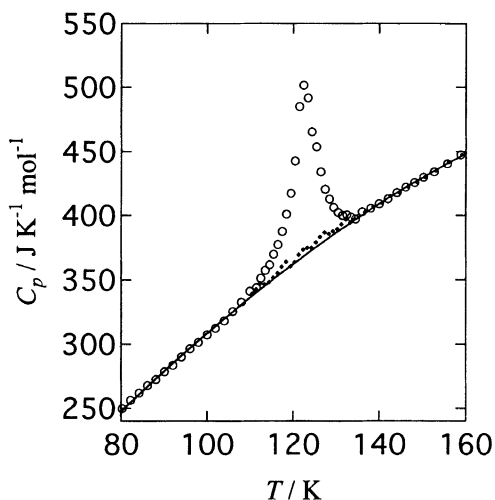


Fig. 4. Molar heat capacities of $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$ in the vicinity of the phase transition at 122.4 K.

るかを見積もるには、結合距離の変化以外に配位原子の重量も考慮する必要があるため複雑ですが、温度可変赤外分光測定などにより明らかにしたいと考えています。

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, 徂徠道夫)

発表

中本忠宏, 榊原 武, 宮崎裕司, 小野祐樹, 糸井充穂, 小島憲道, 徂徠道夫, 日本化学会第 79 春季年会 (神戸), 2D539 (2001).

T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, and M. Sorai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, in press (2001).

Phase Transition due to Electron Transfer in the Mixed-Valence Complex $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$

Heat capacities of a mixed-valence complex $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}_\infty$ with an asymmetric ligand dithiooxalato anion were measured, which shows a phase transition due to electron transfer and change in spin-state of the whole system. A sharp peak at 122.4 K and a broad heat capacity anomaly centered at 253.5 K were observed. The entropy change due to the phase transition at 122.4 K was estimated to be $9.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, which is larger than the contribution expected from the change in the spin-manifold $R\ln(10/6)$. The contribution from the change in the phonon system is considerably small because the present phenomenon is essentially different from a normal spin crossover phenomenon.

(by T. Nakamoto & M. Sorai)