

混合原子価錯体の固溶体における相転移 —— $[\text{Fe}(\text{III})_2\text{Fe}(\text{II})_{1-x}\text{Co}(\text{II})_x\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ ——

2 価の鉄原子 1 個と 3 価の鉄原子 2 個を含む 3 核錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ (py: ピリジン) が、温度変化により分子内電子遷移を起し、低温での局在電子状態から高温での非局在電子状態に相転移を経由して移行すること、及び ^{57}Fe メスバウアー分光から得られるミクロな側面と、熱測定から得られるマクロな側面が、1 対 1 に符号することを既に本レポート No. 6 の研究紹介 4 で示しました。

この錯体は 4 つの相転移を示し、最高温相では電子の非局在化のために、3 個の鉄原子で形成するクラスターが正三角形になり、結晶の空間群は R32 となります。また、溶媒和したピリジン分子は結晶学的な C_3 軸上に位置するため、少なくとも 3 方向への再配向運動が起っていることもわかっています。ところが 4 つの相転移の転移エントロピーの和は、 $30.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、予想をはるかに上まわりました。分子内電子遷移によるエントロピーは $R \ln 3 (= 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ であり、溶媒和ピリジン分子の再配向の寄与も $R \ln 3$ ですから、予想としては $18.27 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だったわけです。この過剰な転移エントロピーを説明するために、ピリジン分子の擬 6 回軸まわりのリング回転や、 $\text{Fe}(\text{II})$ の電子軌道縮重の可能性などを検討してきましたが、今一つ確証が得られませんでした。

そこで今回は、化学的手法で過剰エントロピーの原因を探ってみました。結晶学的には同形だが分子内電子遷移を起さない錯体 $[\text{Fe}(\text{III})_2\text{Co}(\text{II})\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ 、及び 1 対 1 の固溶体 $[\text{Fe}(\text{III})_2\text{Fe}(\text{II})_{0.5}\text{Co}(\text{II})_{0.5}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ を合成し、15–300 K 温度領域で熱容量測定を行いました。化合物名を標題のように $\text{Co}(\text{II})$ の濃度 x 用いて、 $x = 0.0$ 錯体 (Fe_3 錯体)、 $x = 0.5$ 錯体、 $x = 1.0$ 錯体 (Fe_2Co 錯体) と略記することになります。

得られた熱容量の結果を示したのが図 1 で

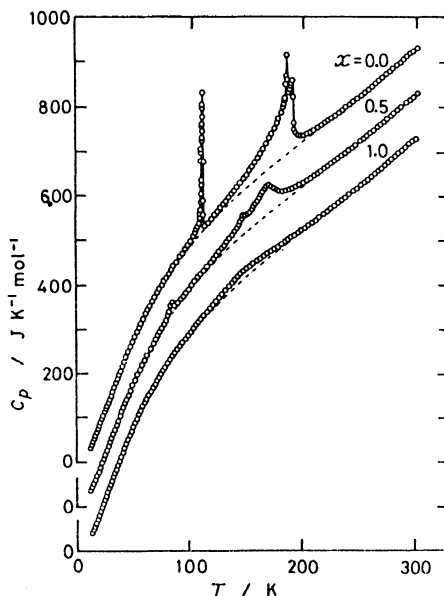


Fig. 1 Molar heat capacities of the mixed-valence solid-solutions $[\text{Fe}(\text{III})_2\text{Fe}(\text{II})_{1-x}\text{Co}(\text{II})_x\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$. Data for the complexes with $x=0.5$ and 1.0 have been shifted downward by 100 and 200 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively.

す。図を見易くするために、縦軸を $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ずつずらしてプロットしてあります。 $\text{Co}(\text{II})$ 濃度 x が増大するにつれ、 Fe_3 錯体でみられた 4 つの相転移 (4 つのうち 2 つは、111.4 K と 112.0 K に隣接している) は低温側に移動し、熱異常も小さくなっています。相転移領域以外の温度では、3 つの錯体の熱容量が非常によく一致しており、図の破線で示した正常熱容量曲線の決定も大変うまくゆきました。

図 2 は相転移に基づく過剰熱容量 ΔC_p の温度変化です。転移エントロピーは、 $x = 0.0$, 0.5 , 1.0 に対して、 $\Delta_{\text{trs}}S = 30.65$, 19.74 , $10.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、 $x = 1.0$ の場合との差 $[\Delta_{\text{trs}}S(x) - \Delta_{\text{trs}}S(1.0)]$ は、 $x = 0.0$ と 0.5 に対して 20.33 及び $9.42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。興味深いことに、この差の値は、熱測定を行なっ

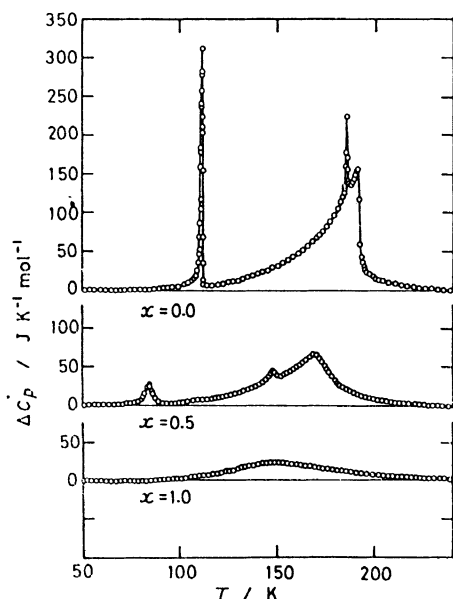


Fig. 2 Excess heat capacities arising from the phase transitions.

た温度領域 15-300 K でのモルエントロピー $S(x)$ の差 $[S(x)-S(1.0)]$ の値 19.54 及び 9.77 J K⁻¹mol⁻¹と一致しています。ところで Fe₃ 及び Fe₂Co 錯体のモルエントロピーは

$$S(\text{Fe}_3) = S(\text{lat}) + S(\text{spin}) + S(\text{elec}) + S(\text{py})$$

$$S(\text{Fe}_2\text{Co}) = S(\text{lat}) + S(\text{spin}) + S(\text{py})$$

で与えられます。両者の正常熱容量が等しいことから、格子エントロピー $S(\text{lat})$ は等しいと考えられます。 $S(\text{elec})$ は分子内電子遷移による寄与 $R \ln 3$ であり、Fe₂Co 錯体には含まれません。また $S(\text{spin})$ はスピン多重度の寄与です。しかし転移エントロピーの差とモルエントロピーの差が等しかったことから、Fe(II) (スピン量子数 2) と Co(II) (スピン量子数 3/2) のスピン多重度の違いによる寄与は 15 K 以下の極低温領域であり、今回の議論には考慮しなくてもよいことを示唆しています。

最後に問題となるのは溶媒和分子ピリジンの分子運動からの寄与 $S(\text{py})$ です。Fe₃ 錯体に対して $S(\text{py}) = R \ln 12 (= 20.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ を、また Fe₂Co 錯体に対して $S(\text{py}) = R \ln 3 (= 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ を仮定すると、転移エントロピーは次式で与えられます。

$$\Delta_{\text{trs}} S(x) = [R \ln 3 + R \ln 12](1-x) + xR \ln 3$$

この式を用いて $x = 0.0$, 0.5 及び 1.0 に対して転移エントロピーを計算すると、各々 29.79, 19.46 及び 9.13 J K⁻¹mol⁻¹ となり、実測の転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}} S = 30.65, 19.74$ 及び 10.32 J K⁻¹mol⁻¹ をよく再現します。Fe₃ 錯体については、最近の ²H NMR の実験 (S. M. Oh, T.

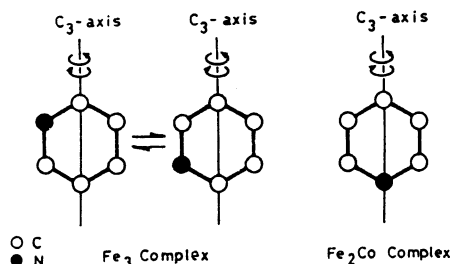


Fig. 3 Possible reorientations of the pyridine solvate molecule in the crystal lattice.

Kambara, D. N. Hendrickson, D. Inniss and C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, in press) より、図 3 に示したようなピリジンの分子面内での再配向運動の可能性が示唆されており、本研究の転移エントロピーを説明するのに必要な再配向の自由度 12 とよく符号しています。Fe₂Co 錯体の場合には、ピリジンの N 原子が見掛けの C₃ 軸上に位置し、その 3 回軸まわりの再配向運動のみが許され则认为ざるをえないわけです。その理由として、Fe₃ 錯体が非局在電子状態の高温相で正三角形のクラスターを形成しているのに対して、Fe₂Co 錯体は分子内電子遷移を起さず、本来相当歪んだ 2 等辺三角形のクラスターを形成しているため、静電的相互作用が異なるためと考えられます。

参考文献

- M. Sorai, K. Kaji, D. N. Hendrickson and S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 702(1986).
- T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai and S. M. Oh, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2895(1986).
- 鍛示和利, 徂徠道夫, D. N. Hendrickson, S. M. Oh, 神原武志, 第22回熱測定討論会 (筑波), D309(1986).