

2核フェロセンの混合原子価現象

ある種の多核錯体や多核有機金属化合物は、温度変化により分子内電子遷移が起り、局在電子状態（混在原子価状態）から非局在電子状態（平均原子価状態）に移行する、いわゆる「混合原子価現象」を示します。

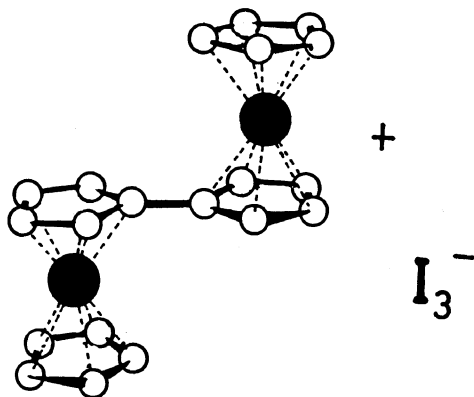


Fig. 1 Molecular structure of biferrrocenium cation.

ここではフェロセン分子が2個結合したビフェロセンを取り上げます（図1参照）。フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ の鉄原子の酸化数は2で、2核フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)]_2$ になってもやはり2のままです。ところが、ビフェロセンを酸化してビフェロセニウムイオン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)]_2^+$ にすると、2個の鉄原子は異なる原子価状態 $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})$ になります。鉄原子をA, Bで区別すると、低温では $\text{Fe}_\text{A}(\text{II})\text{Fe}_\text{B}(\text{III})$ のように、「過剰な」電子1個がA原子上に局在した混在原子価状態（あるいは原子価捕捉状態）となっています。結晶の温度を上げると、過剰な電子が分子内遷移を起し、 $\text{Fe}_\text{A}(\text{II})\text{Fe}_\text{B}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_\text{A}(\text{III})\text{Fe}_\text{B}(\text{II})$ の変化がメスbauer分光の時間スケール（ $\sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ）よりも速く起る、平均原子価状態へと移行します（T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, K. Iwai, M. J. Cohn, S. J. Geib, A. L. Rheingold, H. Sano, I.

Motoyama and S. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7996(1985))。

2核フェロセンの代表例として、置換基のついていないビフェロセニウムと I_3^- 陰イオンからなる系を選び、その熱容量を12-360 K 温度領域で測定したのが図2です。328 Kにピークを有する小さな幅広い熱異常が観測されました。この温度は、メスbauer分光から求められた分子内電子遷移の温度とも一致しており、熱異常が混合原子価現象に基づいたものであることは明らかです。

このように広い温度にわたる小さな熱異常を、実測値から分離すること、すなわち正常熱容量曲線を評価することは至難のわざです。ところが興味深いことに、本物質の熱容量は図2に示したように、フェロセン結晶2モルと沃素結晶1.5モルの熱容量の和で極めてよく再現

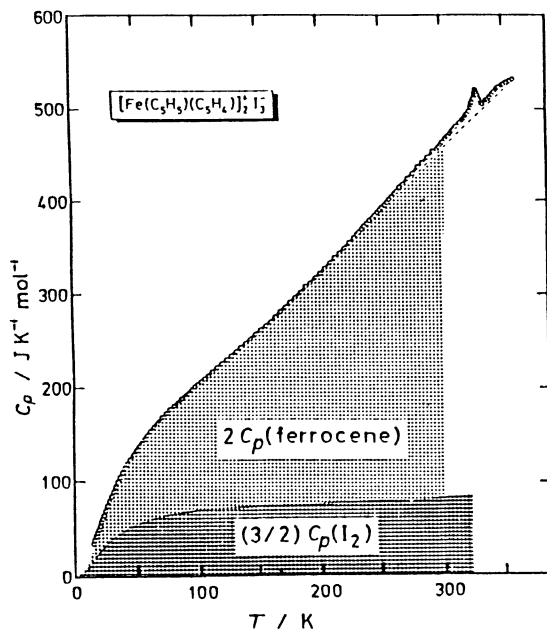


Fig. 2 Molar heat capacity of biferrrocenium triiodide. The broken curve indicates the normal heat capacity.

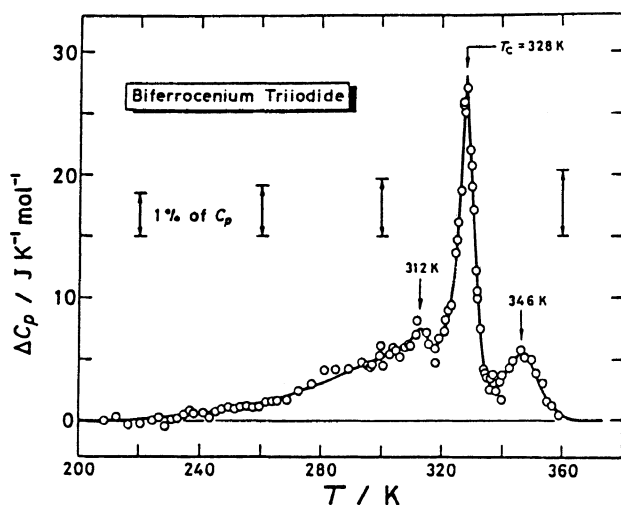


Fig. 3 Excess heat capacity arising from the phase transition of biferrocenium triiodide.

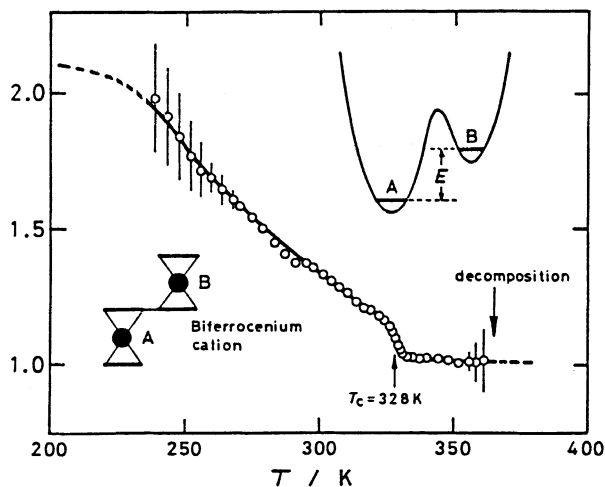


Fig. 4 Temperature dependence of the potential energy difference, E , between the two vibronic states in the mixed-valence biferrocenium cation, $[\text{Fe}_A(\text{II})\text{Fe}_B(\text{III})]$ and $[\text{Fe}_A(\text{III})\text{Fe}_B(\text{II})]$.

領域では、両者の差は実測値の2パーセント以内におさまリ、そのまま高温側に補外すると、あたかも正常熱容量曲線そのものともみなせそ

うです。図3は、過剰熱容量 ΔC_p を示したもので、328 Kの主ピーク以外に312 Kと346 Kにも副次的ピークが現われました。ビフェロセンの分子内電子遷移は、結晶の粒度や合成条件に敏感に影響を受けるので、これらの副次的ピークは、試料の履歴の違いによると考えられます。

ところで、本結晶の相転移で、最も特徴的なのは、転移のエントロピーが $(1.77 \pm 0.06) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と極端に小さいことです。もし相転移の高温側で、「過剰な」電子が2つの鉄原子間を等確率で飛び移っているのであれば、転移エントロピーは $R \ln 2 (= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となるはずで、小さな転移エントロピーを説明する一つの可能性は、高温相でも2つの鉄原子が完全には等価でないこととみなすことです。過剰な電子がAに局在する場合 $[\text{Fe}_A(\text{II})\text{Fe}_B(\text{III})]$ と、Bに局在する場合 $[\text{Fe}_A(\text{III})\text{Fe}_B(\text{II})]$ のエネルギー差を E として、 E の温度変化を転移エントロピーより算出したのが図4です。230 Kあたりから E は急速に小さくなりますが、転移点で零にはならず、約 1 kJ mol^{-1} の一定値にとどまっております、この種の解釈を支持しているように思われます。

参考文献

M. Sorai, A. Nishimori, D. N. Hendrickson, T. Y. Dong and M. J. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

徂徠道夫, 西森昭人, D. N. Hendrickson, T. Y. Dong and M. J. Cohn, 第36回錯塩化学討論会(名古屋), 3B11(1986).