

混合原子価三核鉄錯体の熱容量

—— 対称性と相転移 ——

溶媒分子の配向運動とカップルした混合原子価三核鉄錯体の原子価平均化相転移については、これまでも本レポートで度々報告してきました。しかし、溶媒和分子を含まない系でも原子価平均化現象が観測されることがわかったため、その熱容量測定についても報告しました。これまでの報告では、明確な相転移ピークが観測されており、室温相の空間群が $R32$ の $[M_3O(L_2)_6(L_1)_3] \cdot S$ ($M:Fe$ または Mn , $L_2:2$ 座配位子, $L_1:1$ 座配位子, S :溶媒和分子) という化合物です。それら全てに共通点があり、(i)相転移が必ず室温以下で起こる、(ii)転移温度以上で ^{57}Fe メスバウアースペクトルが平均原子価状態に帰属できる 1 種類のダブルレットのみ観測され、ちょうど転移温度(T_c)に一致してスペクトルの形状が変化し始め、温度が下がるにつれて局在原子価状態へと近づいてゆく、というものです。 T_c 以下では結晶学的 3 回軸が失われるということが確認されている系もあることから、この種の相転移の本質として巨視的対称性の破れが関係していると考えられます。

このことを確かめるために、以下の三つの錯体について熱容量測定を行いました。(1) $[Fe_3O(O_2CCH_3)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ (単斜晶系, $C2/c$)、(2) $[Fe_3O(O_2CCH_2I)_6(H_2O)_3]$ (三方晶系, $R3$)、(3) $[Fe_3O(O_2CCl_3)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ (六方晶系, $P6_3/m$) です。(1) は混合原子価三核鉄錯体の中で初めて合成された化合物であり、 ^{57}Fe メスバウアー分光法で分子内電子移動現象が最初に観測された系です。構造が解かれたのは比較的最近のことであり、Fig. 1 に示したような疑似的 3 回対称の構造をしています。また、112 K まで空間群が変化しないことが確かめられています。溶媒や配位子の運動も確認されていないことから、低対称性結晶の場合の分子内電子移動現象に由来する熱異常が観測されると期待できます。(2)と(3)は、室温相が結晶学的 3 回対称性であっても、 $R32$ 以外の空間群であり、 $L1=$ ピリジンあるいはその誘導体という系を避けた結果選ばれたものです。いずれも中心酸素が結晶学的

3 回軸上にあり、 ^{57}Fe メスバウアー分光法で分子内電子移動現象が観測されている系です。これらには対称性の破れを伴う相転移が期待されます。

Fig. 2 は、(1)のモル熱容量です。130 K 以上に幅広い熱異常がみられますが、鋭いピークをもった熱異常は観測されませんでした。(2)と(3)については室温以下に相転移はおろか、熱異常すら確認できませんでした。実は(2)については $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(O_2CCH_2I)_6(H_2O)_3]$ であると思われていた化合物が、 $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(O_2CCH_2I)_6(H_2O)_3][Fe^{III}O(O_2CCH_2I)_6(H_2O)_3]I$ と表すべき化合物であることが、単結晶を用いた構造解析に

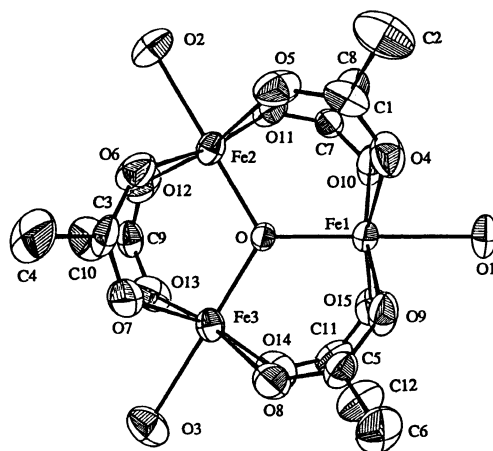


Fig. 1. Molecular structure of $[Fe_3O(O_2CCH_3)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ at room temperature.

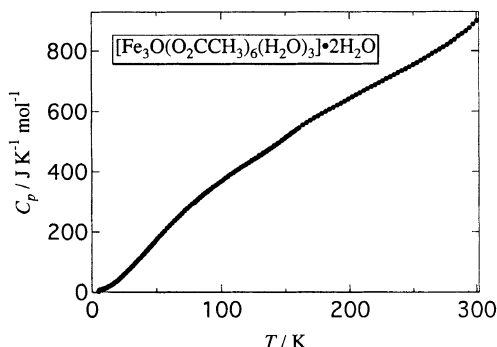


Fig. 2. Molar heat capacity of $[Fe_3O(O_2CCH_3)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$.

よって明かとなったので除外します。

ここで、鉄の混合原子価三核錯体の原子価平均化相転移現象について、「平均化」という言葉にとらわれずに、室温から温度を降下させて「局在化」の方向で考えてみることにします。

Fig. 3 は平均原子価（室温）相が結晶学的 3 回対称である場合の、相転移現象を説明する模式図です。詳しく説明するには紙面が足りませんので、おおよそのことは Fig. 3 の中に書き入れておきました。鉄の混合原子価三核錯体はクラス II 化合物なので、過剰電子の捕捉によって実際には歪んだ 2 等辺三角形の構造をしています。そのために錯体は電気的双極子モーメントを持ちます。結晶学的 3 回軸上で、三つの方向が均等に現れるように電子移動を起こしていれば、時間平均されてモーメントはゼロになります。しかし、結晶格子が歪み、環境の異方性が生じると、特定の方向を向いた場合が安定になり、ボルツマン分布的にその状態に落ち込んでゆきます。それと同時に分子の電気的双極子モーメントも大きくなるため、環境の異方性に拍車がかかり、準位幅を増大させます。そして、いずれは 1 つの状態のみにしか分布できなくなり、局在原子価状態になってしまうのです。ここで、双極子モーメント間の相互作用自体はあまり強くないと考えられ、秩序を生み出す原動力にはならず、その電場によって環境の異方性を生じさせることに寄与しているに過ぎないと考えられます。すると、(3) に熱異常が観測されなかったことも説明できます。格子の歪み自体は弾性エネルギーの損失にあたるため、もし系全体の安定化が得られないのであれば、格子が歪まないまま、つまり巨視的な対称性の低下を伴わないまま、電子移動速度を緩めてゆくことになります。これは低温でガラス状態になる可能性を示しており、もしそうなれば目で熱

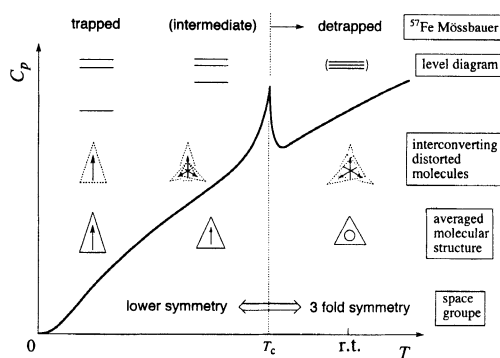


Fig. 3. Schematic representation of the valence-trapping phase transition in $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]$ whose crystal has crystallographic 3-fold symmetry at room temperature.

異常とわかるような異常が観測されないことになります。

一方、(1)のように室温相の対称性が低い場合は、単純には Fig. 3 上で室温(r.t.)を T_c 以下に持ってきて、そこから低温側のみを考えればよいことになります。たとえわずかであっても環境の異方性が最初から存在するため、格子歪みを生じるまでもなく 1 つの安定な状態に落ち込んでゆくことができます。この場合に期待される熱異常は、熱励起に基づく分のみです。準位幅に温度依存性があるので、いわゆるショットキー型熱容量にはなりませんが、幅広く、総エントロピー変化が $R\ln 3$ に満たない程度の熱異常が観測されると予測できます。(1)の幅広い熱異常はこれに相当するものと考えられます。

(中本宏宏, 徂徠道夫)

発表

中本宏宏, 宮崎裕司, 徂徠道夫, 第 51 回錯体化学討論会 (松江), 1g-F18 (2001).

Heat Capacities of Mixed-Valence Trinuclear Iron Complexes: Symmetry and Phase Transition.

Heat capacities of three mixed-valence complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}_{0.5}$ (2), and $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCl}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) were measured. The crystal system, space group, and point group of molecule of each complex are (1) monoclinic, $C2/c$, E (2) trigonal, $R\bar{3}$, C_3 , and (3) hexagonal, $P6_3/m$, C_{3h} . A broad thermal anomaly was observed in (1), while no thermal anomaly was observed both in (2) and in (3). The valence-trapping phase transition mechanism is discussed in connection with spontaneous breakdown of macroscopic symmetry. (by T. Nakamoto & M. Sorai)