

混合原子価錯体における分子内電子遷移に基づく相転移

多核フェロセンや多核錯体の中には混合原子価化合物になるものがあり、最近特に注目を集めています。ここで紹介するのは塩基性酢酸を配位子とする鉄の3核錯体で、分子式は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ で表わせます。 (O_2CCH_3) は酢酸イオンで、以後(OAc)と略記します。(py)はピリジンです。3個の鉄イオンは形式的には3価の鉄イオン2個と2価の鉄イオン1個から構成されていますので、混合原子価錯体と呼ばれます。[]で囲んだ部分が電気的に中性の錯体分子であり、その構造を示したのが図1です。

興味深いことに、この錯体は低温では図2の

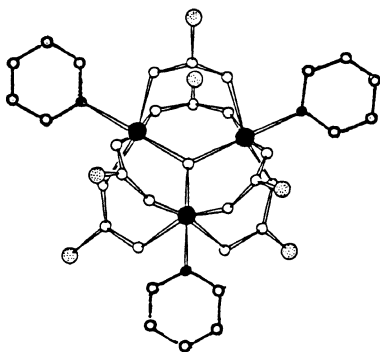


Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$.

左側に示したように1個の余分のd電子が特定の鉄原子上に局在し、 $\text{Fe(III)}_2\text{Fe(II)}$ となっていますが、温度上昇につれて熱励起を起し、d電子が隣接の鉄原子上に飛び移り始めます。図2の真中がそれに対応します。さらに温度が上ると分子内での電子遷移速度が早くなり、図2の右側のようにどの鉄原子上にも等しい確率で電子が存在するようになります。すなわち鉄の見掛け上の酸化数が $(8/3)$ となり、このように電子が非局在化している状態を平均原子価状態といいます。この種の現象は ^{57}Fe のメスbauer分光で明確に追跡することが可能です(S. M. Oh, D. N. Hendrickson, K. L. Hassett

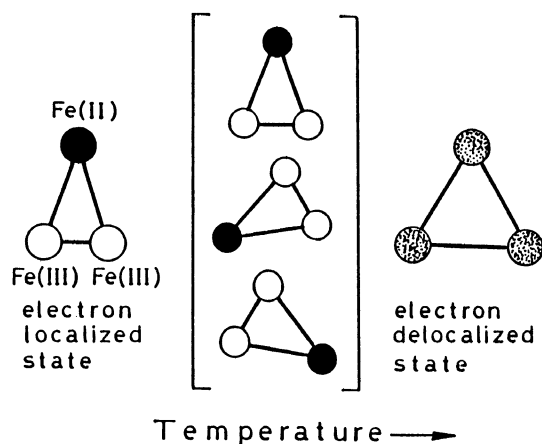


Fig. 2

and R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7984 (1984)).

さらに興味深いことには、局在電子状態(混合原子価) $\rightleftharpoons$ 非局在電子状態(平均原子価)という分子内電子遷移が、鉄原子に直接配位していない溶媒和分子(本物質の場合にはピリジン分子)の結晶中での分子運動と密接な相関があることです。X線構造解析の結果、溶媒和ピリジン分子は室温で3方向の配向に関する無秩序があり、190 K以下で1方向に整列することが知られています。熱力学的性質にこれら分子内電子遷移と溶媒和分子の配向の乱れ運動がどのように反映するかを調べる目的で熱容量測定を行ないました。

その結果が図3です。4つも相転移現象がみわかりました。相転移温度を高温側から T_{C1} , T_{C2} , T_{C3} , T_{C4} と呼ぶことにします。大別すると低温で現われる T_{C4} , T_{C3} の1次相転移と、高温で現われる T_{C2} , T_{C1} の高次相転移となります。これらの相転移はメスbauer分光でスペクトルに異常が生じる温度と非常に良い対応関係にあります。一方、相転移に起因した転移エントロピー ΔS を算出すると、何と $(30.65 \pm 0.83) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ にもなりました。この内訳と

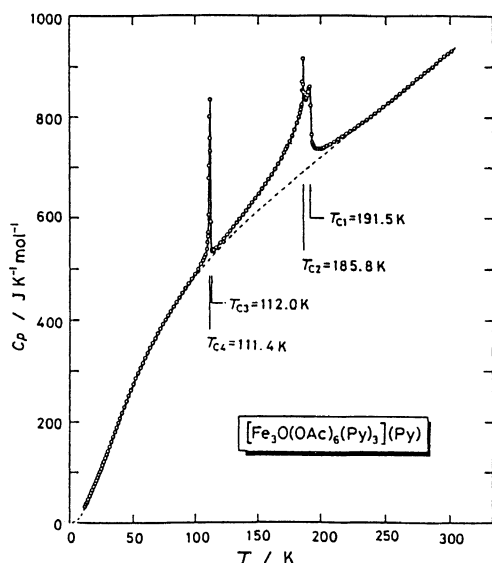


Fig. 3 Molar heat capacity of the mixed-valence complex, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3](\text{py})$. The broken curve indicates the normal heat capacity.

してまず考えられるのは、分子内電子遷移に基づく $R \ln 3$ ($=9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と溶媒和分子の配向に関する秩序・無秩序運動による $R \ln 3$ ですが、これらの和は $18.26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、実測の ΔS の約 60% にしかすぎません。残りの 40% 分のエントロピーが何に由来しているかを考察した結果を次に紹介します。ついでながら申し添えますと、熱測定の特長の一つは他の分光法と異なり選択則が無いということです。その為、すべての熱励起がボルツマン分布に従って起りますので実測の熱力学諸量にはすべての寄与が含まれています。逆に、個々の寄与に分離するのが大変だとも言えます。

まず考えたのが原子価の変動に伴う分子内振動すなわちフォノンの変化によるエントロピーへの寄与ですが、この可能性は赤外線吸収の実験から排除されました。次の可能性は d 電子の軌道縮重の変化です。Fe(III) イオンの基底電子状態は O_h 対称場では $^6A_{1g}$ で、電子軌道に関しては非縮重ですから問題は無いのですが、Fe(II) の場合には $^5T_{2g}$ であり、3 重に縮

退しています。低温で電子が局在するために分子の対称が低くなると、結晶場分裂が起り、例えば 5B_2 のように軌道非縮重の状態が基底準位となります。もしこのようなことが現実になっておれば、 ΔS への寄与は $R \ln 3$ となり、全体として $27.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の転移エントロピーになります。これだと実測の 90% までを説明したことになります。最後の可能性として考えたのが、溶媒和分子ピリジンの分子面に垂直な擬 6 回軸回りの回転運動です。この推論の根拠となったのは、結晶構造の等しい関連化合物 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OAc})_6(4\text{-Me-py})_3](\text{C}_6\text{D}_6)$ の重水素 NMR の結果、重水素化ベンゼン C_6D_6 が 6 回軸の回りで回転運動を行なっていることがわかったからです。もし溶媒和分子ピリジンでも同じようなことが起っておれば、エントロピーとして $R \ln 6$ が考えられ、転移エントロピーは $33.17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となります。この値は実測値より 8% ほど大きいだけです。残念ながら現在のところ第 2 と第 3 の可能性のうちどちらが正しいか決定できていませんが、電子が直接関与する新しいタイプの相転移として、今後の研究が楽しみです。

なおこの研究はイリノイ大学の Hendrickson 教授との協同研究であり、関連化合物の研究が次々と進展中です。

参考文献

- S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai, K. Kaji, S. E. Woehler and R. J. Wittebort, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5540 (1985).
- T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai and S. M. Oh, submitted to *J. Chem. Phys.*
- M. Sorai, K. Kaji, D. N. Hendrickson and S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 徂徠道夫, 鍛示和利, 神原武志, S. M. Oh, D. N. Hendrickson, 第 35 回錯塩化学討論会 (広島), 2B13 (1985).