

2P-036

Co-W オクタシアノ金属錯体の温度誘起相転移における熱力学的特性
(東大院理¹, NEXT-JSPS², CREST-JST³) 宮本靖人¹, 尾崎仁亮¹, 所裕子^{1,2}, 大越慎一^{1,3}

Thermodynamical analysis of the phase transition based on charge-transfer-induced spin transition in a Co-W Bimetallic Assembly

(Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo¹; NEXT-JSPS²; CREST-JST³)
Yasuto Miyamoto¹, Noriaki Ozaki¹, Hiroko Tokoro^{1,2}, Shin-ichi Ohkoshi^{1,3}

【序】当研究室ではシアノ架橋型金属錯体を用いて、温度誘起相転移や光磁性などの様々な新規機能性を見出してきた¹⁻⁴。その中で、Co-W オクタシアノ金属錯体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_2(4\text{-Mepy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (prm= ピリミジン, 4-Mepy= 4-メチルピリジン) が、電荷移動スピントランジションを示すと共にこれまでで最高の磁気相転移温度 ($T_C=48\text{ K}$) および保磁力 ($H_C=27000\text{ Oe}$) を示す優れた光磁性体であることを報告している⁴。本研究では、この錯体の温度誘起の電荷移動スピントランジションに着目し、示差走査熱量測定を行い熱力学的な考察を行ったので報告する。

【実験】錯体 **1** は $\text{Cs}^+[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4-メチルピリジン、ピリミジンの混合水溶液を滴下することで、赤褐色粉末として得られた。結晶構造は粉末 X 線回折装置 (XRD)、磁気特性は超伝導量子干渉素子計 (SQUID)、電子状態はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて調べ、熱量測定には示差走査熱量計 (DSC) を用いた。

【結果と考察】図 1 に錯体 **1** の結晶構造を示す。**1** の結晶構造は三斜晶系(空間群 $P\bar{1}$) であり、格子定数は $a=7.603(4)\text{ \AA}$, $b=14.991(6)\text{ \AA}$, $c=20.875(4)\text{ \AA}$, $\alpha=91.374(4)^\circ$, $\beta=98.32(6)^\circ$, $\gamma=90.65(2)^\circ$ であった。Co と W がシアノ基によって架橋されて二次元層を形成し、これらの層は層間に存在する Co により架橋され、擬二次元的な三次元ネットワーク構造が形成されていた。また、Co と W の配位構造はそれぞれ 6 配位擬八面体 (D_{4h}) とドデカヘドロン (D_{2d}) であった。

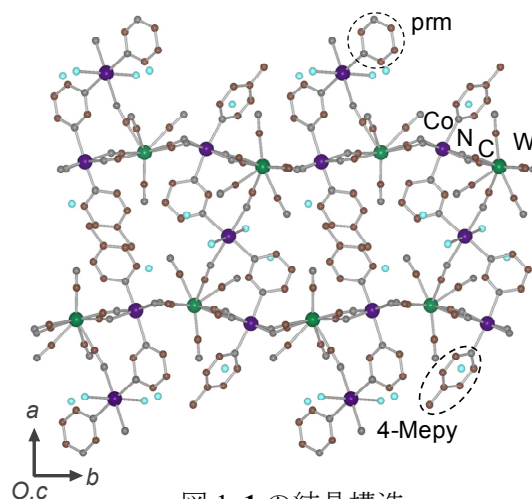


図 1. **1** の結晶構造。

図 2a に **1** の磁化率 (χ_M) の温度依存性を示す。高温相の 300 K における $\chi_M T$ 値は $9.23\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ であったが、冷却すると 172 K で $\chi_M T$ 値の急激な減少が見られ、100 K での $\chi_M T$ 値は $3.27\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ (低温相) であった。一方、昇温過程では 241 K で $\chi_M T$ 値は急激に増加し、元の値にまで戻るといふ振る舞いが観測された。IR スペクトルの温度依存性を調べると、300 K では $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-W}^{\text{V}}$ に帰属されるピークが 2172 cm^{-1} に観測

されたが、冷却すると $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-W}^{\text{IV}}$ に帰属されるピークが 2150 cm^{-1} に現れた。これらの結果から、高温相の電子状態は $[\text{Co}^{\text{II}}_{hs}(S=3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(S=1/2)]$ であるが、温度を下げると $\text{Co}^{\text{II}}_{hs}$ から W^{V} へ電荷が移動するとともに $\text{Co}^{\text{III}}_{hs} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{ls}$ のスピン転移が生じ、低温相は $[\text{Co}^{\text{III}}_{ls}(S=0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S=0)]$ になると考えられる。また、分子磁場理論に基づき高温相から低温相への転移量を見積もると 88% であり、高温相と低温相の電荷状態はそれぞれ $(\text{Co}^{\text{II}}_{hs})_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_2(4\text{-Mepy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{Co}^{\text{II}}_{hs})_{1.24}(\text{Co}^{\text{III}}_{ls})_{1.76}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{1.76}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{0.24}(\text{prm})_2(4\text{-Mepy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

次に、今回観測された電荷移動スピン転移に関して DSC 測定を行った。試料を 165 K まで冷却して低温相にした後、 5 K min^{-1} の昇温過程にて DSC 曲線を測定した。その結果、図 2b に示すように 240 K 付近で鋭い吸熱ピークが観測された。この吸熱ピーク温度と、磁化率で観測された高温相 \rightarrow 低温相の相転移温度はよく一致していた。そこで、DSC 測定結果を用いて電荷移動スピン転移における転移エンタルピー (ΔH) を見積もると、 27 kJ mol^{-1} であった。転移エントロピー (ΔS) は $\Delta S = \Delta H/T_p$ (T_p は低温相 \rightarrow 高温相の相転移温度) より $115\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ と計算された。

1 の高温相の電子状態は $D_{4h}\text{Co}^{\text{II}}_3(^4\text{E}_g)\text{-}D_{2d}\text{W}^{\text{V}}_2(^2\text{B}_1)$ であり、多重度 W_{HT} は (軌道縮重度) \times (スピン多重度) と表わされ $W_{\text{HT}} = (2 \times 4)^3 \times (1 \times 2)^2$ となる。

従って、スピンエントロピー ($S_{\text{spin,HT}}$) は $R \ln 2048$ (R : 気体定数) と計算される。同様に考えると、低温相は $D_{4h}\text{Co}^{\text{III}}_2(^1\text{A}_{1g})\text{-}D_{2d}\text{W}^{\text{IV}}_2(^1\text{A}_1)\text{-}D_{4h}\text{Co}^{\text{II}}(^4\text{E}_g)$ であるから $W_{\text{LT}} = (1 \times 1)^2 \times (1 \times 1)^2 \times (2 \times 4)^1$ となり、 $S_{\text{spin,LT}}$ は $R \ln 8$ と計算できる。以上より、スピンエントロピー変化の計算値 ($\Delta S_{\text{spin}} = R \ln 2048/8$) は $46.1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ と見積もられる。この値は、DSC 測定の結果から実験的に求められた ΔS 値の約 40% である。従って、本電荷移動スピン転移の ΔS における ΔS_{spin} の寄与は約 40% であり、残りの 60% はフォノンモードによるエントロピー変化 (ΔS_{phonon}) の寄与によるものと考えられる。

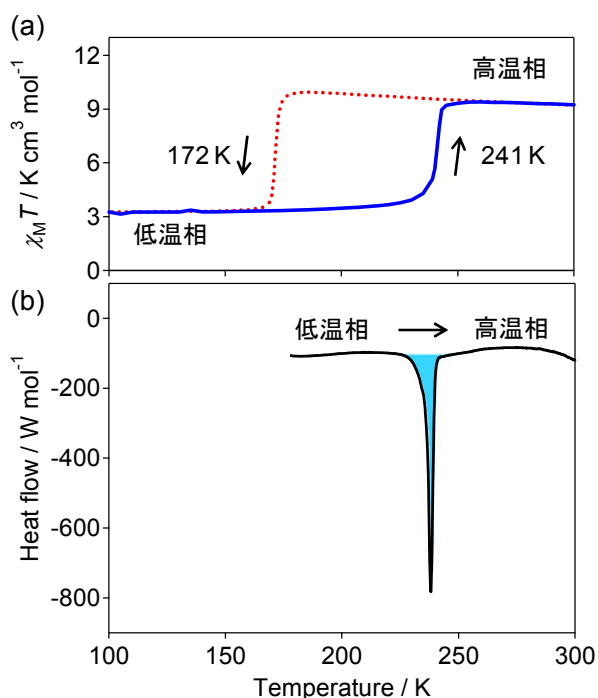


図 2. (a) 1 の磁化率の温度依存性. 赤破線、青実線はそれぞれ降温過程、昇温過程を示す. (b) 昇温過程の DSC 曲線. 青の部分はピークを示す.

[1] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, in press (10.1021/ar300068k).

[2] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 3, 564 (2011).

[3] S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.*, 20, 3048 (2008).
<Highlighted at the cover picture>

[4] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089 (2012). <Highlighted at the back cover>