

研究紹介 14

混合原子価 3 核錯体 $[\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$ における分子内電子移動 (続報)

化学式 $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3]$ (Sol) (M: Fe or Mn, L: ピリジン or ピリジン誘導体, Sol: 溶媒和分子) で表される混合原子価錯体では、温度変化により原子価状態が変化しますが、溶媒和分子が存在しないと原子価揺動は起こりません (S. M. Oh, D. N. Hendrickson, K. L. Hassett, R. E. Davis, *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)). しかし架橋配位子酢酸のメチル基を炭素数 13 の長鎖炭化水素で置換したミリスチン酸を配位子とする混合原子価錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$ 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判明しました (T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, *Chem. Lett.*, 225 (1990)). この錯体の熱容量を測定したところ、Fig. 1 に示したように 200 K 近辺に小さな熱異常が観測されました。過剰部分を取り出してプロットしたのが Fig. 2 です。その結果、170 K と 195 K を二つの極大とするブロードな熱異常が観測されました。熱異常がみられる温度領域は 140 K から 220 K にわたっていますが、これはメスbauer 分光の結果と符合しているので、この熱異常は低温での混在原子価状態から高温での平均原子価状態への変化に対応する相転移とみなせます。しかし相転移エントロピーは $\Delta S = 13.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、理論的考察による断熱ポテンシャルから期待される $R \ln 3$ ($= 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) あるいは $R \ln 4$ ($= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) より幾分大きな値となりました。過剰な寄与が何に基づくのか、また相転移がなぜ 2 段階で起こるかも不明でした。ここまでの話は既に本レポート No. 16 で研究紹介しました。

これらの疑問点を解明する目的で、今回は混合原子価ではない類似錯体 $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$ を合成し、その熱容量を測定した

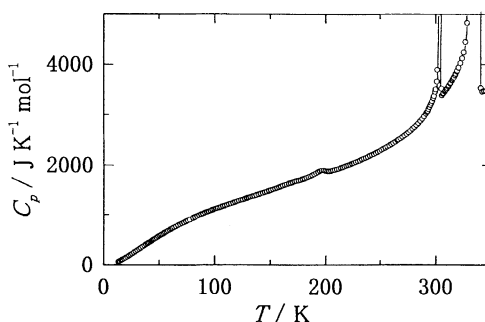


Fig. 1. Molar heat capacity of the mixed-valent tri-nuclear iron complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$. The small anomaly around 200 K is related to the intramolecular electron transfer.

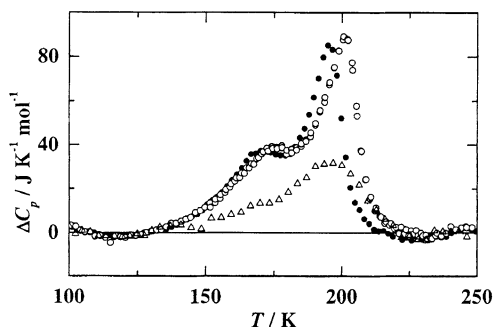


Fig. 2. Excess heat capacities around 200 K. Closed and open circles correspond to the as-grown and the once-melted samples of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$, respectively. Open triangles imply the data for $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$.

ので報告します。Fig. 2 に示したように、本錯体も 140 K から 220 K 領域で非常にブロードな熱異常を示しました。極大値を与える温度は約 195 K ですが、熱異常の形は混合原子価錯体の低温側の熱異常と酷似しています。熱異常の原因は現時点では不明ですが、混合原子価ではない本錯体が熱異常を示すことから、以前に報告した混合原子価錯体の低温側のピークは、分子

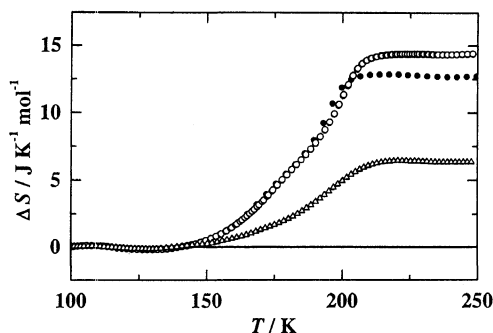


Fig. 3. Entropy gains at the heat capacity anomalies around 200K. Closed and open circles correspond to the as-grown and the once-melted samples of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$, respectively. Open triangles imply the data for $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$

内電子移動とは無関係な熱異常であることが判明しました。本錯体の転移エントロピーは $\Delta S = 6.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決定されました (Fig. 3 参照)。混合原子価錯体の転移エントロピーから今回の値を差し引くと、分子内電子移動に基づ

くエントロピーとして $R \ln 3$ より幾分小さい $\Delta S = 7.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が得られました。原因として二つの可能性が考えられます。一つは混合原子価錯体の高温相では十分に原子価の平均化が起こっていないので小さなエントロピーになったという考え方。もう一つは、分子内電子移動とは関係の無い方の相転移のエントロピーが、両錯体で等しくなる必然性が無く、たまたま本錯体の方が大きかっただけだとすると、混合原子価錯体のエントロピーを過小評価したことになる、という可能性です。どちらかに決着をつけるには高温相での精密な X 線構造解析が望まれますが、後者の可能性が高いと思います。(徂徠道夫)

発表

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).

徂徠道夫・Ashis Bhattacharjee・中本忠宏・片田元己・北川 進・佐野博敏・遠藤和豊 第49回錯体化学討論会(札幌), 3G3-F07 (1999).

Revisit to the Intramolecular Electron Transfer in the Mixed-Valence Complex $[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$

Intramolecular electron transfer in the mixed-valence complex $[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$) occurs in cooperation with order-disorder phase transition of the solvate molecule stoichiometrically amalgamated in the crystal lattice. However, in the case of the complex with long alkyl chains ($\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$) the electron transfer can occur without coexistence of any solvate molecules. The entropy gain at the phase transition is fairly large in comparison with $R \ln 3$ (or $R \ln 4$) expected from the adiabatic potential. In order to clarify these points, heat capacity measurements were made for the analogous complex $[\text{Co}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$. This complex also exhibited a heat capacity anomaly. The entropy gain was close to the excess part of the transition entropy found for the mixed-valence complex. (by M. Sorai)