

混合原子価錯体 1', 1'''-ジエチルビフェロセニウム 三沃化物における分子内電子移動

ある種の多核錯体では、その中に含まれている同じ原子が異なる原子価を示すことが知られています。このような錯体を混合原子価錯体と言います。そのような錯体の温度を変化させることによって分子内電子移動が起こり、低温相の「混在原子価状態」から高温相の「平均原子価状態」への変化が見られることがあります。これに関連した研究紹介は、本レポートでもNo. 6 以来たびたび行ってきました。

今回は、一電子酸化した二核フェロセンの誘導体である 1', 1'''-ジエチルビフェロセニウム三沃化物（以後 DEBF-I₃ と省略）の相転移について紹介します。この錯体のように鉄を含む場合には、原子価を直接観測することが可能な ⁵⁷Feメスbauer分光による実験がたいへん有効です。本錯体のスペクトルは、低温で 2 価と

3 価の鉄に対応する 2 組の四極分裂が見えていますが、昇温するに連れてお互いに接近して行き最後には平均原子価に対応するスペクトルに融合しています。このようなスペクトル変化を示すものを融合型 (fusion type) と言います。他方、中間の温度域において 2 価と 3 価の四極分裂の他に平均の原子価に相当する四極分裂の共存が見られ、昇温するに連れてその割合が大きくなって行き最終的には平均原子価による 1 組の四極分裂へと変化するものも知られています。このようなスペクトル変化を示すものを共存型 (coexisting type) と言い、本レポート No. 7 の研究紹介11で取り上げたビフェロセニウム三沃化物（以後 BF-I₃ と省略）などがその代表的なものです。

まず本錯体の遠赤外吸収スペクトルを、図 1 に示します。I₃⁻イオンの ν_2 及び ν_3 モードは全温度域で観測されていますが、 ν_1 モードの方は 250K と 298K の間で消えているのが分かります。他方、同じ波数領域でラマンスペクトルも測定しましたが、こちらでは温度を変えても常に ν_1 モードが見られますが、298K のスペクトルでは ν_2 と ν_3 モードが消滅しました。

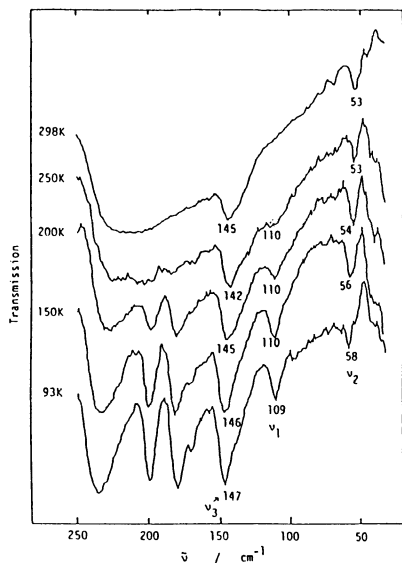


Fig.1 Variable temperature far-IR absorption spectra for 1', 1'''-diethylbiferrocenium triiodide in the 250–30 cm⁻¹ range. The ν_1 , ν_2 and ν_3 indicate the symmetric stretching, deformation and asymmetric stretching modes of the I₃⁻ ion, respectively.

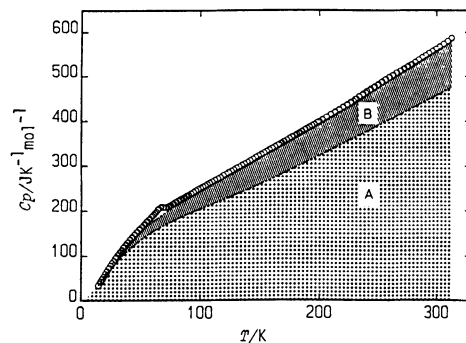


Fig.2 Comparison of the molar heat capacity of 1', 1'''-diethylbiferrocenium triiodide with the sum of the normal heat capacities of 1 mol of biferrocenium triiodide (shaded area A) and 2 mol of ethyl moieties (hatched area B).

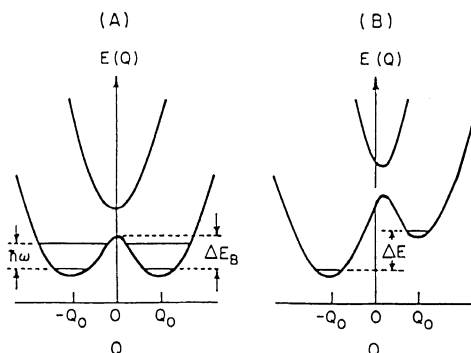


Fig.3 Assumed adiabatic potential energy surface, for the 1',1'''-diethylbiferrocenium cation plotted as a function of the out-of-phase combination of two symmetric metal-ligand breathing vibrational mode. Diagram A is for a symmetric mixed-valence complex in the absence of environmental effects. Diagram B results if the environment about the binuclear mixed-valence complex is asymmetric.

赤外とラマンの相互禁制則より I_3^- は室温では対称心を持ち、冷却すると非対称に変化しています。これらよりDEBF- I_3 には、250Kと298Kの間に原子価の平均化に伴う相転移が観られるだろうと予測して熱容量測定を行いました。その結果が図2です。67Kに小さなピークと、少々分かりにくいですが200Kより高温側に広くなだらかな熱異常が観測されました。興味深いことに、DEBF- I_3 にもBF- I_3 の場合と同様に、熱容量の加成性が成り立っています。つまり広い温度域において、BF- I_3 の正常熱容量に2個のエチル基の熱容量を足したものによって、DEBF- I_3 の熱容量がほぼ再現できます。ただし、ここでエチル基の熱容量には、エチルベンゼンの熱容量とベンゼンの熱容量の差を基にして計算した値を用いました。得られた転移エントロピーは、低温側の転移で $2.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、高温側では約 $1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。低温側の転移は原子価の平均化には直接関係無いもので、例えばエチル基の秩序-無秩序転移などが考えられますが今のところ良く分っていません。高温側の転移は、転移エントロピーが小さく、且つ過剰熱容量 ΔC_p も $3 \sim 4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と小さなことからトンネル分裂的な2準位間のショットキー熱異常を考えました。図3のポテンシ

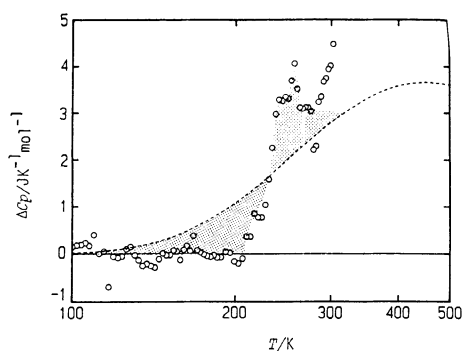


Fig.4 Semi-logarithmic plot of the excess heat capacity of 1',1'''-diethylbiferrocenium triiodide. Broken line indicates the heat capacity anomaly calculated on the basis of a Schottky anomaly, in which the energy difference is 750 cm^{-1} . The energy difference has been determined so that the two shaded areas and thus the entropy gains are almost equal. It should be remarked that several ΔC_p points near 300K, which have rather high values, should be deleted because of partial decomposition of the I_3^- ion (probably $I_3^- \rightarrow I^- + I_2$).

ル曲線で、低温では(B)のように非対称であったものが昇温に連れて ΔE が小さくなり(A)の状態へと変化するとしてスプリットの幅 $\hbar\omega$ に対応するショットキー熱異常を見積りました。図4に示したように二つの斜線部分のエントロピーが等しくなるように決定したショットキー熱容量が破線で示した曲線です。この曲線は、 $\hbar\omega = 750 \text{ cm}^{-1}$ に相当します。しかしながら、この 750 cm^{-1} のエネルギー準位をトンネル分裂と見なすには余りに大き過ぎますので、何か他の原因による2準位を考える必要があります。いずれにしても奇妙なことで、今後の詰めが必要です。もう一つ奇妙な点はX線構造解析との整合性の問題です。今野ら (M. Konno and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1455 (1988)) によると、140Kでも陽イオンと陰イオンの両方に対称心があるそうで、これはメスバウアー、赤外、ラマンの各分光測定とは矛盾した結果となっています。本錯体の混合原子価現象についてはより詳しく研究を進める必要があります。

参考文献

S. Nakashima, A. Nishimori, Y. Masuda, H. Sano and M. Sorai, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1169 (1991).