

混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3]\text{X}$ ($\text{X}=3\text{-Me-py}$, toluene)の相転移

前掲の研究紹介15でも述べたように、ある種の混合原子価錯体は温度変化により局在電子状態（あるいは混在原子価状態）から非局在電子状態（あるいは平均原子価状態）へ移行する珍しい相転移を示します。この際、分子内で電子の移動が起ると同時に、中心金属イオンに直接には配位していない溶媒和分子の再配向運動が励起されます。両者が緊密にカップルして相転移が起るわけで、本レポートのNo. 6（1985）、No. 7（1986）でも紹介してきました。従来の錯体は鉄の三核錯体及びマンガンの三核錯体で、溶媒和分子はいずれもピリジン(py)でした。今回は、溶媒和分子の再配向運動の役割を調べる目的で、標題の化合物2種についての熱測定の結果を紹介します。

これらの化合物では、配位子のピリジンを立体障害のある3-メチルピリジン(3-Me-py)で置き換え、さらに溶媒和分子を平面状のピリジンから3-Me-py及びトルエンに置換してあります。図1は錯体の分子構造を示したのですが、従来のピリジン錯体とは異なり、三つの3-Me-

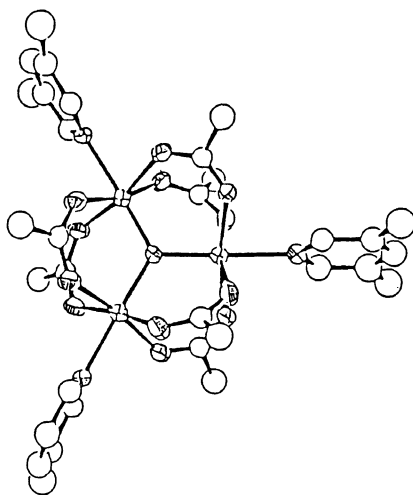


Fig. 1 Molecular structure of the mixed-valence compound $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3]$ (after D. N. Hendrickson).

py環の分子面が、中心の Fe_3O コアが作る平面に対してほぼ垂直になります。その為に、隣接する錯体分子間には、3-Me-py環の π 電子の重なりによる相互作用は存在しなくなります。

溶媒和分子が3-Me-pyである錯体の熱容量を示したのが図2です。四つの相転移が観測され

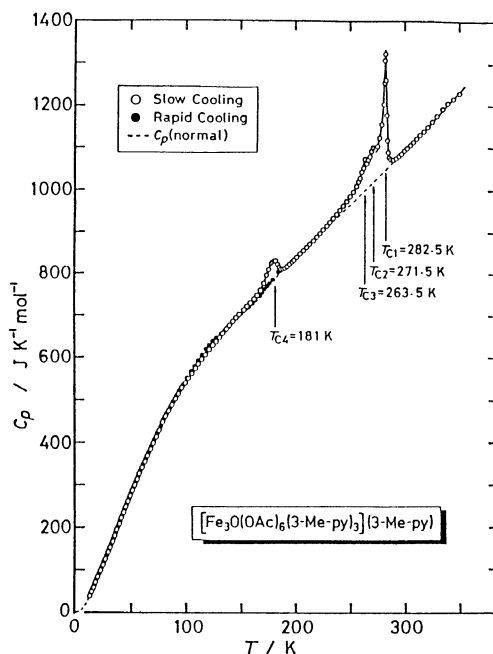


Fig. 2 Molar heat capacities of the mixed-valence complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](3\text{-Me-py})$.

ましたが、おおざっぱには低温側の181Kの相転移と高温側の282.5Kの相転移に分類できます。この様子は本レポートのNo. 6のピリジン錯体（研究紹介4）とよく似ています。ところが相転移に基づくエントロピー変化は、前のピリジン錯体では $30.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であったのに対し、本錯体では $(13.71 \pm 0.65) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と半分以上になりました。分子内電子移動に基づくエントロピーへの寄与は $R \ln 3 (=9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ と両錯体に共通ですから、本錯体の転移エントロピーが小さくなった原因は、溶媒和分子pyと3-Me-pyの分子運動の違いにあるのは間違いない

さそうです。X線構造解析によると、ピリジン錯体場合には、溶媒和分子ピリジンが12通りもの再配向運動が可能であるのに対し、3-Me-py錯体ではピリジン環に付いたメチル基の立体障害のために、図3(a)のような2通りの再配向運動しかできないことを示しています。もしそうだとすると、本錯体における溶媒和分子3-Me-pyの再配向運動によるエントロピーへの寄与は $R\ln 2 (=5.76\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ と小さくなるはずで、分子内電子移動に基づくエントロピー $R\ln 3$ とこの $R\ln 2$ をたし合わせると $14.90\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、実測値の $(13.71 \pm 0.65)\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ をほぼ説明しています。構造解析と熱測定が相補的役割を果し、混合原子価現象の側面を明らかにした例といえます。

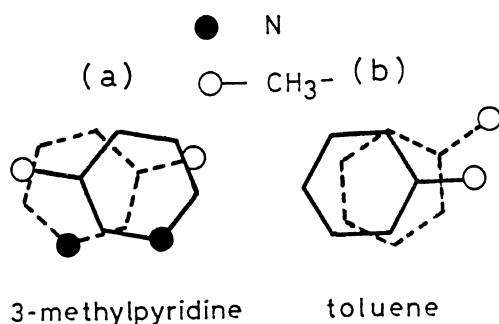


Fig. 3 Two possible orientations allowed for the 3-methylpyridine (a) and toluene (b) solvate molecules in the crystal lattices.

同様の結論は、トルエン錯体でも得られました。図4はトルエン錯体の熱容量の温度変化を示したものです。3-Me-py錯体とは異なり、相転移は292.9Kにただ一つ観測されました。しかし図をよくみるとわかるように、200K付近になだらかなふくらみが存在します。さて転移エントロピーですが、 $15.07\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と算出されました。この錯体の高温相のX線構造解析によると、図3(b)に示した2通りの再配向をトルエン分子が結晶中で無秩序に取っていることがわかっています。従って、トルエン分子の再配向

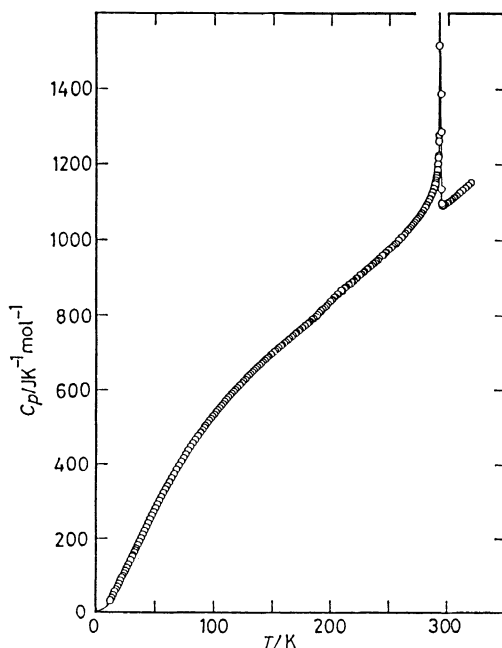


Fig. 4 Molar heat capacities of the mixed-valence complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(3\text{-Me-py})_3](\text{toluene})$.

運動によるエントロピーは $R\ln 2$ となり、分子内電子移動の $R\ln 3$ と合せて $14.90\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の転移エントロピーが期待できます。この値は実測値 $15.07\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を見事に説明しています。

溶媒和分子の違いにより、再配向運動の様子はずいぶん異なってきますが、いずれの場合にも、錯体分子中での電子移動と密接に関連して混合原子価現象が進行することが判明したわけ

参考文献

- M.Sorai, Y.Shiomi, D.N.Hendrickson, S.M. Oh, and T.Kambara, *Inorg. Chem.* **26**, 223 (1987).
西森昭人, 長野八久, 徂徠道夫, D.N.Hendrickson, 第22回熱測定討論会(筑波), D310(1986).