

混合原子価三核ルテニウム錯体の熱容量

—— 価数揺動か非局在か？ ——

これまで $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3]$ 型の混合原子価三核鉄錯体の熱容量測定について多くの報告を行ってきましたが、今回初めてルテニウムの混合原子価三核錯体 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3]$ の熱容量測定を行いましたので報告します。ルテニウムは周期表上では鉄のすぐ下に位置している元素であり、鉄と同じ分子構造を持つ三核カルボン酸錯体を作ることが以前から知られていました。これまではもっぱら溶液中での反応や電気化学的性質を中心に研究が行われており、鉄錯体と同様の観点からの分子内電子移動についての研究はありませんでした。その理由の一つは、ルテニウムのメスバウアー分光法が鉄と同じようには利用できない点にあります。ルテニウムにも一応メスバウアー核種が存在しますが、測定が簡便でなく、液体ヘリウム温度でなければ測定できないため、肝心のルテニウムの原子価状態の温度依存性を知ることができません。しかし、以前に当センターにおいて、やはりメスバウアー核種を持たないマンガンの混合原子価三核錯体 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ の熱容量測定を行い、原子価平均化相転移を見出すことに成功していることから(No. 8)、ルテニウム錯体への応用も可能であると考えました。

今回用いた試料は $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ と $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CN-Xy})_3]$ (CN-Xy = 2, 6-dimethylphenyl isocyanide) です。 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ (以後ピリジン錯体と呼びます) の室温における構造は、鉄やマンガン錯体と結晶学的に同形で空間群は $R\bar{3}2$ です。中心の酸素が3回軸上にあるため、三つのルテニウムは全て等価に見え、正三角形の構造をしています。結晶溶媒としてピリジンが1:1の割合で含まれています。Fig. 1はピリジン錯体のモル熱容量です。鉄錯体やマンガン錯体とは対照的に、室温以下には相転移らしき熱異常は観測されませんでした。鉄やマンガン錯体が室温相で正三角形であるのは、歪んだ構造が価数揺動現象により時間平均されているに過ぎませんが、ルテニウム錯体がもし同じように室温で分

子内電子移動を起こしているのであれば、3回対称の構造から低対称の構造へ転移する可能性があります。それが起こらないということは、一つの可能性としてルテニウム三核錯体が正三角形であるのは、「過剰電子」の非局在化による本質的なものであり、いわゆるクラスIII化合物に属しているためであるということになります。しかし、本レポートでも紹介しているように、クラスII化合物がガラス状態になる可能性も否定できません。

他方の $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CN-Xy})_3]$ (以後 CN-Xy 錯体と呼びます) の構造を Fig. 2 に示します。晶系および空間群は単斜晶系 $P2_1/c$ であり、分子は恒等操作以外の対称性を持っていませんが、疑似的な3回対称の構造をしています。Fig. 3は CN-Xy 錯体のモル熱容量です。図中矢印で示した位置に明らかな熱異常が観測されました。CN-Xy 錯体は溶媒分子も含んでおらず、むしろこちらにこそ熱異常が観測されないであろうと思われていただけに、何に基づく異常であるか興味を持たれます。そこで、東北大学の伊藤翼先生の研究室で構造解析結果を再検討してもらった結果、思わぬところに熱異常の原因になりそうなディスオーダーが発見されました。Fig. 2のORTEP図で、ルテニウムに架橋配位している酢酸の酸素原子の熱楕円体が異常に長いことから、酢酸配位子のディスオーダーとして、二つの位置に分解できることがわ

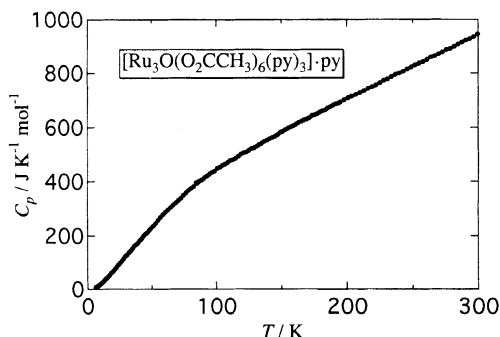


Fig. 1. Molar heat capacity of $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$.

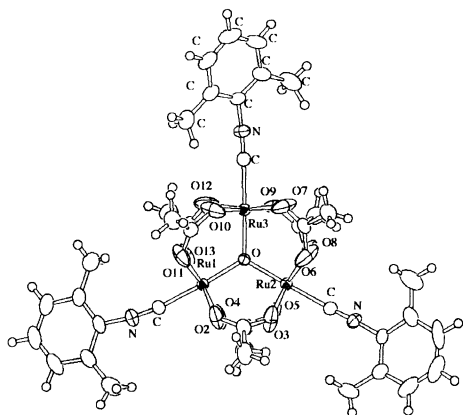


Fig. 2. Molecular structure of $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CN-Xy})_3]$.

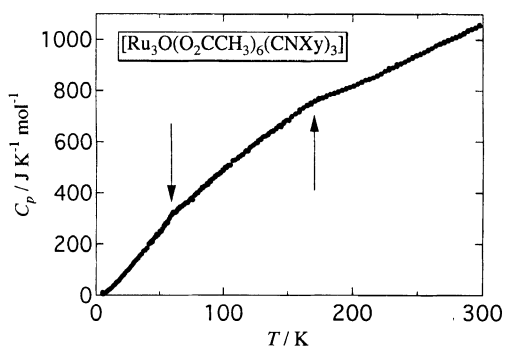


Fig. 3. Molar heat capacity of $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CN-Xy})_3]$.

かりました。ちょうど、MMX 系のジチオカルボン酸のディスオーダーと同じです。もしこのディスオーダーが動的なものであれば、Fig. 5 に示したような $\text{C}-\text{CH}_3$ 結合軸を回転軸とする運動であると考えられます。酢酸の二つの

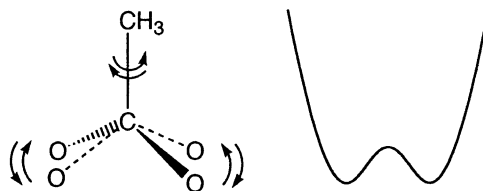


Fig. 4. Proposed disorder and potential curve of acetate ligand.

配向は 2 重極小型のポテンシャル曲線を描くため、振幅の大きな単なる振動（ピリジン錯体の酢酸酸素の熱楕円体も少し長いのはそのせいです）とは異なります。現状では、このディスオーダーが動的か静的かは判別できませんが、熱異常に関係している可能性は高いと思われます。本来の目的である、価数揺動か非局在状態かを熱容量測定から判断するには、もう少し多くの系についての測定が必要と思われますが、今のところ分子内電子移動に基づくと思われる熱異常が観測されていないことから、非局在状態である可能性が高いと結論せざるを得ないのが現状です。どうして、基底状態として鉄錯体が局在状態をとり、ルテニウム錯体が非局在状態をとるのか、その理由ははっきりとはわかっていません。

本研究は東北大学伊藤翼教授グループとの協同研究です。

(中本忠宏, 徂徠道夫)

発表

中本忠宏, 宮崎裕司, 佐野智久, 山口 正, 伊藤 翼, 徂徠道夫, 第 51 回錯体化学討論会 (松江), 2P-F08 (2001).

Heat Capacities of Mixed-Valence Trinuclear Ruthenium Complexes: Fluctuation or Delocalization?

Heat capacities of two mixed-valence trinuclear ruthenium acetate complexes, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\text{L}_3] \cdot \text{S}$ where $\text{L} = \text{py}$ and $\text{S} = \text{py}$ or $\text{L} = \text{CN-Xy}$, were measured. No anomaly was observed in $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ below room temperature, while broad anomalies were observed in $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CN-Xy})_3]$. The origin of the anomaly of the latter complex was tentatively attributed to an order-disorder of coordinated acetate ligands, based on the result from single crystal structure determination. No thermal anomaly attributable to the intramolecular electron transfer indicates that the mixed-valence Ru_3O complexes are in an electron-delocalized state (Class III).

(by T. Nakamoto & M. Sorai)