

混合原子価三核ヨード酢酸鉄錯体の構造と熱容量

昨年の本レポートで、二つの混合原子価三核鉄錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCl}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について報告しましたが、今回はそれらと一緒に紹介することができなかったヨード酢酸錯体について報告します。以前この錯体は $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ であると思われていましたが、通常の混合原子価三核錯体とは少し変わったものであることがわかりました。粉末としてこの錯体を得たという報告は既に存在していましたが、後に結晶性の試料が得られるようになり、 ^{57}Fe メスbauer分光法により混合原子価状態が詳しく調べられました。結果は低温では2価と3価が区別できる局在原子価状態ですが、室温では幅の広いスペクトルが観測されるのみで、そのスペクトルは平均原子価状態に帰属されました。つまり原子価状態が温度に依存して変化する原子価平均化現象を示したわけですが、低温においても2価の面積強度が理論値である1/3よりはるかに少ないという不可解な点も見られました。私達は熱力学の立場からから説明するため、黒色の良好な結晶性の試料を合成し熱容量測定を行いました。原子価状態の変化に伴う何らかの熱異常が観測されてもいいはずだと考えていましたが、Fig. 1 に示したように熱容量測定ではこれといった熱異常は観測されませんでした。この時点では構造が決められていなかった

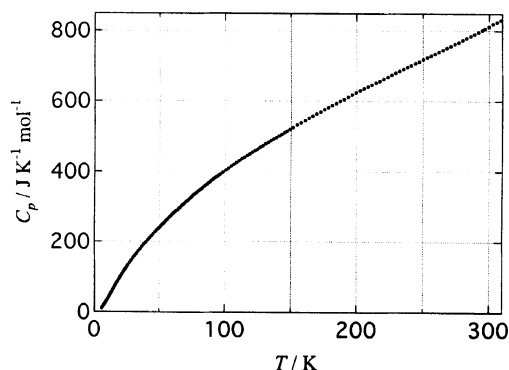


Fig. 1. Molar heat capacity of $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}$.

ため、それならばと構造解析を行ったところ、類似の錯体とは異なる特徴を持っていたことがわかり、いくつかの疑問が解決しました。

Fig. 2 に ORTEP 図を示します。晶系は三方晶系で空間群は $R\bar{3}$ です。中心の酸素が結晶学的 3 回軸上にあるため、三つの鉄原子は全て等価に見えます。ORTEP 図を見る限り、よくある三核錯体の骨格ですが、この結晶にはヨウ素イオンがカウンター陰イオンとして含まれていました。原料中にヨウ素イオンは含まれていないことから、このヨウ素イオンはヨード酢酸が分解して生じたものと考えer以外ありません。 Fe_3O 錯体とヨウ素イオンの組成がもし 1 : 1 であれば、化学式は $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}$ となりますが、これならばよく知られた鉄が全部 + 3 価の三核錯体です（ただし、これはこれで今までに報告されていない錯体です）。しかし、結晶学的な要請から錯体とヨウ素イオンの比は 2 : 1 でなければなりません。つまり正しい化学式は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{I}$ ということです。すると、全体の電荷のバランスを考えた場合、 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}$ という錯体であると結論せざるを得ません。もしそうであれば、鉄 2 価と鉄 3 価の比が 1 : 5 となり、 ^{57}Fe メスbauer スペクトルの 2 価の比率が通常の混合原子価三

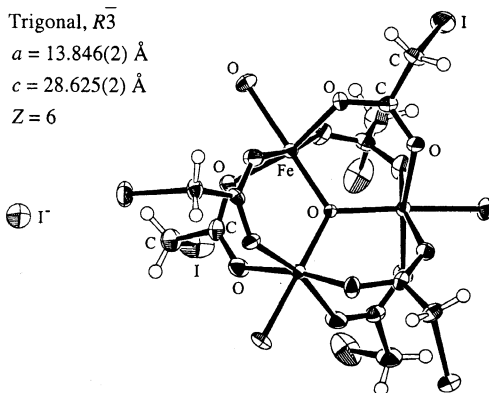


Fig. 2. Structure of $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}$ at room temperature.

核錯体 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ を想定した1:2よりも少なくなっていたことも理解できます。また、メスバウアースペクトルは2種類の錯体の足し合わせとして解析される必要があります。三核錯体中の鉄の形式酸化数の組み合わせは $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ と Fe_3^{III} 以外は知られていないので、他の可能性は考えられません。

この結晶中には原子価状態の異なる三核錯体ユニットが2種類含まれているにもかかわらず、X線構造解析で両者を区別することができないため、その配列が規則的か不規則であるのかわかりません。したがって2種類の錯体がちょうど1:1の比率で含まれているとは限らないのですが、仮に配列に規則性がなかったとしても、ヨウ素イオンの位置は三核錯体の位置の半数を越えることができません。そのため1:1からずれたとしても $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}$ の方が少ない場合に限られます。また、あまり大きく比率がずれるとX線構造解析で見たヨウ素イオンの影が薄くなってしまい、構造解析結果にもその影響が現れるはずですが、特に異常は見られません。したがって、仮に配列が不規則であったとしてもほぼ1:1の比率となっているか、実際には規則性を持って配列しているものと考えられます。このような結晶は、あたかも混合原子価錯体とその酸化型錯体の混晶にみだてることができます。つまり分子内電子移動を示す混合原子価錯体を分子内電子移動が起きない酸化型の三核錯体で薄めたという状況ができているということです。もっとも、個々の錯体

が単独で同形の結晶を作るわけではないので、本当の意味での混晶ではありませんが、性質の異なる分子が結晶学的に同一のサイトを占めるという点ではどちらも同じです。

では、混合原子価錯体を分子内電子移動が起きない(歪みのない)分子で薄めた場合どのようなことが期待できるのでしょうか?初期状態(室温相)は結晶学的3回対称の構造であり、分子内電子移動が起きている状態(歪んだ分子の配向の動的無秩序状態)ですから、通常であれば対称性の低下による格子歪みを伴った相転移が観測されると予測されます。しかし、相転移は観測されなかったことから、格子歪みを伴わずに原子価が局在化したものと思われます。低温では非常に遅いながらも電子移動が起きているか、完全に止まってしまった静的無秩序状態なのかは判断が難しいところですが、いずれにしても結晶の半分を占めている電子捕捉による歪みのない分子が、対称性の低下によって邪魔な存在として働いたと考えられます。さらに明確にするには、低温でも室温相と同じ3回対称の構造であることを確かめる必要があります。

(中本忠宏, 徂徠道夫)

発表

T. Nakamoto, Q. Wang, Y. Miyazaki, M. Sorai, *Polyhedron*, **21**, 1299-1304 (2002).

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

Crystal Structure and Heat Capacity of Mixed-Valence Trinuclear Iron Iodoacetate Complex.

Crystal structure of the mixed-valence iron iodoacetate complex was determined. The reasonable chemical formula of the mixed-valence trinuclear iron iodoacetate complex, which has so far been characterized as $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, turned out to be $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{I})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{I}$ (1). Neither phase transition nor thermal anomaly was observed in (1), although the valence detrapping phenomenon has been observed in the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. This fact indicates that the valence-detrapping phenomenon in (1) occurs without any phase transition, leading (1) to a glassy state, probably because the crystal of (1) is just like a solid solution of distorted mixed-valence $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ complexes and permanently undistorted $\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}$ complexes which may act as an inhibitor for a cooperative valence-trapping.

(by T. Nakamoto & M. Sorai)