

混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$ における 分子内電子移動 —長い炭化水素鎖の役割—

化学式 $[\text{M}(\text{II})\text{M}(\text{III})_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ (Sol) (M: Fe or Mn, L: ピリジン or ピリジン誘導体, Sol: 溶媒和分子) で表わされる混合原子価三核錯体では、温度によって原子価状態が変化するが、興味深いことに溶媒和分子が存在しないと、原子価の揺動は起こりません [D. N. Hendrickson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7984 (1984)]。すなわち分子内電子移動は溶媒和分子の配向に関する秩序・無秩序運動と密接に関連しており、低温側の混在原子価状態から高温側の平均原子価状態へは、両者の協奏効果としての相転移現象を伴って起こることが、多くの例で実証されています [M. Sorai, D. N. Hendrickson, *Pure & Appl. Chem.* **63**, 1503 (1991)]。

しかしながら架橋配位子である酢酸のメチル基を長鎖炭化水素で置換した錯体では、溶媒和分子が存在しなくても温度変化により平均原子価状態が実現することが指摘されました [中本忠宏, 片田元己, 佐野博敏, 第39回錯体化学討論会 (茨城), 1B13 (1989)]。当初は「長い炭

化水素鎖がトランス・ゴーシュ型の回転運動を励起し、その運動が溶媒和分子の役割を果たしているのだろう」と予想しました。炭化水素長鎖を有する化合物で、この種の「コンフォメーションの融解」に関する固相間相転移の例が多数あるからです。この予想を確かめ、原子価が平均化される際の炭化水素長鎖の役割を定量的に明らかにする目的で、炭素数13のミリスチン酸錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$ の熱容量を測定しました。熱容量測定には約5gの試料を用い、断熱型熱量計で13–350K 温度領域で行いました。

測定結果を示したのが図1です。200K 近傍に小さな熱異常が、また303K に大きな1次の結晶間相転移が観測されました。 ^{57}Fe メスbauer分光で原子価が平均化される温度が約200Kであることを考慮すると [T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, *Chem. Lett.* 225(1990)], 200K の熱異常は分子内電子移動に基づくものと考えられます。他方303Kの相転移はエントロピー変化の大きさ等から判断して、アルキル

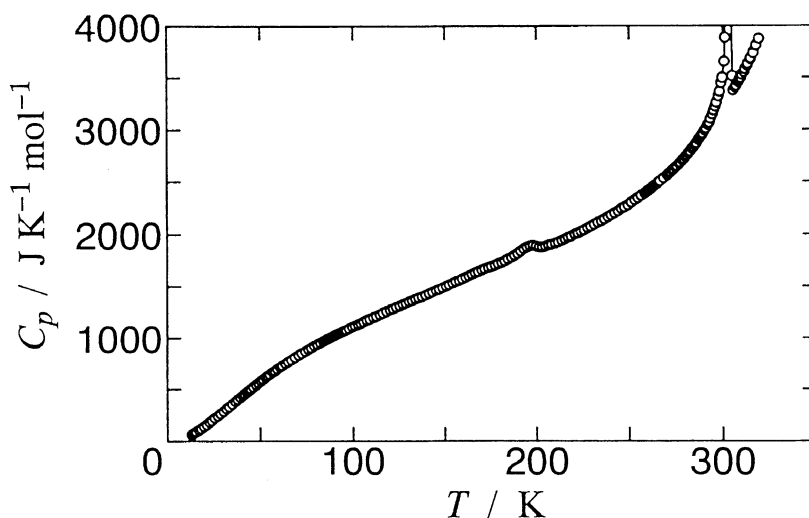


Fig.1 Molar heat capacities of the mixed-valence complex with long alkyl-chains, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$.

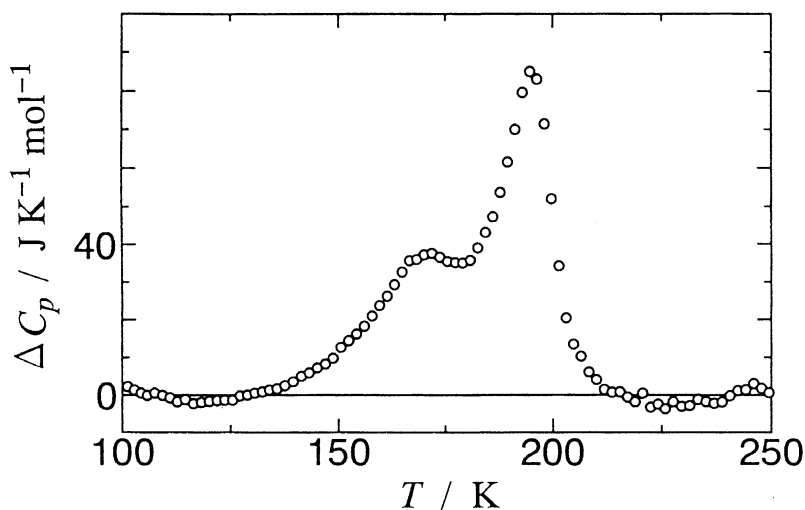


Fig.2 Excess heat capacities due to the intramolecular electron-transfer detected around 200 K in the mixed-valence complex, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$.

鎖のトランス・ゴーシュ型の分子の回転運動に起因するものと考えられます。

200K 近傍の熱異常を解析するため、温度 T の 3 次式でベースラインを見積り、過剰熱容量 ΔC_p を求めたところ (図 2 参照)、170K と 195K に二つのピークが現れました。同一バッチの試料を用いたのにピークが二つ出現したことから、原子価の平均化が 2 段階で起こっているのは事実のようです。なぜ 2 段階なのかは、残念ながら現時点では判りません。この熱異常に基づく過剰エンタルピーとエントロピーはそれぞれ、 $\Delta H = 2500 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = 13.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。混合原子価三核錯体においては、過剰 d 電子に関する断熱ポテンシャルに 3 ないし 4 の極小が考えられるので、電子に関係したエントロピーの増分は $R \ln(3 \sim 4) = (9.13 \sim 11.53) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と予想されます。実測値がこの値に近いことから、本錯体ではアルキル長鎖の分子運動の助けを借りずに、分子内電子移動が独自で起こっていることが判明しました。残念ながら予想はみごとにはずれたこととなります。

溶媒和分子の配向運動の励起が関与する混合

原子価錯体では、分子内電子移動に基づく相転移が極めて狭い温度範囲で起こり、鋭い熱容量のピークとして現れました。それに対してアルキル長鎖を有する錯体では、非常に広い温度範囲で徐々に原子価の平均化が進行し、相転移としては共同現象性 (cooperativity) が極めて弱いものとなっています。粉末 X 線回折の結果、本錯体は層状構造をとっておりアルキル長鎖で構成された層と錯体コアの層が交互積層しています。見方を変えますと固形パラフィンの中に混合原子価三核クラスターの層がサンドイッチされた状態になっており、電子移動に基づく三核クラスターの秩序・無秩序運動の歪をパラフィン層が吸収していると考えられます。共同現象性の違いは興味深いことで、今後の究明課題となっています。

(徂徠道夫)

参考文献

徂徠道夫, 中本忠宏, 片田元己, 北川 進, 佐野博敏, 遠藤和豊, 第 45 回錯体化学討論会 (福岡), 1B05(1995).