

研究紹介 4

混合原子価プロピオン酸鉄錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$ の相転移

混合原子価酢酸鉄錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ が示す相転移については、本レポート No. 6 で紹介され、長いアルキル鎖を持つミリスチン酸錯体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_{13}\text{H}_{27})_6(\text{py})_3]$ については本レポート No.16 で紹介されましたが、その間も種々の配位子の組み合わせによる同種の錯体について調べが進んできました。アルキル基の炭素数を酢酸から1つだけ増やしたプロピオン酸ではどうなるでしょうか。通常は配位子を変えたがために構造が異ってしまう場合が多く、単純な比較をするには限界がありますが、必ず共通する現象が見えてくるはずで、プロピオン酸鉄三核錯体は、ピリジンが溶媒和した $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3] \cdot 1.5\text{py}$ と無溶媒和結晶が得られており、それらの ^{57}Fe メスバウアースペクトルが既に報告されていますが、原子価状態は単純には説明できない部分があります (Nakamoto, *et al.*, *Hyperfine Interactions*, 93, 1567 (1994)). 表題の無溶媒和結晶の ^{57}Fe

メスバウアースペクトルは Fig. 1 に示した温度依存性を示し、189 K と 194 K の間に一次相転移があることがわかっています。低温では2価と3価が1:2の面積比で観測されていますが、189 K では少なくとも3成分見えています。相転移温度でスペクトルが急激に変化しており、それ以上ではあまり変化が見られません。194 K 以上では一見すると四極分裂ダブルレットが二組のように見えますが、そのように解析すると分子式通りの分子としては面積比や強度比に不自然な点があり、何より帰属が困難です。かと言って、更に成分を増やしてもあまり意味のある解析結果が得られるとは思えません。

そこで、まだ行われていなかった単結晶構造解析を行いました。ORTEP 図を Fig. 2 に示しましたが、ごく普通に見られる三核錯体の構造をしていました。ピリジン環と鉄が作る三角形の二面角が、3つとも異っているのはあまり見かけないタイプです。結晶溶媒は含まれておらず、配位子の位置の乱れも見られません。分子は一般位置にあり、全ての原子が独立であるため3つの鉄原子は全て非等価です。Fig.2 に示したように鉄と中心酸素の距離も3つとも異なっていますが、この距離をもとに見かけの価

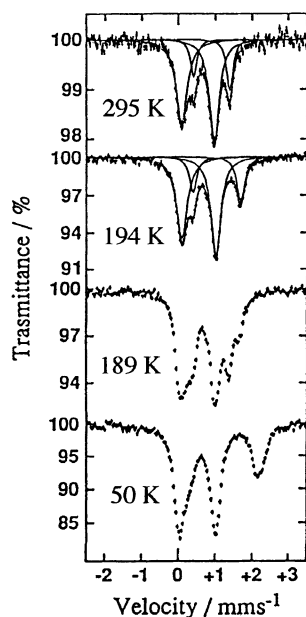


Fig. 1. Selected ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$.

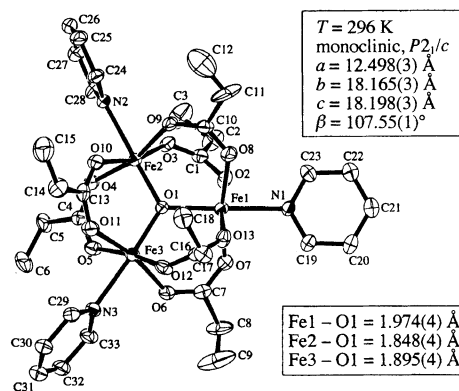


Fig. 2. Molecular structure of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$ at 296 K ($R_1 = 6.0\%$).

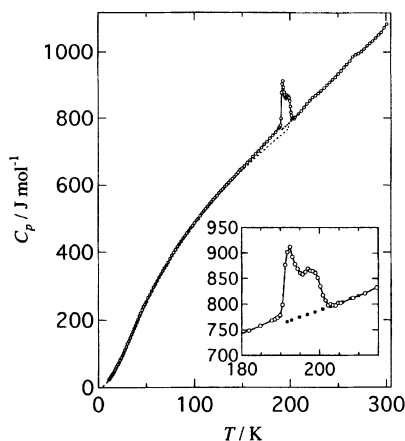


Fig. 3. Molar heat capacity of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$. Broken curve indicates the tentative normal heat capacity. Solid circles indicate the supercooling data. The inset shows an expansion of the temperature range in the vicinity of the phase transition.

数を見積もることができます。鉄と中心酸素の結合距離が、Fe(III)の場合は約 $1.85\text{\AA}$ 、Fe(II)の場合は約 $2.0\text{\AA}$ 強となることから、Fe2のみ室温でも分子内電子移動にほとんど関わらず3価のままであると結論できます。しかし Fe1 と Fe3 は中間的な値を示しており、 $2\text{\AA}$ に近い Fe1 は過剰電子が存在する確率が高く（2価でいる割合が多い）、Fe3 にも少ないながら過剰電子が存在する確率があるということになります。しかし、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルからは、すぐには3種類の鉄サイトがあると判断することはできず、構造解析の結果とも整合性がないように見えます。このあたりは、このような分子性の混合原子価鉄錯体が示す価数揺動現象によ

る動的メスバウアースペクトルを、ローレンツ関数によってフィッティングし帰属を行うことの限界を示すものであり、現実に起きている現象に則した解析法を適用する必要があると思われます。

熱容量測定の結果を Fig. 3 に示します。190 K から 200 K にかけてやや幅広い二重のピークが観測されました。過冷却を示すことから一次相転移であることがわかります。一見すると高温相のベースラインが低温相よりも下側に来ており、このことが低温相のベースラインの決定を難しくしています。高温相のベースラインが低温相よりも下側に来る場合もありますが、ここではあまりベースラインの跳びが大きくなりすぎない範囲で、過剰熱容量が最も多くなるように Fig. 3 の破線のような仮のベースラインを引いて相転移エントロピーを求めたところ、 $8.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ となりました。それでも3回対称を失う場合に期待される $R\ln 3 = 9.13\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ よりも小さな値です。本レポート本号でも紹介している混合原子価ピバール酸鉄錯体の場合もそうでしたが、室温相で分子は結晶学的一般位置にあり、失うべき高い対称性を持っていません。さらに、本錯体では配位子の位置の乱れも無いことから、相転移エントロピーの大部分が分子内電子移動からの寄与であるとしても、 $R\ln 3$ にも満たない小さな値であることは納得できます。メスバウアースペクトルから、本錯体の相転移が分子内電子移動と何かしらの関係があることは間違いありませんが、どのような相転移が起きているのか判断するためには低温相の結晶構造解析が必要と思われます。

(中本忠宏)

Phase Transition of $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$

Crystal structure of the non-solvated mixed-valence iron propionate-pyridine complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6(\text{py})_3]$ was determined at 296 K. The crystal contained no solvate molecule and no disordering of the ligands was found. The three Fe sites are crystallographically independent and have different Fe-O distances one another. Molar heat capacities of the complex were measured and showed a double peak first-order phase transition at $\sim 190 - 200\text{ K}$, where a drastic change in the ^{57}Fe Mössbauer spectra has been observed. Even though the transition entropy was estimated to be $8.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ at the largest, the value was slightly smaller than $R\ln 3$. To clarify the origin of the phase transition, a crystal structure determination for the low-temperature phase is indispensable.

(by T. Nakamoto)