

ジチオシュウ酸架橋鉄混合原子価錯体に対する層間カチオン縮小効果

(東理大院理) ○谷合 亮祐・金友 拓哉・榎本 真哉

Cation Shrinking Effect for a Dithiooxalato Bridged Iron Mixed-valence Complex

(Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Ryosuke Taniai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

The iron mixed-valence complex $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ with a 1,2-dithiooxalato (dto) bridging ligand exhibits the characteristic spin transition with the charge transfer between Fe^{II} and Fe^{III} centers around 120 K, which is called the charge-transfer phase transition (CTPT).¹ The stacking manner of the $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ anion layer depends on the counter cations and is important to determine the appearance of CTPT.² In fact, the CTPT is suppressed with increasing of the cation size;² for example, tetra-*n*-butylammonium or tetra-*n*-pentylammonium cations. However, it is not clear whether the decreasing of alkyl chain stabilizes the CTPT or not. It is expected that $(n\text{-C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ will bring the information of appropriate cation size for the appearance of CTPT. In this study, we have synthesized a complex by using of tetraethylammonium ion as an intercalated cation, which has shorter alkyl chain than the cations which was used in previous studies. In the presentation, we will introduce the structural and physical properties of the complex which compares with those of previous studies.

Keywords : spin transition, iron mixed valence complex

架橋配位子に 1,2-ジチオシュウ酸 (dto) を用いた鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3$) では、120 K 付近で $\text{Fe}^{\text{II}}\text{—Fe}^{\text{III}}$ 間の電荷移動に伴う特異なスピン転移 (電荷移動相転移, CTPT) が生じる¹⁾。この錯体では、アニオン層が二次元ハニカム構造を示す。その積層様式は対カチオンに依存しており、CTPT 発現の有無に影響を与える²⁾。例えば $n = 4, 5$ と対カチオンサイズを増大させると CTPT は抑制されることが報告されている³⁾。しかし、これまでに $n = 3$ よりも鎖長の短い対カチオンを挿入した系は合成されていない。 $n = 3$ の系でみられた CTPT が、鎖長の短い系でも発現するのか、あるいは $n = 3$ のみに特異的であるかは明らかではない。本研究では、 $n = 2$ に相当するテトラエチルアンモニウムを使用した錯体の合成を行い、磁気測定を行った。その結果、強磁性転移が観測された。一方、磁気モーメントの温度変化において CTPT 由来の熱ヒステリシス挙動は見られなかった。今後、さらに結晶性の良い錯体を合成し、その構造と物性について説明する。

1) Kojima, N. et al. *Solid State Commun.*, **2001**, 120, 165. 2) Itoi, M. et al. *Solid State Commun.*, **2004**, 130, 415. 3) Itoi, M. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 1198.