鉄混合原子価錯体における連結異性の発現と制御のメスバウアー分光研究

小　島　憲　道*

*小島憲道　フェロー

Study of the Linkage Isomerization and its Influence on the Charge Transfer Phase Transition for Iron Mixed-Valence Complexes by Means of Mössbauer Spectroscopy

Norimichi KOJIMA*

In the case of mixed-valence systems whose spin states are situated in the spin crossover region, new types of conjugated phenomena coupled with spin and charge are expected. In the case of $(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ (dto = $C_2O_2S_2$), a charge transfer phase transition (CTPT) takes place at 122.4 K and 142.8 K for n = 3 and 4, respectively, where a thermally induced charge transfer occurs reversibly between the Fe^{II} and Fe^{III} sites. At the CTPT, an anomalous enhancement of dielectric constant with thermal hysteresis appears in the whole measuring frequency range between 1 Hz and 1 MHz, which is attributed to the valence fluctuation between the Fe^{II} and Fe^{III} sites. This anomaly tends to become divergent as the frequency is lowered to 1 Hz, which is quite similar to the dielectric relaxation in the relaxor ferroelectrics having domain structures in mixed crystals. In order to investigate the origin of relaxor like behavior, we have synthesized two kinds of ^{57}Fe site selected complexes, $(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ with $^{57}Fe^{II}O_6$ and $(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$ with $^{57}Fe^{III}S_6$, by using 96% enriched iron metal as a starting material. From the analysis of ^{57}Fe Mössbauer spectra for the ^{57}Fe site selected complexes, we have evaluated the ratio of linkage isomerization from Fe^{III}–$S_2C_2O_2$–Fe^{II} to Fe^{III}–$O_2C_2S_2$–Fe^{II} induced by the Hard and Soft Acids and Bases principle (HSAB principle) and the succeeding redox reaction between the Fe^{II} and Fe^{III} driven by spin-entropy effect occurs in the precipitation process. The domain structure between the normal coordination and the linkage isomerization would be responsible for the relaxor like behavior in the temperature region of CTPT.

1．は　じ　め　に

金属イオンの配位子場がスピンクロスオーバー領域にある混合原子価錯体では，電荷とスピンが連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており，従来のスピンオーバー錯体には見られない新現象が期待される．このような観点から，これまで非対称配位子（mto=C_2O_3S, dto=$C_2O_2S_2$, tto=C_2OS_3）を架橋とする鉄混合原子価錯体$A[Fe^{II}Fe^{III}X_3]$（A=$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N$，spiropyran；X=mto, dto, tto）を開発し，$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$（n=3, 4）では120 K～140 Kにおいてスピンと電荷の協同効果によって発現するFe^{II}-Fe^{III}間電荷移動相転移を見出し[1]，$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$（M=Mn, Fe；mto=$C_2O_3S$）では，$Fe^{III}O_3S_3$サイトで起こる低スピン（$S$=1/2）・高スピン（$S$=5/2）間の動的スピン平衡と連鎖する$Fe^{II}$-$Fe^{III}$間原子価揺動の協奏現象を見出してきた[2]．

$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$では，非対称な配位子（dto）が$Fe^{II}$と$Fe^{III}$を交互に架橋して二次元蜂の巣構造を形成し，$Fe^{III}$サイトは6個の硫黄原子に取り囲まれ低スピン状態（LS：S=1/2）をとり，Fe^{II}サイトは6個の酸素原子で取り囲まれ高スピン状態（HS：S=2）をとっている[3]．$[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$層はカチオン層$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N^+$をはさんで交互に積層しており，$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N^+$の一つのアルキル鎖はFeとdtoで形成された六角形の穴を貫いている．二次元蜂の巣構造を持つ鉄混合原子価錯体$(C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$（dto=$C_2O_2S_2$）は絶縁体であるが，例えばn=3の場合，温度を下げて行くと約120 Kで電子がFe^{II}からFe^{III}に一斉に集団移動する電荷移動相転移を起こし，さらに低温で強磁性転移を起こす[1]．この現象は，鉄イオン周りの配位子場がスピンクロスオーバー領域にあることから，Fe^{II}からFe^{III}に電子が集団移

2018年2月19日　受理
*豊田理化学研究所フェロー
東京大学名誉教授，理学博士
専門分野：分子集合体の物性化学，錯体化学，無機化学

動して系全体のギブズエネルギーを最安定化するために発現する相転移現象であり，高温相（Fe^{II}（$t_{2g}^4e_g^2$；S=2），Fe^{III}（t_{2g}^5；S=1/2））と低温相（Fe^{II}（t_{2g}^6, S=0）），Fe^{III}（$t_{2g}^3e_g^2$；S=5/2））のスピンエントロピーの差が駆動力になっている[4]．この相転移は70 Kから130 Kにかけてヒステリシスを伴う一次相転移であり，ミューオンスピン分光の解析から0.1 MHzの頻度でFe^{II}-Fe^{III}間の電荷揺らぎが起こっている[5]．また，電荷移動相転移が起こる70 K～130 Kの温度領域で誘電応答に特異な増幅が現れるが，この特異な増幅には2種類の起源がある（Fig. 1）[6]．一つはミューオンスピン分光の測定と対応しているFe^{II}-Fe^{III}間の動的電荷揺らぎであり，他方は，誘電測定の周波数を0 Hzに向って低くして行くと，誘電応答の特異な増幅が発散して行く現象であり，この傾向は強誘電体のリラクサーに類似している[7]．混晶系の強誘電体で観測されるリラクサーは混晶系のドメインが重要な原因とされている．

ここでは，$(C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$において，電荷移動相転移の領域で誘電応答の特異な増幅が周波数の低下とともに発散する原因を探るため，^{57}Feを96%に濃縮した純鉄を出発原料として用い，酸素原子が配位したFe^{II}サイト（$Fe^{II}O_6$）を^{57}Feで置換した錯体$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$および硫黄原子が配位した$Fe^{III}$サイト（$Fe^{III}S_6$）を$^{57}Fe$で置換した錯体$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$を合成し，連結異性の生じる条件を$^{57}Fe$メスバウアー分光法により解析した．この系では，架橋配位子（$C_2O_2S_2$）が非対称であり，配位原子の硫黄原子および酸素原子はそれぞれ柔らかいLewis塩基および硬いLewis塩基である．一方，Fe^{II}はFe^{III}に比べて柔らかいLewis酸である．したがって，合成温度および溶媒の条件によっては架橋配位子のdtoが180°反転して連結異性（Fe^{III}–$S_2C_2O_2$–Fe^{II} → Fe^{III}–$O_2C_2S_2$–Fe^{II}）を起こす可能性があり，これがドメイン形成とリラクサーに類似した特異な誘電応答の原因になっている可能性がある．

2．$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$および$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$の合成

Fe^{III}サイトを^{57}Feで置換した錯体$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$は下記の方針で合成した．

【$K_2(dto)$（dto＝$C_2O_2S_2$）の合成】

まず氷浴中の塩化オキザリル$(COCl)_2$にドデカンチオール$CH_3(CH_2)_{11}SH$を滴下することにより，$C_2O_2(S_2C_{12}H_{25})_2$を合成する．その後，70℃で攪拌し，未反応物質と副生成物の塩酸を完全に追い出した後，室温まで放冷した．次に$C_2O_2(S_2C_{12}H_{25})_2$に対して水硫化カリウムKHSを溶かした脱水メタノール溶液を滴下した後，50℃まで加熱し撹拌することにより白色沈殿の$K_2(dto)$が生成した．

【$KBa[^{57}Fe^{III}(dto)_3]\cdot 3H_2O$の合成】

最初に^{57}Feを硝酸に溶かし$^{57}Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$を合成した．次に$^{57}Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$を蒸留水に溶かし，そこに蒸留水に溶かした$K_2(dto)$を加えると，溶液は黒色に変化した．その溶液を濾過してFeSなどの不純物を取り除いた後，濾液に$BaBr_2$水溶液を加えると直ちに黒紫色の沈殿が析出した．十分撹拌した後，氷浴にて結晶を析出させることにより$KBa[^{57}Fe^{III}(dto)_3]\cdot 3H_2O$を得た．

【$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$の合成】

窒素気流中で2:3の水／メタノール混合溶媒に$Fe^{II}SO_4\cdot 7H_2O$，$(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4NBr$およびアスコルビン酸を溶かす．その溶液に対して，2:3の水／メタノール混合溶媒

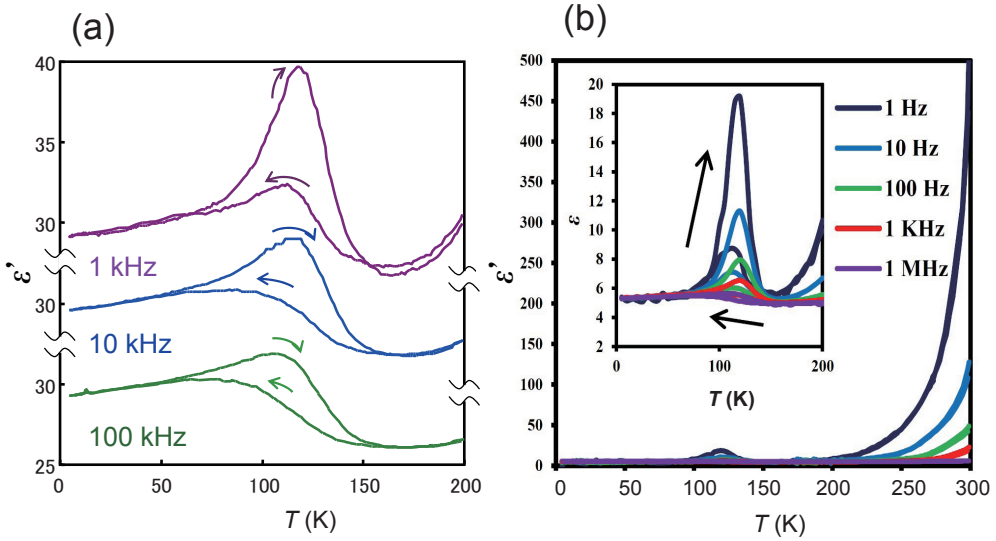

Fig. 1 **(a)** Temperature dependence of in-phase dielectric constant with the frequency between 1 kHz and 100 kHz for $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,Fe^{III}(dto)_3]$. **(b)** Temperature dependence of in-phase dielectric constant with the frequency between 1 MHz and 1 Hz for $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,Fe^{III}(dto)_3]$[6]. Inset shows the magnified view of low temperature region.

に KBa[^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]・3H$_2$O を溶かした溶液を徐々に滴下することにより，黒色沈澱が析出する．吸引濾過して得た黒色沈殿に対して，水とメタノールの混合溶液とジエチルエーテルで洗浄した後，真空乾燥して(n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]を得ることができた．

【(n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]の合成】

最初に窒素気流中で^{57}Fe を塩酸に溶かし ^{57}FeCl$_2$·4H$_2$O を合成した．次に窒素気流中で2:3の水／メタノール混合溶媒に，^{57}FeCl$_2$·4H$_2$O, (n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$NBr およびアスコルビン酸を溶かした溶液に対して，2:3の水／メタノール混合溶媒に KBa[Fe^{III}(dto)$_3$]・3H$_2$O を溶かした溶液を徐々に滴下することにより(n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]を得ることができた．

3．(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]および(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]の^{57}Feメスバウアー分光

(n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]において，非対称配位子のdtoを架橋としてFe^{II}とFe^{III}が交互に結合して二次元蜂の巣格子を形成している．dtoにおける配位原子の硫黄および酸素はそれぞれ柔らかい塩基および硬い塩基であることから，合成温度および溶媒の条件によってはdtoが反転して連結異性を部分的に起こす．この連結異性を定量的に調べるため，^{57}Feを96%に濃縮した純鉄を出発原料として用い，酸素原子が配位したFe^{II}サイトを^{57}Feで置換した錯体(n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]および硫黄原子が配位したFe^{III}サイトを^{57}Feで置換した錯体(n-C$_n$H$_{2n+1}$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]を合成し，^{57}Feメスバウアースペクトルを調べた．Fig. 2は(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]および(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]において予想される^{57}Feメスバウアースペクトルである．^{57}Fe^{III}S$_6$サイトではS=1/2の低スピン状態とそれに起因する小さな四極子分裂を伴ったスペクトル，^{57}Fe^{II}O$_6$サイトではS=2の高スピン状態とそれに起因する大きな四極子分裂を伴ったスペクトルが期待される．

Fig. 3は(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]および(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]における^{57}Feメスバウアースペクトルである．200 Kにおいて，(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]のスペクトルは^{57}Fe^{III}S$_6$（S=1/2）のスペクトルに帰属され，(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]のスペクトルは^{57}Fe^{II}O$_6$（S=2）のスペクトルに帰属される．この系の温度を200 Kから低温に下げて行くと，120 K付近でスペクトルが劇的に変化するが，120 K以下で(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[Fe^{II} ^{57}Fe^{III}(dto)$_3$]および(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]に新しく出現したスペクトルは，それぞれ^{57}Fe^{II}S$_6$ (S=0) および^{57}Fe^{III}O$_6$ (S=5/2) に帰属される．この解析により，120 K付近で起こる変化はFe^{II}からFe^{III}に電子が一斉に集団移動する電荷移動相転移に起因するものであることを実証することができた．

4．^{57}Feメスバウアー分光法による(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]における連結異性の解析

Fig. 4は溶媒をメタノール，合成温度条件を10℃および40℃に設定して合成した(n-C$_3$H$_7$)$_4$N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$]の^{57}Feメスバウアースペクトルの比較である．合成条件が10℃の場合，200 Kにおけるスペクトルは，^{57}Fe^{II}O$_6$ (S=2) に帰属される大きな四極子分裂のあるダブレット

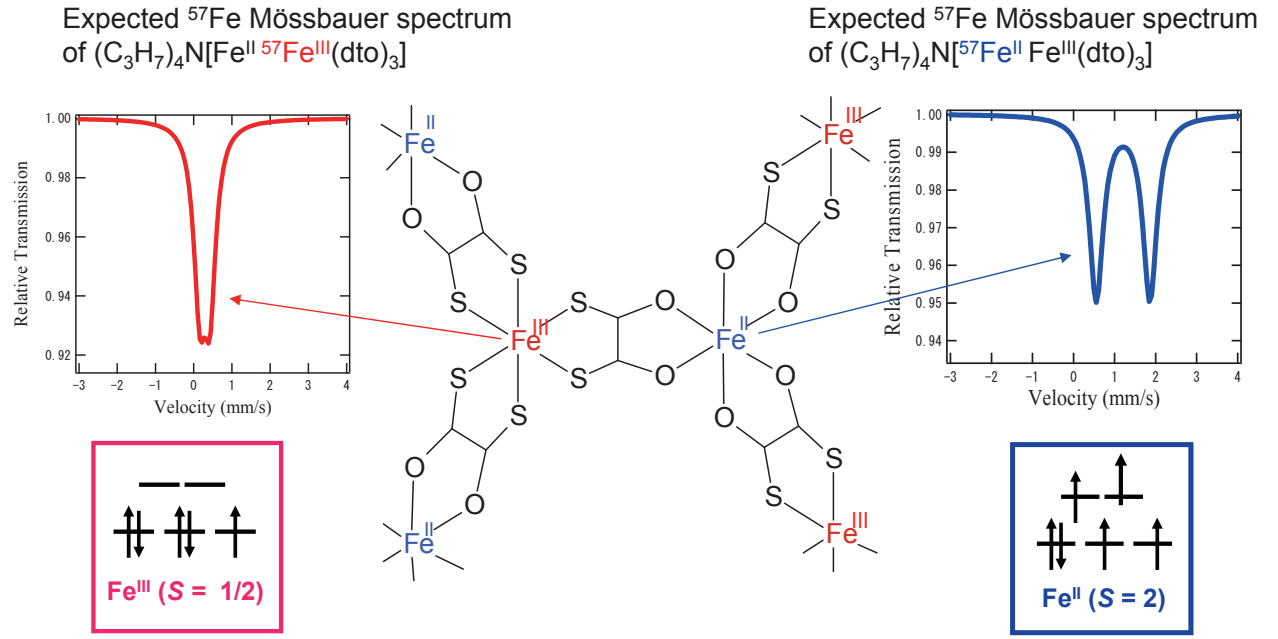

Fig. 2 Schematic representation of the honeycomb network structure of [Fe^{II}Fe^{III}(dto)$_3$] and the expected ^{57}Fe Mössbauer spectra of ^{57}Fe^{III}S$_6$ and ^{57}Fe^{II}O$_6$ sites.

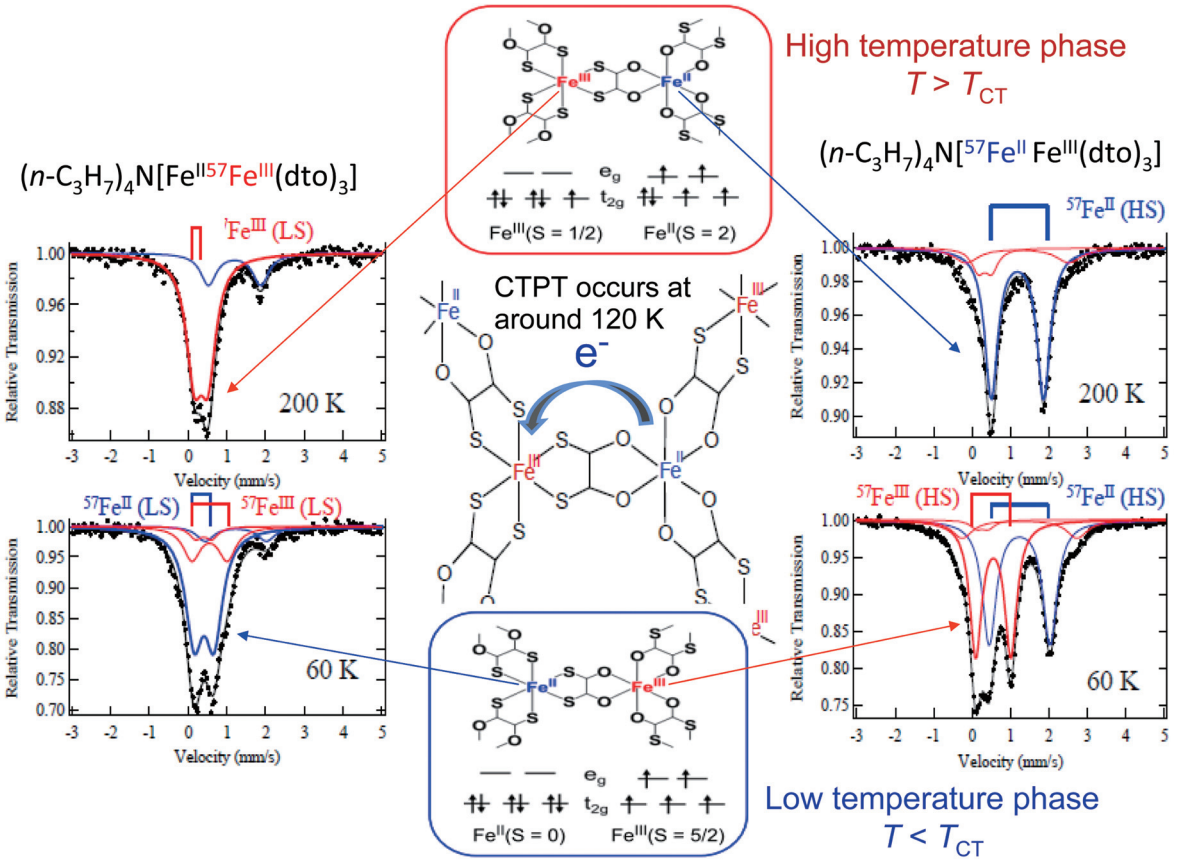

Fig. 3 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[{}^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ synthesized at 10°C and $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,{}^{57}Fe^{III}(dto)_3]$ synthesized at 30°C.

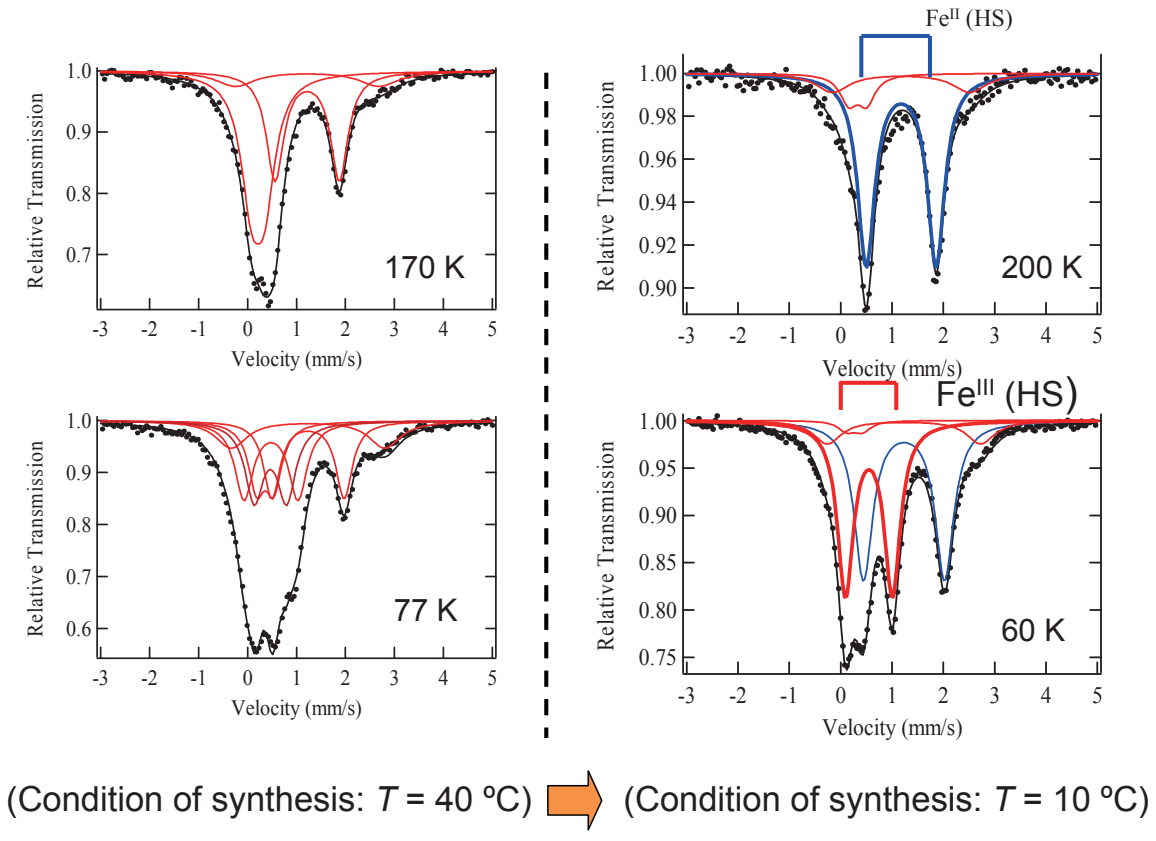

Fig. 4 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[{}^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ synthesized at 10°C and 40°C.

が主成分である．なお，合成条件が10℃で合成した$(n\text{-}C_3H_7)_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$のスペクトルで，60 Kで出現する新たなスペクトルは$^{57}Fe^{III}O_6$（S=5/2）に帰属されるスペクトルである．

ところが，合成条件が40℃の場合，170 Kにおけるスペクトルは，$^{57}Fe^{III}S_6$（S=1/2）に帰属されるスペクトルと$^{57}Fe^{II}O_6$（S=2）に帰属されるスペクトルがほぼ1:1の割合で共存しており，合成の温度条件に著しく依存していることが分かる．これは，96%に濃縮した^{57}Feを用いて$(n\text{-}C_3H_7)_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$を合成して$^{57}Fe$メスバウアー分光を行ったことにより明らかになったことである．なお，合成条件が40℃の場合のスペクトルは^{57}Feを濃縮しないで合成した$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$のスペクトルと殆どかわらない．なお，合成の温度を変えても120 K付近で電荷移動存転移が起こるため相転移温度前後でスペクトルが大きく変化する．

Fig. 5は溶媒をメタノール，合成温度条件を30℃および40℃に設定して合成した$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$の$^{57}Fe$メスバウアースペクトルの比較である．合成条件が30℃の場合，200 Kにおけるスペクトルは，$^{57}Fe^{III}S_6$（S=1/2）に帰属される小さな四極子分裂のあるダブレットが主成分である．なお，合成条件が30℃で合成した$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$のスペクトルにおいて，60 Kで出現する新たなスペクトルは$^{57}Fe^{II}S_6$（S=0）に帰属されるスペクトルである．

ところが，合成条件が40℃の場合，170 Kにおけるスペクトルは，$^{57}Fe^{III}S_6$（S=1/2）に帰属されるスペクトルと$^{57}Fe^{II}O_6$（S=2）に帰属されるスペクトルがほぼ1:1の割合で共存しており，合成の温度条件に著しく依存していることが分かる．なお，合成条件が40℃の場合，$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$のスペクトルは$(n\text{-}C_3H_7)_4N[^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$のスペクトルと殆どかわらない．なお，$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$において，合成の温度を変えても120 K付近で電荷移動存転移が起こるため，相転移温度の前後でスペクトルが大きく変化する．

Fig. 6は，溶媒および合成温度の条件を変えて合成した$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$における$^{57}Fe$メスバウアースペクトルの変化を示したものである．溶媒をメタノール，合成温度条件を−20℃で合成した場合，$^{57}Fe^{III}S_6$（S=1/2）サイトが87.5%，$^{57}Fe^{II}O_6$（S=2）サイトが8%を占めている．溶媒をメタノール，合成温度条件を−20℃から25℃に上げて合成した場合，$^{57}Fe^{III}S_6$（S=1/2）サイトが78.0%に減少し，$^{57}Fe^{II}O_6$（S=2）サイトが8.0%から15.8%に増加している．次に合成温度条件を25℃に固定し，溶媒をメタノールからメタノールと水の混合溶媒（3:2）で合成した場合，$^{57}Fe^{III}S_6$（S=1/2）サイトと$^{57}Fe^{II}O_6$（S=2）サイトの比率が44.5%と45.5%となり，^{57}Feを濃縮しないで合成した$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$のスペクトルと殆ど変わらないことが分かった．

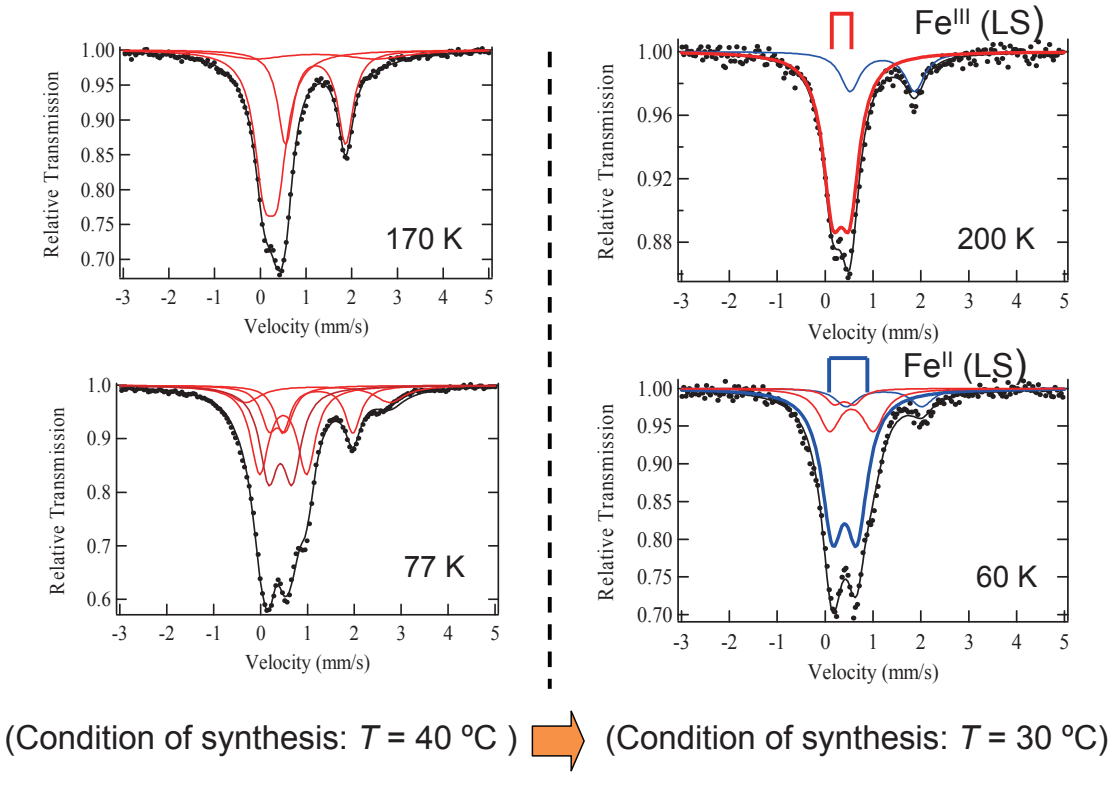

Fig. 5 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,^{57}Fe^{III}(dto)_3]$ synthesized at 30°C and 40°C.

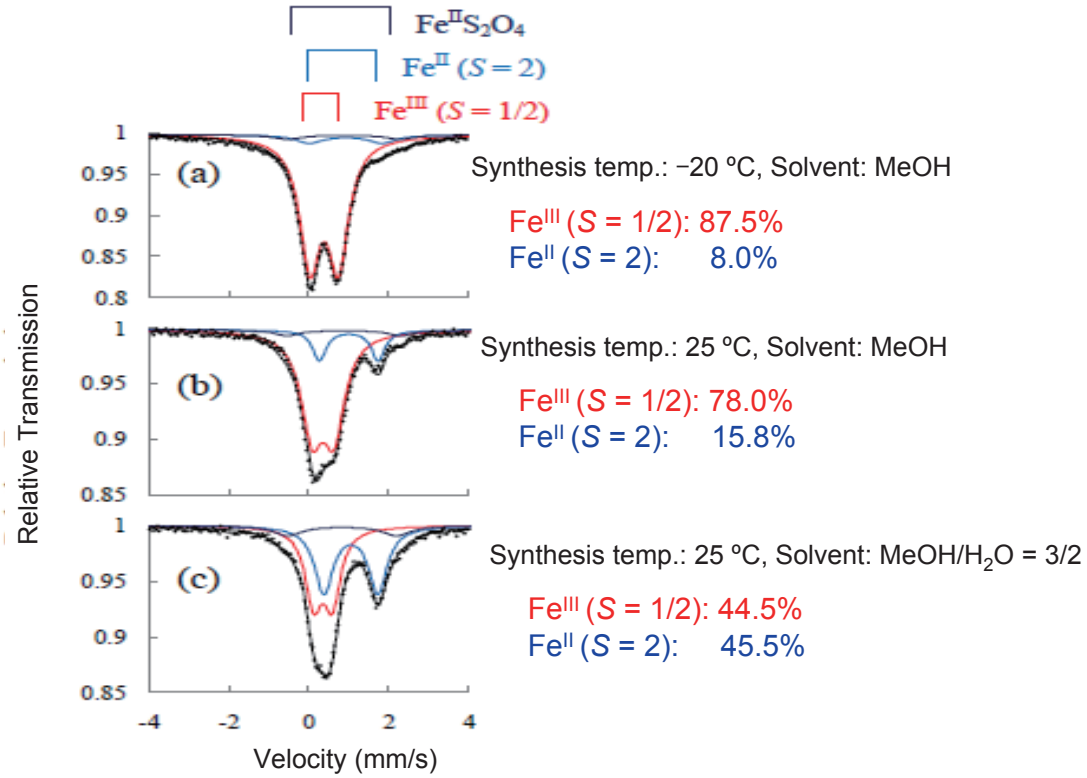

Fig. 6 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,{}^{57}Fe^{III}(dto)_3]$ at 300 K under various synthesis conditions [8].

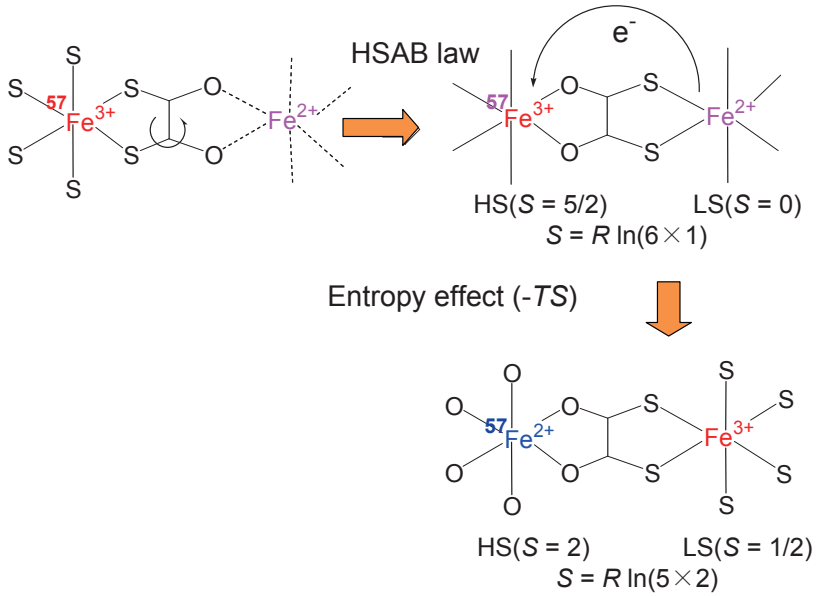

Fig. 7 Schematic representation of the linkage isomerization and its successive charge transfer under the precipitation process of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$.

以上述べたように，非対称配位子であるdtoを架橋とする鉄混合原子価錯体$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$において，$Fe^{II}$および$Fe^{III}$を別々に^{57}Feで濃縮した錯体$(n\text{-}C_3H_7)_4N[{}^{57}Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$および$(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}\,{}^{57}Fe^{III}(dto)_3]$の^{57}Feメスバウアースペクトルが合成温度および合成温度に依存することを見出した．この系は，架橋配位子が非対称であり，dtoの配位原子である硫黄原子および酸素原子は柔らかい塩基および硬い塩基であることから，硫黄原子および酸素原子はそれぞれ低原子価のFe^{II}および高原子価のFe^{III}に結合する傾向がある．このため，合成温度および溶媒の条件によっては溶液中において，dtoが180°反転して連結異性（Fe^{III}–$S_2C_2O_2$–Fe^{II}

→ Fe^{III}–$O_2C_2S_2$–Fe^{II}）を部分的に起こすことが考えられる．この連結異性は溶液中において，[Fe^{III}(dto)$_3$]のFe^{III}–$S_2C_2O_2$配位結合を切ってdtoが180°反転してFe^{III}–$O_2C_2S_2$の結合を形成するため，活性化エネルギーを超える必要がある．合成温度を高くすることにより連結異性の割合が増加するのはこのためである．連結異性（Fe^{III}–$O_2C_2S_2$–Fe^{II}）を起こした状態で錯体が析出すると，$Fe^{II}S_6$（S=0）および$Fe^{III}O_6$（S=5/2）の状態が形成されるが，この状態は120 K以下でのみ安定な状態であり，室温付近では熱力学的に不安定なため，固体状態で電荷移動を起こし，$Fe^{III}S_6$（S=1/2）および$Fe^{II}O_6$（S=2）となる．この連結異性とそれに連鎖する電荷移動現象をFig. 7に示す．

5．ま　と　め

配位子場がスピンクロスオーバー領域にある混合原子価錯体では，系全体の自由エネルギーが最も安定になるようにスピンと電荷が連動して起こる特異な相転移現象が期待される．実際，我々は，強磁性を示す鉄混合原子価錯体（n-C_nH_{2n+1})$_4$N[$Fe^{II}Fe^{III}$(dto)$_3$]（dto=$C_2O_2S_2$）において室温から温度を下げていくと，この物質が絶縁体であるにも係わらず電子がFe^{II}からFe^{III}に一斉に集団移動する電荷移動相転移をメスバウアー分光で明らかにした．この系は，架橋配位子が非対称であり，dtoにおける配位原子の硫黄原子および酸素原子はそれぞれ柔らかい塩基および硬い塩基であることから，反応溶液中においてdtoが反転して連結異性を部分的に起こすことが考えられるが，^{57}Feを96%に濃縮した純鉄を出発原料として用い，酸素原子が配位したFe^{II}サイトを^{57}Feで置換した錯体(n-C_nH_{2n+1})$_4$N[$^{57}Fe^{II}Fe^{III}$(dto)$_3$]および硫黄原子が配位したFe^{III}サイトを^{57}Feで置換した錯体(n-C_nH_{2n+1})$_4$N[Fe^{II} $^{57}Fe^{III}$(dto)$_3$]を合成し，連結異性の生じる条件を定量的に調べた結果，合成温度および溶媒の条件によっては溶液中において，架橋配位子のdtoが180°反転して連結異性（Fe^{III}–$S_2C_2O_2$–Fe^{II} → Fe^{III}–$O_2C_2S_2$–Fe^{II}）を部分的に起こすことを明らかにした．また，連結異性(Fe^{III}–$O_2C_2S_2$–Fe^{II}）を起こした状態で錯体が析出すると，$Fe^{II}S_6$（S=0）および$Fe^{III}O_6$（S=5/2）の状態が形成されるが，この状態は120 K以下でのみ安定な状態であり，室温付近では熱力学的に不安定なため，固体状態で電荷移動を起こして$Fe^{III}S_6$（S=1/2）および$Fe^{II}O_6$（S=2）となることを明らかにした．今後，電荷移動相転移の温度領域に現れるリラクサーに類似した特異な誘電応答と連結異性によるドメイン構造形成との相関関係について調べる予定である．

謝辞　本研究成果は，岡澤 厚博士（東京大学大学院総合文化研究科），榎本真哉博士（東京理科大学大学院理学研究科），影澤幸一博士（東北大学大学院理学研究科）との共同研究によるものであり，ここに感謝の意を表します．なお本研究では，JSPS科研費16K05421の助成を受けています．

参　考　文　献

1) ***a)*** N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Y. Maeda, *Solid State Commun*., **120** (2001) 165, ***b)*** T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima and M. Sorai, *Angew. Chem. Int. Ed*., **40** (2001) 4716, ***c)*** M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, K. Kato, K. Osaka and M. Takata, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2006** (2006) 1198.
2) N. Kojima, M. Enomoto, N. Kida and K. Kagesawa, *Materials,* **3** (2010) 3141.
3) M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun*., **130** (2004) 415.
4) N. Kojima, M. Itoi and Y. Miyazaki, *Current Inorg. Chem*., **4** (2014) 85.
5) N. Kida, M. Enomoto, I. Watanabe, T. Suzuki and N. Kojima, *Phys. Rev. B,* **77** (2008) 144427-1.
6) ***a)*** H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima, R. Shimizu, Y. Yamada and M. Enomoto*, Inorg. Chem*., **51** (2012) 8989, ***b)*** M. Enomoto, I. Watanabe and N. Kojima, *Current Inorg. Chem.,* **6** (2016) 49.
7) A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *J. Adv. Dielectrics*, **2** (2012) 1241010.
8) K. Kagesawa, N. Kida, Y. Ono, M. Enomoto and N. Kojima, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **217** (2010) 012034.