

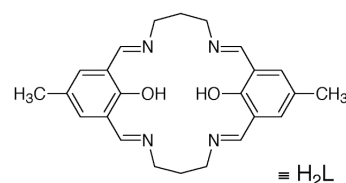
2B19

フッ素架橋型鉄四核錯体の合成とその混合原子価挙動

(東理大・理¹、京大院・工²、広大・理³、九大院・理⁴) ○宮里 裕二^{1,4}、大場 正昭²、速水 真也³、前田 米蔵⁴、大川 尚士⁴

【序論】混合原子価金属錯体は、これまで多くの研究者によって合成されており、その電子移動挙動に関する研究や分類が行われてきた。なかでも、鉄イオンを含む混合原子価錯体は、生体内の電子伝達能を有するフェロドキシンやその他の酵素内活性中心に用いられていることもあり、これまで生物無機化学の見地から注目を集めていたが、近年では、非局在型 Fe₂(II, III)錯体はその電子移動挙動から引き起こされる興味深い磁氣的挙動を示すために物性化学の見地からも興味を持たれている。ところが、これまでに報告されている混合原子価鉄錯体は二核構造を有するものがほとんどであり、特に四核構造となるとフェロドキシンのように S ドナーによって架橋された鉄-硫黄クラスターが主であった。本研究では、新たな混合原子価四核鉄錯体を合成することを目的として、フッ化物架橋型鉄四核錯体の合成を行い、その電子移動挙動について調べた。

【合成】 嫌気性条件下、メタノール溶液中にて二核化大環状配位子 H₂L に対して 2 当量の Fe(BF₄)₂·6H₂O と 1 当量の Sodium 3,5-dinitrobenzoate (Na(dnb))を反応させると褐色微結晶が得られた。それを脱水 DMF に溶解し、ジエチルエーテルを拡散させると褐色柱状結晶が得られた。得られた化合物は、元素分析と ESI/TOF-MS 測定結果から組成式{[Fe₂(L)(dnb)]₂(F)₂}(BF₄)₂ (**1**)で示される四核錯体であった。



Scheme 1 Chemical Structure of H₂L.

【結果と考察】錯体 **1** のカチオン部位の構造は、配位子 L²⁻と 2 個の鉄イオン、そして 1 個の dnb⁻から成る二核ユニットが 2 個のフッ化物イオンによって連結された四核構造を形成している (図 1)。また、二つの架橋フッ化物イオンの中心には対称心が存在しており、二核ユニット内の二つの Fe イオンは結晶学的に独立して存在している。それぞれの鉄イオンは歪んだ六配位八面体構造を有しており、equatorial 位には L²⁻のイミン窒素(av. Fe—N: 2.127 Å)とフェノール酸素(av. Fe—O: 2.008 Å)が配位し、axial 位には dnb⁻のカルボン酸酸素(av. Fe—O: 2.069 Å)とフッ化物イオン(av. Fe—F: 1.971 Å)が配位している。カウンターアニオンである BF₄⁻が一つの鉄四核構造に対し 2 個存在していることから、カチオン部位に取り込まれた 4 個の鉄イオンの価数は二価と三価の状態がそれぞれ 2 個存在し全体として Fe₄(II, II, III, III)の混合原子価状態をとっていると推測される。しかしながら、各々の Fe イオン周りの結合距離に大きな違いが見られなかったことから、測定温度である 180 K では二つの Fe 中心の原子価は非局在

化していると考えられる。

錯体 **1** の室温での有効磁気モーメント値は 10.26 B.M. であり、 $\text{Fe}_4(\text{II}, \text{II}, \text{III}, \text{III})$ 状態から予想されるスピノンリー値(10.86 B.M.)と近い値を示したことから錯体 **1** が混合原子価状態をとっていることが支持される。また、有効磁気モーメントは温度の低下に伴って減少し、2 K で 3.17 B.M. となったことから分子内に反強磁性的相互作用が働いていることが示された。

アセトリニトリル溶液中での UV/vis.-NIR スペクトル測定結果より、348 nm ($18350 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)、480 nm ($4200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)そして 1202 nm ($1150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に吸収極大を持つことが示された。ここで、1202 nm に観測されたブロードな吸収は原子価間遷移(IT band)であると帰属した。この IT バンドの半値幅 (4700 cm^{-1}) は、Hush の理論から予想される半値幅 (4510 cm^{-1}) よりも大きな半値幅を示し、更なる吸収極大値とモル吸光係数は溶媒に依存することから錯体 **1** は Robin と Day によって分類された混合原子価状態のうち Class II 型に属する。

図 2 には、300 K と 5 K における Mössbauer スペクトル結果を示す。300 K での Mössbauer スペクトルにおいて、対称的なダブルット (異性体シフト値 $\delta = 0.73 \text{ mms}^{-1}$ 、四極子分裂値 $\Delta E_Q = 2.04 \text{ mms}^{-1}$) と 0.5 mm^{-1} のブロードな吸収が観測された。ここで、後者は Fe(III) の不純物ピークであると帰属した。対称的なダブルットの異性体シフト値と四極子分裂値は、Class III 型に分類されるスピノン非局在化型鉄二核錯体 ($[\text{Fe}_2(\text{L})(\text{OAc})_2]\text{ClO}_4$) のそれらと近い値を示していることから、錯体 **1** の原子価電子は 300 K において Mössbauer スペクトルのタイムスケール(10^{-7} s)よりも速い電子移動速度を示しており、平均原子価状態をとっている。しかしながら、温度依存性を調べたところ 2 mms^{-1} に観測された吸収帯は徐々にブロード化し、100 K 以下では完全に二つの吸収に分裂したスペクトルとなった。5 K における Mössbauer スペクトルのシミュレーション結果より、Fe(III) に帰属されるダブルット ($\delta = 0.68 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.89 \text{ mms}^{-1}$) と Fe(II) に帰属されるダブルット ($\delta = 1.04 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.23 \text{ mms}^{-1}$) が互いに 1:1 の比で存在していることが示された。したがって、錯体 **1** は、100 K 以下では局在化型の混合原子価錯体として振る舞っていることが明らかとなった。

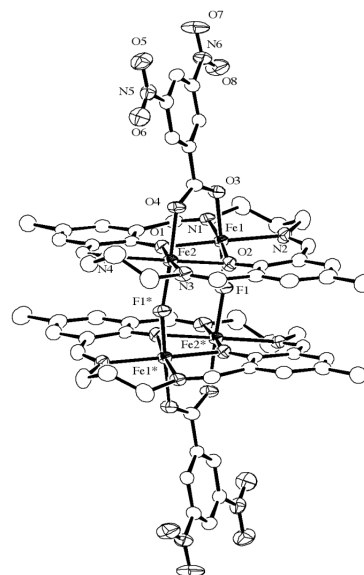


Fig. 1 A structure of cation part of **1** at 180 K.

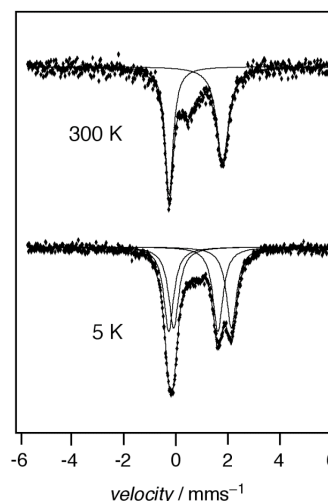


Fig. 2 Mössbauer spectra of **1** at 300 and 5 K with simulation curves (solid line).