

混合原子価ピバル酸鉄錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$ の相転移

混合原子価ピバル酸鉄三核錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$ は、固体中で3つの鉄原子のうち2つのみで分子内電子移動が起きていることが類似の錯体中で最初に確認された系です (Wu. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1657 (1994)). X線構造解析, ^{57}Fe メスbauer分光測定によると、室温では見かけ上 $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2.5+}\text{Fe}^{2.5+}$ の原子価状態の分子であるかのように見えています (Wu. et al., *Inorg. Chem.*, **37**, 1913 (1998)). なぜ1つの鉄原子だけが分子内電子移動に係らないのか理由はよくわかっていませんが、同じようなことは他の三核鉄錯体でも起きていることがわかっています。これまでの報告から、中心酸素が結晶学的3回軸上に置かれている場合にはこのようなことは起こらず、低い対称性の位置に置かれている場合に見られるようです。

本錯体の ^{57}Fe メスbauerスペクトルは、100 K 付近で急激に変化することが報告されており (Fig. 1), 分子内電子移動現象が関係する一次相転移があると予測されていました。しかし、最近 10 K から 295 K の温度範囲でこの錯体の単結晶構造解析が行われましたが、この温度領域では空間群が $P2_1$ のまま変化せず、格子定数に顕著な跳びも見られないことから、構造相転移は起きていないと結論されました (Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11370

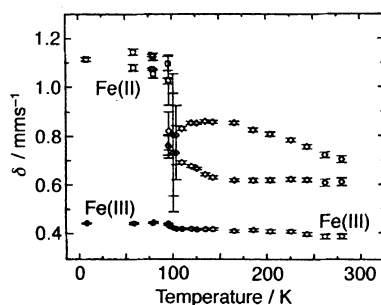


Fig. 1. Temperature dependence of the isomer shift of ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$.

(2000)). ただし 100 K 以下では、中心酸素-鉄距離に奇妙な温度依存性が観測されたり、室温で2つの位置を占めている *tert*-ブチル基の秩序化が起こるということが見いだされており、何かしらの熱異常が観測される可能性もあります。

そこで今回新たに試料を合成し、熱容量測定を行いました。その結果を Fig. 2 に示しましたが、メスbauerスペクトルから予測された温度よりやや高い 137.42 K に一次相転移に基づく鋭い熱異常が観測されました。250 K 付近に見られる小さな熱異常は、ピバル酸の塩などの不純物の混入によると思われるが、重さにして 0.1% 以下と見積もられたため解析においては無視しました。事実、小さな結晶 1 個で DSC 測定行ったところ、130 K 付近に相転移ピークがヒステリシスを伴って観測され、転移エンタルピーもおおよそ一致しました。相転移エントロピーは $\Delta S = 16.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められ、 $R \ln 8 = 17.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に近い値であることがわかりました。低温での構造解析結果によると、室温で5個の乱れた *tert*-ブチル

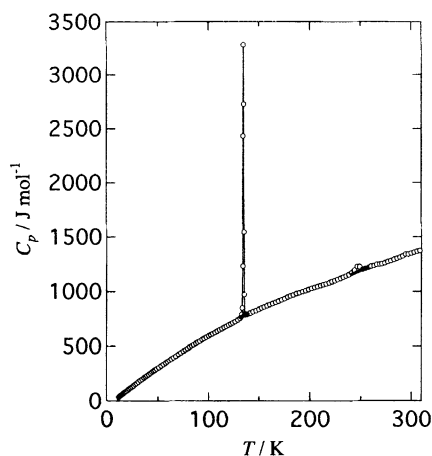


Fig. 2. Molar heat capacity of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$. Small peak observed at $\sim 250 \text{ K}$ originates in impurities. Solid circles indicate the supercooling data.

基のうち1つだけが135 Kまでに秩序化することがわかっており、これが相転移に関係しているとも考えられますが、分子内電子移動に基づくエントロピー変化が $R\ln 2$ であるとして、それを含めても総エントロピー変化を説明できません。また、*tert*-ブチル基の秩序化は広い温度範囲にわたって徐々に進行するため、狭い温度範囲の熱異常ピークの起源としては適当ではありません。なお、100 K 以下には特に熱異常は観測されませんでした。

熱容量測定に用いた試料と同じバッチの試料について、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定した結果を Fig. 3 に示しました。液体窒素温度では2価と3価が1:2の面積比で観測されていますが、室温では3価と2.5価（現実にはそのようなイオンが存在しているわけではありません）に帰属できるダブルレットが1:2の面積比で観測されており、Wu らの結果と一致しています。しかし、120 K のスペクトルは液体窒素温度のものとはほぼ同じであり、以前の結果とは異っていましたが、むしろ今回の熱容量測定の結果とは矛盾しません。相転移温度近傍の測定が本稿執筆段階でできていませんが、恐らく134 K 付近で急激な変化が観測されると予測されます。なお、低温で2価のスペクトルが2つに分裂していますが、これも以前の報告と一致しています。Wilson らの構造解析結果では、結晶学的に2種類の2価のサイトを見出すことができなかったとされており、これも今後解決すべき問題です。いずれにしても、構造解析から一次相転移の証拠が得られないとは考えにくく、新しい試料を用いた低温相の構造解析も検討の余地がありそうです。なぜ以前の報

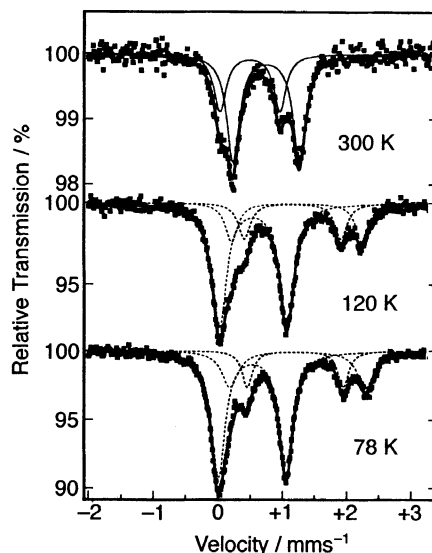


Fig. 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$.

告と相転移温度が異なるのか、まだはっきりしたことは言えませんが、Wilson らが何年も前に合成された試料を用いて構造解析を行った可能性もあることから、長い年月による経時変化で安定化が起きた可能性は否定できません。ただし、室温での構造解析を我々も行いましたが、結果は三者とも同じでした。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルは、本学基礎工学研究科那須研究室において測定させていただきました。

(中本忠宏)

発表

中本忠宏・宮崎裕司・齋藤一弥，第53回錯体化学討論会（山形），1PB132（2003）。

Phase Transition of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$

Heat capacities of freshly prepared sample of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{py})_3]$ were measured. Contrary to the previous observation by the single crystal X-ray structure determination, which could not detect any structural change in the temperature range of 10 - 295 K, a first-order phase transition was observed at 134.72 K. This temperature is higher than ~ 100 K which was predicted by Wu et al. based on the results of ^{57}Fe Mössbauer measurements. Although the result of our new measurement of ^{57}Fe Mössbauer spectra for the fresh sample showed no change in the spectra between 78 K and 120 K, implying no phase transition in this temperature range, it agrees well rather with the result of the present heat capacity measurement than the previous result.

(by T. Nakamoto)