

二核混合原子価錯体 $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ena})_2](\text{BF}_4)_2$ における分子内電子移動

生体内には、ヘモグロビンなどのように分子内に鉄を含む金属タンパク質が存在します。無脊椎動物中に存在する酸素運搬金属タンパク質のように一分子中に二つの鉄を含むものもあり、それらは中心金属がある電子状態をとる時にその役割を果たします。そこで鉄の電子状態や分子内電子移動の機構は興味ある問題であり、それら鉄二核金属タンパク質と中心金属のまわりの環境が似ているモデル物質として前田ら（第42回錯体化学討論会，2B04（1992））により図1の化合物が合成され、 ^{57}Fe メスbauer効果を用いて分子内電子移動速度の研究がなされました。それによると、広い温度範囲にわたってメスbauer分光の時間スケールをまたいで電子が局在状態から非局在状態へ変化しているのが観測されました。我々は以前から電子の局在-非局在転移を研究テーマの一つとして熱力学的立場から追求してきました。三核錯体についてはほぼその機構が解明されましたが、二核錯体については分子内電子移動機構が多彩であり、統一的な解釈を妨げています。そこで、より詳しい知見を得ようと、この錯体を2.7728 g 用いて研究室既設の断熱型熱量計で13-300 Kの温度領域の熱容量を測定しました。

熱容量の全体図を示すのを省略し、いきなり過剰熱容量（図2）の議論に入ります。210 Kと225 K付近に極大値を二つ持った180 Kから260 Kという広い温度範囲の熱異常が観測されました。この広い温度範囲は、前田らのメスbauer分光の結果と一致しています。したがって、この熱異常は分子内電子移動と深く関わっていることが分かります。熱異常に基づくエンタルピーとエントロピーはそれぞれ1.64 kJ mol⁻¹と7.55 JK⁻¹ mol⁻¹でした。この熱異常が電子の局在-非局在転移に起因するだけならば、局在から非局在に伴って分子の安定な構造が一つから二つに増えるので $R\ln 2$ に相当する5.76 JK⁻¹ mol⁻¹のエントロピーを獲得すると考えられます。しかし、実測のエントロピー変化はそれよ

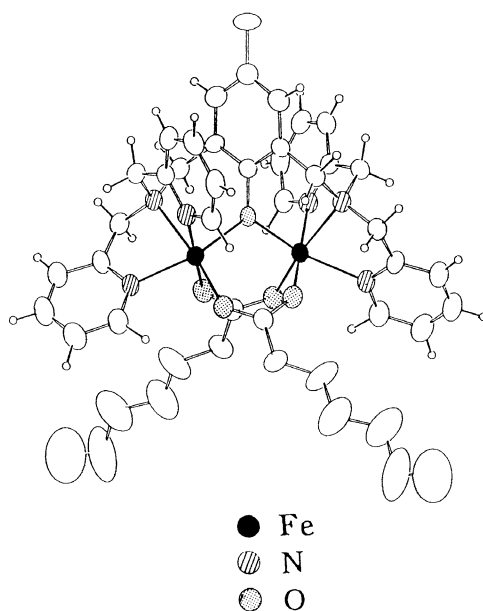


Fig.1 Molecular structure of the $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ena})_2]^{2+}$ cation.

り約2 JK⁻¹ mol⁻¹大きくなっています。これまで熱測定が行われた二核錯体の局在-非局在転移では、 $R\ln 2$ もしくはそれ以下のエントロピー変化でした。本錯体は例外的に $R\ln 2$ よりも大きな値となりました。極大値が二つあるので、どちらか一方のピークが電子の局在-非局在転移によるもので、他方のピークが別の要因に基づく熱異常なのではないかと考えて、ガウス型関数で分離しました。図2のAとBがガウス型関数で、CはAとBをたし合わせたものです。ピークA、B、Cのエントロピーはそれぞれ6.97, 0.61, 7.58 JK⁻¹ mol⁻¹でした。残念ながらAもBも $R\ln 2$ (=5.76) には一致しませんでした。ガウス分布の仮定がよくなかったのか接近したピークの分離の限界なのか、あるいはこの分離が正当に行われており、 $R\ln 2$ からのずれが本質をついたものなのか、現時点では判定できなくなりました。

次に、 $R\ln 2$ よりエントロピーが大きくなっ

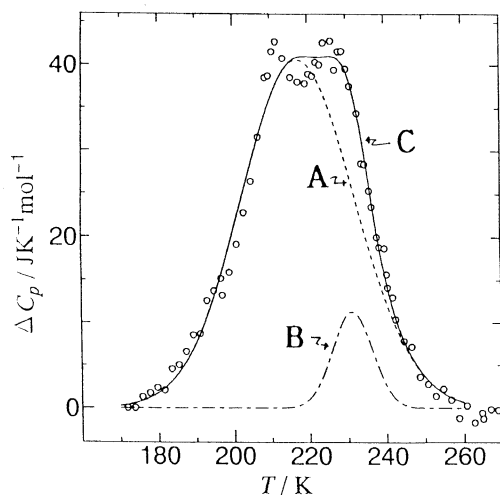


Fig.2 Excess heat capacity of the present complex. The curve C indicates the sum of two Gaussian functions A and B.

た理由について考察します。図1より配位子の一部を構成するエナント酸の熱運動異方性（サーマルエリプソイド）が大きいことが分かります。これより，例えばC—C軸まわりの回転が激しくなるなどの運動の変化が転移に伴って起こりエントロピーを獲得しているのかもしれませんが。アルキル鎖長を変えると局在-非局在転移温度が変わるのでアルキル鎖がこの転移で何らかの役割を担っているのは明らかです。

その他に考えられるのが，陰イオン BF_4^- による寄与です。共鳴周波数40.2 MHzの装置で液体ヘリウム温度から室温にかけて ^{19}F 核の固体FTNMRの測定を行いました。すると線幅に80 K付近から180 Kという広い温度範囲にわたって尖鋭化がおこっていることが分かりました（図3）。尖鋭化の温度範囲も非常に広いことなどから，通常の分子運動だけでは考えにくく，鉄の電子との相関があるのではないかと推定されますが，現在のところはっきりとしたこ

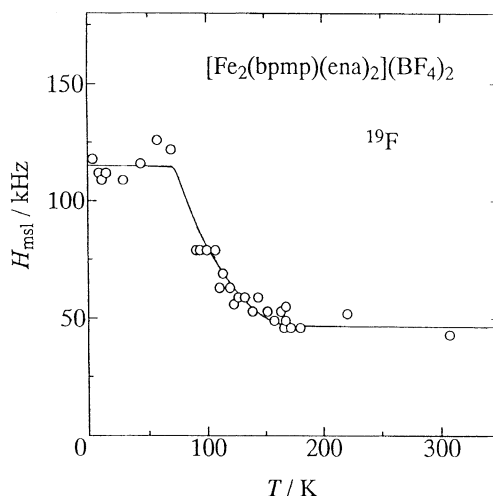


Fig.3 Temperature dependence of the line width of ^{19}F NMR peak.

とは分かりません。陰イオンの運動状態の変化や位置の変化が局在-非局在転移に大きな影響を与えている可能性は十分あります。

今後，二核錯体の局在-非局在転移機構にはどのようなことが関与しているのか知るために，単結晶のX線構造解析を転移温度の前後で行い構造を比較することや， ^{19}F 核のNMRの解析をさらに続けていき，陰イオンの位置や運動状態の変化を調べたり，アルキル鎖長の異なった一連の化合物の熱測定を行うことによって，アルキル鎖長の役割を追求していきたいと考えています。

^{19}F 核のNMR測定では，中村亘男教授，江口太郎博士に大変お世話になりました。深くお礼申し上げます。（川村朋子）

参考文献

川村朋子，前田米蔵，徂徠道夫，第43回錯体化学討論会（仙台）1B07（1993）。