

一次元ロジウム(I)－セミキノナト錯体 [Rh(3,6-DBSQ-4,5-PDO)(CO)₂]_n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は、いろいろな機能を生み出す可能性を秘めているため、昔から盛んに合成・研究されています。近年、このような機能性金属錯体の開発の一環として、セミキノナト配位子を用いた一次元ロジウム(I)－セミキノナト錯体が合成されました。この錯体は、Rh(I)が非磁性で、配位子が $S = 1/2$ のラジカル配位子となって磁性を担っており、セミキノナト配位子にいろいろな置換基を導入することによって多様な相挙動を示す可能性があります。これまでに、[Rh(3,6-DBSQ-4,5-(MeO)₂)(CO)₂]_n (Rh-MeO, 本レポート No. 31 研究紹介記事 3), [Rh(3,6-DBSQ-4-NO₂)(CO)₂]_n (Rh-NO₂, 本レポート No. 34 研究紹介記事 2) について紹介しましたが、今回は[Rh(3,6-DBSQ-4,5-PDO)(CO)₂]_n (Rh-PDO, Fig. 1) について紹介したいと思います。

単結晶 X 線構造解析によると、Rh-PDO 錯体の高温相 (240 K) と低温相 (180 K) の結晶構造は同型 (単斜晶系, $P2_1/n$) で、高温相では Rh–Rh 間距離が 3.0313(6) Å と 3.0943(6) Å の交互一次元鎖であるのに対し、低温相では Rh–Rh 間距離が 3.0115(6) Å と 3.0108(6) Å の交互一次元鎖であることがわかっています。磁気測定が行われており、230 K 付近に一次相転移による直流磁化率の不連続な変化が見られ、相転移の高温側は $J/k_B = -232(2)$ K の $S = 1/2$ 一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルで、低温側は一次元鎖内の $S = 1/2$ スピンが二量化して $S = 1$ のスピンと見なされた $J/k_B = +56(4)$ K の $S = 1$ 一次元強磁性ハイゼンベルグモデルでうまく再現できました。また、10.9 K に反強磁性相転移によると思われる交流磁化率のピークと 5 K 以下に磁気緩和が観測されました。さらに、電気伝導度測定から、比較的高い電気伝導性 (室温で $7.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) を示す半導体であることがわかり、活性化エネルギーは高温相では 31 meV、低温相では 199 meV でした。

Fig. 2 に断熱法による Rh-PDO 錯体の熱容量測定結果を示します。229.1 K に一次相転移による比較的大きな熱容量ピークが観測されました。しかし、Rh-MeO 錯体とは異なり、Rh-NO₂ 錯体と同様、観測された一次相転移に過冷却現象は見られませんでした。転移エントロピー・エントロピーを求めたところ、それぞれ $1.501(17) \text{ kJ mol}^{-1}$, $6.632(79) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、比較的大きなエントロピー変化を伴うことがわかりました。結晶構造からは、配位子の一部が無秩序になっているように見えませんが、おそらく、相転移による Rh–配位子間の配位結合や配位子内の化学結合の振動数の変化によるエントロピー変化が主な原因と考えられます。

Fig. 3 は緩和法による磁場下での Rh-PDO 錯体の熱容量測定結果です。一見何も熱異常が見出されなかったのですが、Rh-MeO 錯体のときと同様、9 T の熱容量の値を差し引いてみましたが、10.9 K 付近に磁化率測定で見られた磁気相転移による熱容量ピークは特に観測されませんでした。しかし、低磁場下において磁気緩和が観測された 5 K 以下で熱容量がわずかに大きくなっていく現象が見られたので、今後、さらに低温での磁場下での熱容量測定を行う必要があるでしょう。なお、本研究は兵庫県立大学の満身稔博士と共同で行われています。

(東 信晃, 宮崎裕司)

発表

M. Mitsumi, K. Ezaki, Y. Komatsu, K. Toriumi, T. Miyatou, M. Mizuno, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, Y. Kitagawa, T. Hanashima, R. Kiyonagi, T. Ohhara, and K. Nakasuji, *Chem. Eur. J.* **21**, 9682 (2015).

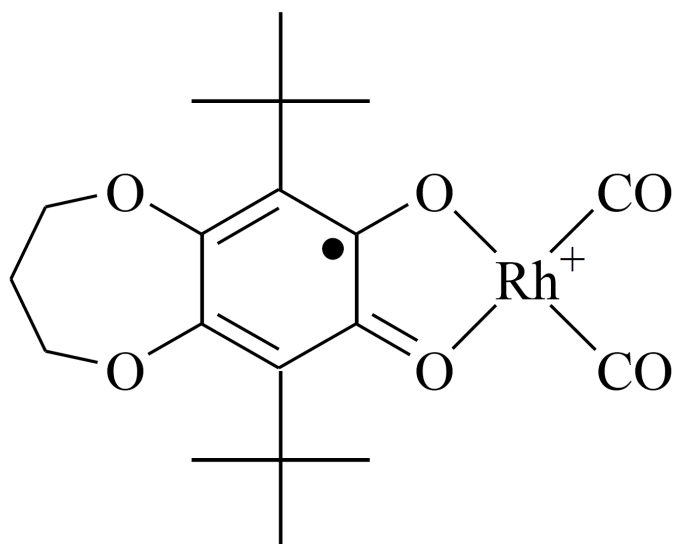


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ-4,5-PDO})(\text{CO})_2]$.

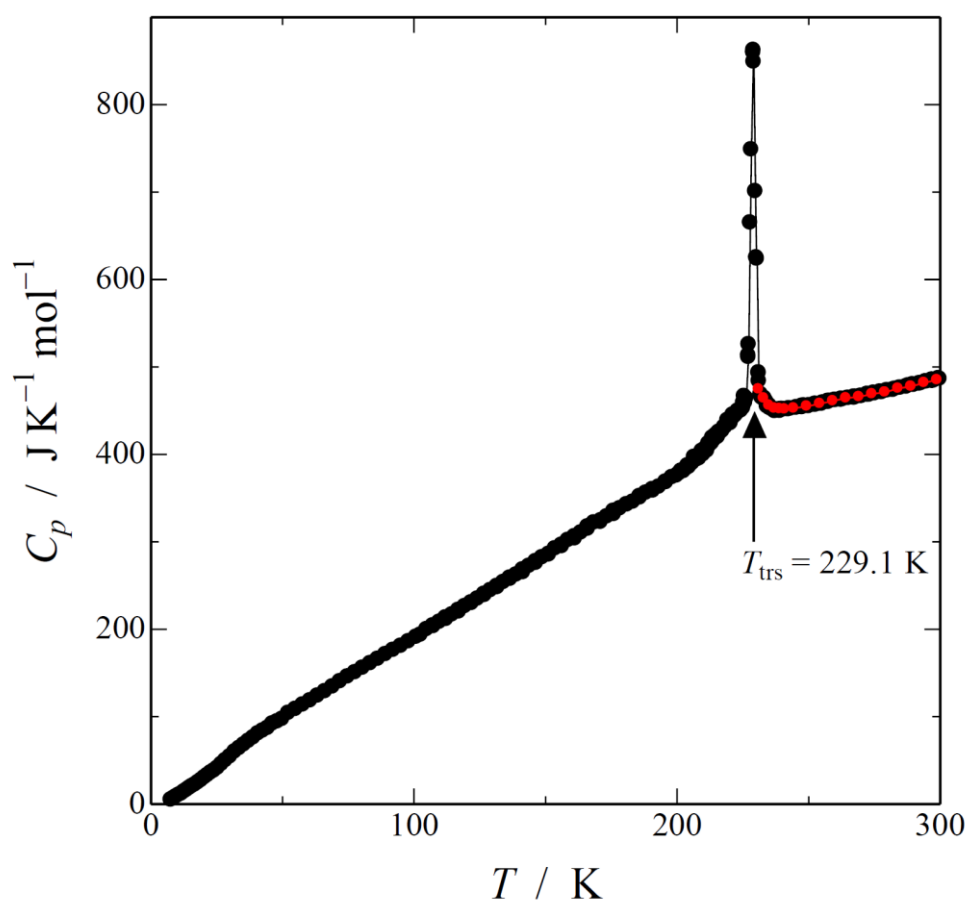


Fig. 2. Heat capacities of $[\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ-4,5-PDO})(\text{CO})_2]$ by adiabatic calorimetry.

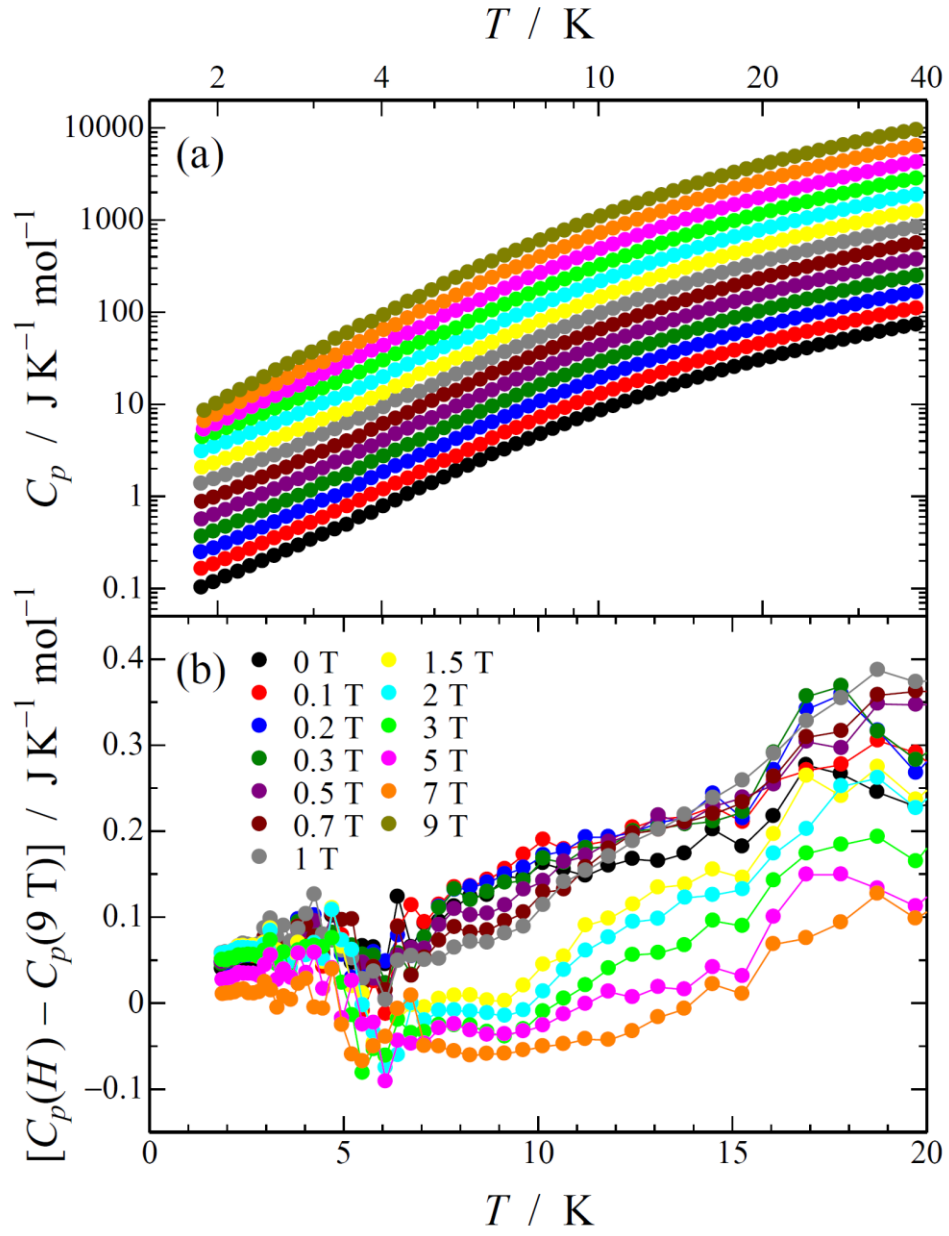


Fig. 3. (a) Heat capacities of $[\text{Rh}(\text{3,6-DBSQ-4,5-PDO})(\text{CO})_2]$ under magnetic fields by relaxation method. (b) Heat capacity differences subtracted by the heat capacity under 9 T.