

混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3](\text{CHCl}_3)$ ($\text{L}=\text{py}$ or 4-Me-py)の相転移

化学式 $[\text{M}(\text{III})_2\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3]\text{S}$
 $[\text{M}=\text{Fe}$ or Mn ; L (中性単座配位子) $=\text{py}$ or 4-Me-py ; S (溶媒和分子) $=\text{py}$, CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ or C_6H_6] S で示される 3 核錯体 (図 1 参

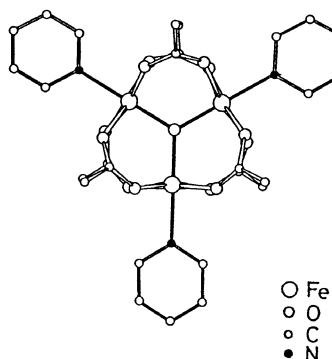


Fig. 1 Molecular structure of the trinuclear mixed-valence complex with $R32$ symmetry.

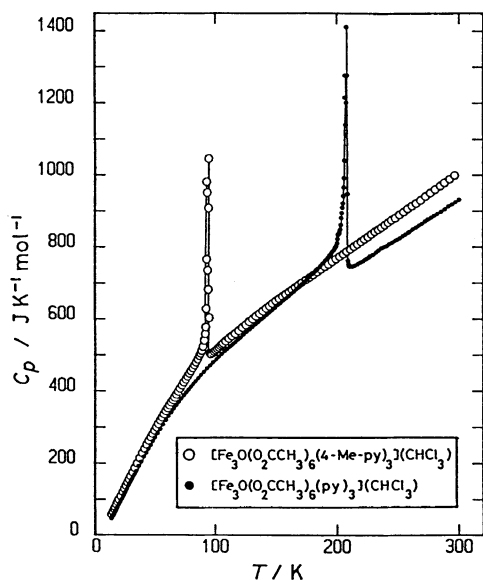


Fig. 2 Molar heat capacities of the mixed-valence complexes $[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$ and $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$.

照)は, 典型的な混合原子価錯体に属します。以後, これらの錯体を $[\text{M}, \text{L}, \text{S}]$ 表示で識別することになります。

これらの錯体の室温における結晶構造は比較対称性の高い三方晶系に属し, 空間群は $R32$ です。いずれの錯体も低温では「過剰」な 1 個の d 電子が特定の M 原子上に局在した局在電子状態 (混在原子価状態) にありますが, 高温では分子内電子移動が頻繁に起るようになり, 非局在電子状態 (平均原子価状態) となることが, ^{57}Fe メスbauer 分光などより判明しています。両状態間の移行には協同現象としての相転移を伴うこと, またその際, 溶媒和分子 S の秩序・無秩序型の再配向運動と連動して起ることを, われわれは熱容量測定に基づき, $[\text{Fe}, \text{py}, \text{py}]$ と $[\text{Mn}, \text{py}, \text{py}]$ で明らかにしてきました。また, 同じ空間群 $R32$ に属していても, 相転移のエントロピー変化が錯体により大幅に異なることが判明しました。分子内電子移動と溶媒和分子の役割についてさらに詳しい知見を得る目的で, 今回 $[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$, $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体を取り上げましたので紹介します。

両錯体のモル熱容量を示したのが図 2 です。 $[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体は 208 K に, $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体は 95 K 近傍に相転移を示しました。これらの相転移が混合原子価現象に起因していることは, ^{57}Fe メスbauer 分光の結果と照らし合わせて明らかです。相転移によりエントロピーが温度とともにどのように獲得されてゆくかを示したのが図 3 です。転移エントロピーは前者が $\Delta S = (28.10 \pm 0.44) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 後者が $(17.18 \pm 1.42) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。

$[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体の相転移温度 95 K は, $[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体の 208 K に比べて 113 K も低くなっています。両者の密度を比較すると, $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体の方が小さく, また, 隣接分子間の配位子のピリジン環の π 電子の重なりも小さく, 混合原子価錯

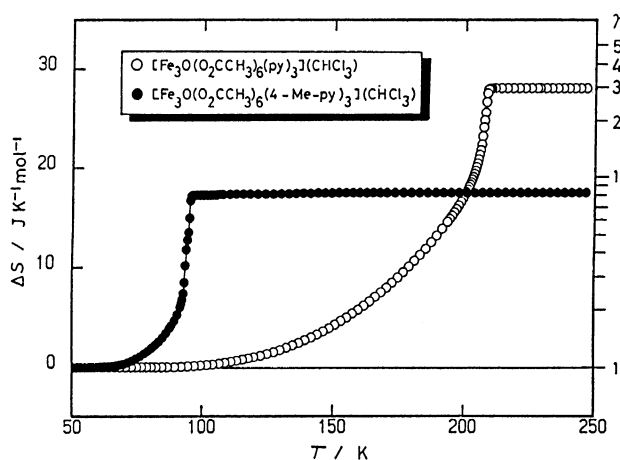


Fig. 3 Acquisition of the transition entropies of $[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$ and $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$.

体分子のパッキングがルーズなため、より自由分子に近く、分子間相互作用（環境効果）が弱められた結果、低温で相転移が起きたものと考えられます。

混合原子価現象に基づく相転移で問題となるのは、まず第一に過剰な d 電子に関する断熱ポテンシャルに幾つの極小が現れるかという点であり、第二は、溶媒和分子が幾通りの秩序・無秩序型の再配向運動をするかという点です。理論計算によると、極小に関しては 3 個ないしは 4 個が最も可能性が高いことになっています。前者は過剰な d 電子が 3 つの M 原子上のいずれかに局在する場合であり、後者はそれに加えて、電子が 3 中心にコヒーレントに分布する場合です。

$[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$ と $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$ の両錯体において、溶媒和分子クロロホルムは結晶学上の C_3 軸上に存在しています。空間群 $R32$ を満たすためには、この軸に垂直な 2 回軸が存在しなければなりません。 CHCl_3 分子の C—H 軸が C_3 軸に平行であれば、 $R32$ の対称を満たす最小の再配向方向は C—H 軸が上下に反転する 2 通りとなります。分子内電子移動による断熱ポテンシャルの極小が 4 個と仮定すると、期待される転移エントロピーは $R\ln(2 \times 4) = 17.29$

$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、 $[\text{Fe}, 4\text{-Me-py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体の実測値 (17.18 ± 1.42) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ をよく再現することがわかります。しかし $[\text{Fe}, \text{py}, \text{CHCl}_3]$ 錯体では $\Delta S = (28.10 \pm 0.44)$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と、はるかに大きな値となりました。この場合にはクロロホルムの C—H 軸は C_3 軸に平行な 2 配向に加えて、隣接する上下 2 つの錯体の 6 個の酢酸基の $\text{O} \cdots \text{O}$ 中心にも配向することが期待され、断熱ポテンシャルの極小数を 4 個とした場合のエントロピー $R\ln(8 \times 4) = 28.82$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ で説明されます。このように、配位子を少し修飾するだけでも、相転移の様子が大きく変化することが判明しました。

今後の課題は、分子内電子移動と溶接和分子の再配向運動がどのようにカップルして相転移を引き起こしているのかを解明することです。

参考文献

- H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* (in press).
- M. Sorai, K. Kaji, D. N. Hendrickson, S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 702 (1986).
- M. Nakano, M. Sorai, D. N. Hendrickson, H. G. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* (in press).
- Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, H. G. Jang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* (in press).
- T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai, S. M. Oh, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2895 (1986).
- 金子友紀, 中野元裕, 徂徠道夫, Ho G. Jang, D. N. Hendrickson, 第24回熱測定討論会(東京), 1211A (1988).
- 徂徠道夫, 金子友紀, 中野元裕, Ho G. Jang, D. N. Hendrickson, 第38回錯塩化学討論会(徳島), 2B05 (1988).