

# 博士論文

混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体の原子価揺動の  
 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法による研究

小木曾 了

平成 30 年

# 目次

第1章	緒言	
1-1	鉄について	P3
1-2	混合原子価錯体について	P4
1-2-1	混合原子価化合物の基本	P4
2-2	混合原子価三核カルボン酸錯体	P6
2-3	混合原子価三核カルボン酸錯体と原子価揺動 I	P6
2-4	混合原子価三核カルボン酸錯体と原子価揺動 II	P7
1-3	研究目的	P12
第2章	主な測定法	
2-1	メスバウアー分光	P13
2-1-1	メスバウアー効果の発見と原理	P13
1-2	$^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法	P14
2-2	X線回折(粉末X線回折・単結晶X線構造解析)	P24
2-3	熱重量-質量分析(TG-MS(Thermogravimetry-Mass spectry))	P29
2-4	本研究における測定実験	P31
4-1	$^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光測定	P31
4-2	X線回折(粉末X線回折・単結晶X線構造解析)	P32
4-3	TG-MS分析	P32
4-4	その他	P32
第3章	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の六方晶系と斜方晶系の原子価揺動の比較	
3-1	はじめに	P33
3-2	合成	P34
2-1	ペンタフルオロ安息香酸ナトリウムの合成	P34
2-2	hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の合成	P34
2-3	2つの多形を分別結晶化するための再結晶について	P35
3-3	結果と考察	P38
3-1	単結晶X線構造解析による多形の分子構造、結晶構造の違いの解明	P38
3-2	$^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法による多形の原子価揺動挙動の解明	P40
3-3	TG/DTG測定による結晶溶媒の脱離温度の多形間の比較	P42
3-4	多形における結晶パッキングと原子価揺動の関連についての検討	P43
3-5	本研究の考察結果に対する先行研究の結果からの検討	P44

第4章	混合原子価三核鉄フッ素置換安息香酸錯体における、配位子のちがいおよび結晶溶媒の有無によるメスバウアースペクトルへの影響	
4-1	はじめに-----	P56
4-2	合成-----	P59
2-1	[Fe <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]の合成-----	P59
2-2	[Fe <sub>3</sub> O(H-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]・CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> の合成-----	P59
4-3	結果と考察-----	P60
3-1	合成した試料の同定-----	P60
3-2	<sup>57</sup> Fe メスバウアー分光による原子価揺動についての検討-----	P60
第5章	[Fe <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]粉末の蒸気さらしによる結晶溶媒分子の取り込み 原子価揺動	
5-1	はじめに-----	P67
5-2	錯体粉末の蒸気さらし実験-----	P67
5-3	結果と考察-----	P70
3-1	質量増測定による確認-----	P70
3-2	粉末 X 線回折-----	P70
3-3	メスバウアー分光による検討-----	P71
第6章	[Fe <sub>2</sub> CrO(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]・0.5C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N・CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> における二核鉄の原子価平均化	
6-1	はじめに-----	P85
6-2	合成-----	P86
6-3	結果と考察-----	P86
3-1	合成した錯体の同定-----	P86
3-2	<sup>57</sup> Fe メスバウアースペクトルと原子価揺動-----	P87
3-3	室温での異種金属錯体の三核コアにおける原子価揺動の範囲-----	P88
第7章	結論-----	P96
参考文献	-----	P98
付録	-----	P100
謝辞	-----	P135

## 第1章 諸言

### 1-1 鉄について

鉄は周期表第8族、第四周期、原子番号26番の金属元素である。自然に存在する元素のうち約70種類は金属元素であるが、鉄は地球重量の30~40%を占めている。太陽系にある鉄の存在量は約0.003%と言われ、とても稀少な元素であるのに対し、我々の地球上では、すべての元素の中で重量比として最も多いのが鉄である。地球は水の惑星と言われているが、鉄の惑星とも言えるのである。鉄の大部分は地球の中心部に深く沈んでいる。それでも地表にはまだ多くの鉄が残っている。現在の地殻には4.7~7.1%の鉄が存在すると言われている。鉄の安定同位体の存在比率は、 $^{54}\text{Fe}$ が5.845%、 $^{56}\text{Fe}$ が91.754%、 $^{57}\text{Fe}$ が2.119%、 $^{58}\text{Fe}$ が0.282%である。

一般的に砂鉄や鉄鉱石と呼ばれるが、磁鉄鉱、赤鉄鉱、褐鉄鉱など、自然界ではオキシ水酸化鉄など酸化鉄の状態で存在している。これを精錬して酸化鉄から酸素を奪うと純粋に近い鉄が作れる。高温にした鉄鉱石に一酸化炭素を加えると酸化鉄の酸素が奪われて鉄が作られる。これを利用して高炉や電気炉などで鉄鉱石を還元し取り出した鉄は銑鉄と呼ばれ人類の文明発展に欠かせない素材となった。

また、鉄は人間や生物にとっても必要不可欠な金属元素である。鉄は酸素と結び付いてタンパク質となり、生物の体内を移動し、体内の至る所に酸素を運び、エネルギーを生み出す役割を果たしている。その鉄タンパク質の代表格が血液中のヘモグロビンである。これは酸素呼吸する哺乳類動物にとって不可欠である。つまり鉄を利用して酸素を運び莫大なエネルギー源として使っている。人間の場合、体重70kgの成人男性には約4~5gの鉄が含まれる。これは大体、釘1本分の重さに相当する。そのうち約65%がヘモグロビン中に存在している。生物内で、鉄は2価鉄と3価鉄として存在し、2種類のイオン状態( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )にある。それらは電子のやり取りによって、相互に変化できるため、さまざまな生化学反応に役立っている。また、鉄イオンを介して電子が移動すれば、炭

水化物のような栄養素を酸素でゆっくり燃焼させる酸化反応が起こり、生物が活動するためのエネルギーが生まれる。鉄は生物活動する上で体内にとっても重要でなじみのある元素なのである。

## 1-2 混合原子価錯体について

### 1-2-1 混合原子価化合物の基本

混合原子価化合物は、同元素であるが原子価(酸化数)の異なる原子を持つ化合物である。我々の生活環境において、その存在範囲は広く、鉱物、生体関連物質、機能性材料など多岐に及ぶ。価数の異なる原子間で電子移動が可能なことから、混合原子価化合物特有の深い色や伝導性などの興味深い性質を示す。混合原子価化合物中における電子移動の起こりやすさの定義をRobinとDayは以下の3つのクラスに分類している<sup>1)</sup>。

クラスⅠ：価数が異なる原子間に相互作用が見られず、系の性質は個々の原子価状態の単純な足し合わせに過ぎない。つまり混合原子価特有の性質を示さない。

クラスⅡ：異なる原子価間に電子的な相互作用が存在するが、それらは異なる環境下であり区別できる。個々の原子価状態の性質を示しつつも、電子的相互作用に起因する新しい性質が加わる。

クラスⅢ：形式的には異なる原子価の原子を含んでいるものの、原子間の強い相互作用で電子は非局在化し、全ての原子が均等で区別できない状態となっている。個々の原子価状態とは異なる新しい性質を示す。

各クラスにおいて具体的に例をあげて記す。クラスⅠは中心原子間の相互作用は見られず、単に混合物としての性質を示す。このクラスは絶縁体であるものが多い。例としては四酸化三鉛が挙げられる。原子は特定の酸化状態にあり、混合原子価の性質は示さない。クラスⅢに挙げられるのがクロイツタウベ塩(化学式： $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)^{5+}$ )などである。中心原子間の相互作用が強く、電子は複数のサイトに非局在化している。個々のイオンの価数は平均酸化数となり一般的に非整数値となる。クラスⅡはクラスⅠとクラスⅢの中間的性質を示す。

例として $\text{Eu}_3\text{S}_4$ が挙げられる。3つのEuは室温で等価に存在し、熱的原子価揺動状態にある。つまり、熱により活性化され電子移動が起こる。

この3つの混合原子価化合物の電子移動現象の中で、本研究で最も興味深いのはクラスII化合物に見られる原子価揺動現象である。この現象の基本的原理を、以下に述べる。この錯体は、同一元素で同じ価数の金属イオン2個と過剰電子1個を含んでいると見ることができる。[注；本論文で研究対象としたのは、「二核」ではなく「三核」であるが、単純化のために、先ずは二核について説明する。]

図1-1は、混合原子価二核錯体について電子の断熱ポテンシャル曲線である。これは電子間相互作用が強くない場合、過剰電子は特定の原子上に捕捉される。つまり、2種の原子価が区別できる原子価トラップ状態となる。

図(a)のように対称的な分子構造の錯体においては、捕捉された電子は似た環境を持つ隣の原子へホッピングによって電子移動する。これは電子移動のエネルギー障壁(図の $E_{th}$ 部分)を越えることで移動することができる。この時の原子価は平均化されデトラップ状態となる電子が別の原子の電子軌道に移る場合、分子も変形を求められる。それは電子の捕捉によって金属-配位原子間の距離が増大を伴うためである。電子を受け入れたサイトは原子間距離が伸びる。逆に電子を放出したサイトは原子間距離が縮む。この伸縮によりそれぞれの原子団の基準振動は変化するが、分子全体としては元と等価な状態を保っている。 $E_{op}$ は原子価間遷移(Intervalence Transition)であり、個々の原子価状態には見られない光学遷移である。この遷移はFranck-Condon原理による垂直遷移である。この場合は分子の変形が追いつかない間に過剰電子が隣の原子に移動する。

一方、(b)は構造的に非対称な場合である。例えばプルシアンブルー(ヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III)、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )などがある。2種類ある鉄原子の価数はそれぞれ $\text{Fe}(\text{CN})_6$ サイト(CN-配位子のCがFeに直接つながっている)がFe(II)、 $\text{Fe}(\text{NC})_6$ サイト(NがFeに直接つながっている)がFe(III)となる。異なる原子価が明確な構造的特徴によって識別できる。混合原子価特有の光学遷移は観測されるが、通常熱的な電子移動、すなわち原子価デトラッピングは起こりにくい。

(a)の場合は速い原子価揺動が起きると、構造的に原子価状態を識別するのは難しくなる。もし、ある一瞬を観測できたとすれば、原子価捕捉の結果として構造的に異なる原子価が区別できる。そういう意味では、原子価揺動を示して

いる系でも、原子価が連続的に変動しているのではなく、常にそれぞれの原子に捕捉されているのである。このような系は観測手段によって見え方が異なることがある。特に単結晶X線構造解析による構造では、測定原理上、時間平均および空間平均として観測されるので、金属原子が全て等価に見えてしまい、タイプⅡとタイプⅢの全体で区別がつかない場合もある。

### 1-2-2 混合原子価化三核カルボン酸錯体

原子価の異なる複数の金属イオンが1つの錯体中に存在するのが混合原子価錯体であるが、金属イオンは二核ばかりではなく、三核のものもある。三核の混合原子価錯体において最も代表的なものにカルボン酸を配位子とした錯体である。

三核カルボン酸錯体の構造は、1965年 Figgis と Robertson により X線構造解析を用いて明らかにされた<sup>2)</sup>。三核である3つの金属イオンは正三角形(あるいは極めて正三角形に近い二等辺三角形)の配置をしている。この三核カルボン酸錯体では、3つの金属イオンはすべて  $\text{Cr}^{3+}$  であり、混合原子価錯体ではなかった。三核を  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  とした類似の分子構造をもつ混合原子価三核錯体、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6 \cdot \text{L}_3]$  は、1960年代に発展・確立された。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法を研究手段とし始めた化学者にとって、大きな関心を持たれることになった。ここで、 $\text{RCOO}^-$  はカルボン酸イオンであり、L はピリジン(py)、水分子などの中性の単座配位子である。 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$  の分子構造を、図 1-2 に示す。中心にある酸素は  $\text{O}^{2-}$  であるので、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$  ( $=\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3$ ) は電氣的に中性の分子であり、対イオンを持つことなく結晶化する。しかし、嵩高い分子であることから分子間の空隙に結晶溶媒分子をいくつか取り込むことも多い。

### 1-2-3 混合原子価化三核カルボン酸錯体と原子価揺動 I

#### —研究の始まりとメスバウアー分光法の登場—

$^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法は、鉄の原子価を区別して測定可能な手法である(詳しくは2章で述べている)。すなわち、測定試料中の鉄が、 $\text{Fe}^{3+}$ なのか、あるいは

は  $\text{Fe}^{2+}$  なのかを判定でき、両者が共存するときは存在比も見積もることができる。さらに、三核混合原子価化合物において、電子移動のために鉄の原子価がデトラップされて、 $\text{Fe}^{2.7+}$  などの整数でなくなった原子価も検出できる特長を有する。

混合原子価鉄三核カルボン酸錯体結晶における鉄の原子価揺動の実験的観測を  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法により行い、論文発表を行ったのはルーマニアの Lupu らであり、1975年のことである。彼らは、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を研究対象とした<sup>3)</sup>。この Lupu らの研究を皮切りに、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法による鉄三核カルボン酸錯体の原子価揺動機構の解明のための研究は、国内外化学者により行われてきた。中でも佐野グループ、Hendrickson グループなどの研究成果が良く知られている。固体中では分子間の相互作用が存在するため、分子内電子移動は協同現象である相転移を伴って起きる。混合原子価三核カルボン酸鉄錯体中の3つの鉄イオンの形式酸化数は+2、+3、+3である。過剰電子に対するポテンシャル曲線は、図 1-1(a)の放物線を三つにしたものである。過剰電子が捕捉されている+2 価方向に少し伸びた二等辺三角形の構造をしているが、分子内電子移動により絶えずその方向は変化する。赤外分光スペクトルによる測定では、室温の溶液中では毎秒 $\sim 10^{11}$  回程度の電子移動が起きていることが明らかとなっている。また、固体状態では  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルが、温度に依存して局在原子価状態から平均原子価状態を示唆するスペクトルへと変化することが見出されている。

#### 1-2-4 混合原子価三核カルボン酸錯体と原子価揺動Ⅱ —未解決として残されている問題と発展的課題—

混合原子価三核カルボン酸錯体では、3つの鉄イオン間の電子的相互作用を介しての原子価デトラップについて興味もたれてきた。多くの三核鉄カルボン酸錯体がメスバウアー分光法を用いて研究されてきたが、その大部分は3つの鉄の間の原子価デトラップ現象に関するものであった。Sato らは、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  では、より室温で  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の間の価数変動が観察されたと報告している。2つの  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのうち1つだけが関与するこの部分的原子価デトラップは、2つの  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが厳密に等価でないことによると説明されている<sup>4,5)</sup>。



Hendricksonらは、一連の $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]$  (S) (Lはピリジンまたはその誘導体を、Sは溶媒分子を表す) 錯体の原子価挙動について相転移を用いて説明し、溶媒分子が分子内電子移動を決定する上で重要な役割を果たすことを実証した<sup>6-10</sup>。Soraiらは $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ の正確な熱容量測定により、原子価トラップ状態からデトラップ状態への変化に伴う相転移を確認した<sup>11-15</sup>。観測された4つの相転移のうち111Kおよび191.5Kの2つの相転移温度は、分子内の電子移動速度の変化によって引き起こされメスバウアースペクトル変化にも対応している。また彼らは、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3] \cdot \text{S}$ の溶媒分子の再配列による熱容量測定および2H-NMRを用いたさらなる観測において、相転移温度領域で予想外の大きなエントロピージャンプを観察した。これは、溶媒分子が誘導された相転移に伴い、分子内の電子伝達速度の増加により原子価デトラップの本質的な役割を果たしていることを示している。さらに、溶媒和した $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中の他の溶媒分子に置換すると、室温で原子価の脱トラップが起こることを発見した。

Nakamotoらは長鎖脂肪酸アニオンを含む様々な新しい混合原子価三核カルボン酸鉄誘導体 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]$  (Lはピリジンまたは $\text{H}_2\text{O}$ を表す) を合成した。ハロゲン酢酸塩、シアノ酢酸、またはピバレートなどの溶媒分子を酢酸塩の代わりに置換した。彼らは $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]$  (RCO<sub>2</sub>部分はミリスチン酸アニオン、パルミチン酸アニオン、ステアリン酸アニオン、Lはピリジンを表す)において、長いアルキル鎖が溶媒分子不足にもかかわらず原子価デトラップを誘発できることを初めて確認した<sup>16-18</sup>。これらの錯体の粉末X線パターンは層状構造を示し、これらの長いアルキル鎖は、Hendricksonらによって示された溶媒分子の分子内電子移動(電子ホッピング)と同様の役割を果たすと考えられている。彼らは $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CNC}_2\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ においてシアノアセテート誘導体の場合、電子双極子モーメントが電子トラップされた $\text{Fe}_3\text{O}$ 分子から生成され、この双極子モーメントによって分子間誘電相互作用が原子価トラップと原子価デトラップ挙動に重要な役割を果たすという興味深い結果を示している<sup>19,20</sup>。彼らは温度上昇に伴い $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のハロゲンアセテート誘導体について、分子内および分子間の水素結合が形成され、2つの $\text{Fe}^{3+}$ イオンの1つの $\text{Fe}^{\text{III}}$ 部位( $\text{Fe}^{3+}$ )と $\text{Fe}^{2+}$ イオンとの間の部分的な原子価デトラップが観察される非常に興味深い結果を見出した<sup>4,5</sup>。彼らは、水素結合相互作用が鉄原子の局所環境に影響を与え、2つの

鉄イオン間の原子価の非局在化を誘発することを示唆している<sup>4,5)</sup>。R. Wuらは錯体 $\text{Fe}_3\text{O}(\text{Me}_3\text{CCCO}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ の低温において、 $\text{Fe}^{3+}$ 部位の1つと $\text{Fe}^{2+}$ 部位の1つとの間の原子価のデトラップが観察されたと同時期に報告している<sup>21)</sup>。R. Wuらは $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(3\text{-Cl-C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 3\text{-Cl-C}_5\text{H}_5\text{N}$ においてより複雑な価数デトラップ現象を示している。この錯体では、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ のシグナルは110 Kから温度を上げて2つの二重線に分裂する<sup>9)</sup>。彼らは、様々な溶媒環境の観点からこの現象を解釈してきた。

しかし、HendricksonおよびSanoらによる精巧な研究にも関わらず、原子価揺動挙動、溶媒和分子の有無による価数変動、結晶構造など原子価トラップとデトラップのメカニズムについてさらに検討すべき課題が残されている。

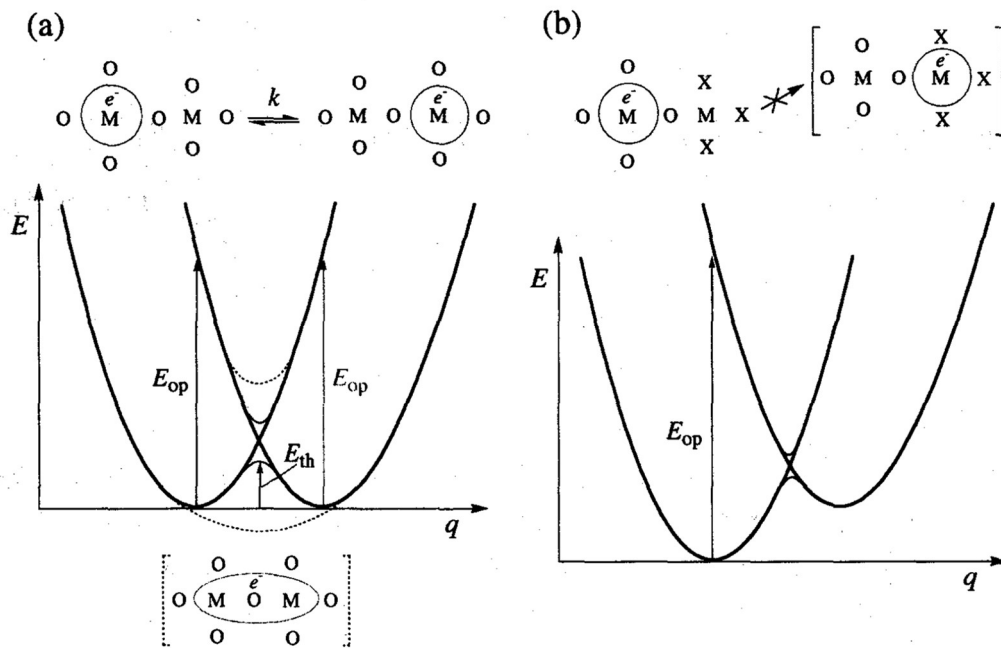


図 1-1 混合原子価二核錯体の電子配置座標図

(a) 対称的な二核錯体 (b) 非対称な二核錯体

これは価数が 1 だけ異なる同種の金属イオン含む混合原子価化合物についての電子の断熱ポテンシャル曲線である。横軸  $q$  は分子の変形を表している。2つのエネルギー曲線は各原子上での電子についてのものである。これは二核混合原子価錯体を想定しているが、この錯体は同じ価数の金属イオン 2 個と過剰電子 1 個を含んでいると考えられる。

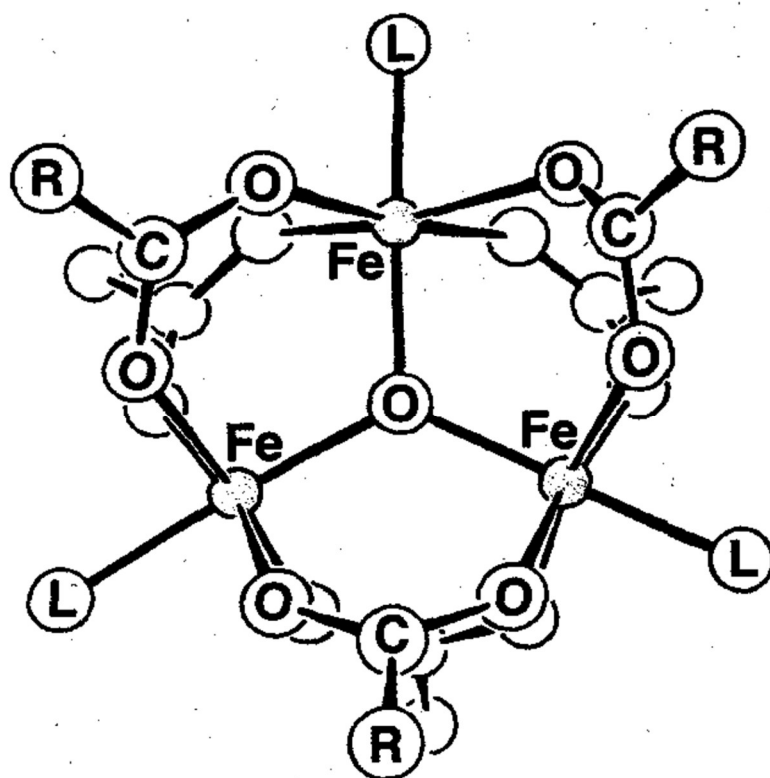


図 1-2 混合原子価三核カルボン酸鉄錯体の構造(※一般式 ;  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$ )

L は  $\text{H}_2\text{O}$  やピリジンなどの電氣的に中性な単座配位子である。本研究でのカルボン酸はフッ素置換安息香酸である。3つの鉄は  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  であり錯体分子全体としては電氣的に中性である。3つの鉄イオンは中心の  $\text{O}^{2-}$  と同一平面にあり正三角形あるいは正三角形に極めて近い二等辺三角形となる。

### 1-3 本研究の目的

Hendrickson や Sano らの先行研究にあげられるように鉄混合原子価錯体は大変興味深く、これまで多くの研究対象とされてきた。しかし、溶媒和分子の有無による原子価変動、結晶構造などが原子価トラップとデトラップに与える影響のメカニズムについて検討すべき課題は残されている。

そこで本研究は新たな混合原子価錯体として、カルボン酸配位子をフッ素置換安息香酸、単座配位子をピリジンあるいはピリジン誘導体としたものに注目した。このような錯体の化学式は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_{5-m}\text{H}_m\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ と表すことができる。フッ素置換安息香酸は、カルボン酸のなかでも嵩高いものであり、形成される混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体の結晶はこれまでにない特徴的な結晶構造をもつであろうと予測した。さらに、鉄原子間の原子価揺動に関する新たな知見が得られることを期待した。また、合成の困難さから安息香酸錯体およびフッ素置換安息香酸三核鉄錯体の論文は、メスバウアー分光による研究に関するものはもとより、合成法および化学的性質についてもほとんど報告されていない。そこで本研究では、フッ素置換数を変えた安息香酸を配位子として用いた新規錯体の合成を試みた。その成果として、数種の混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体を新規に合成した。それらの錯体について、鉄イオンの原子価揺動を、主として $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法で調べた。

また、本研究で合成した混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体は、多くの有機化合物を結晶溶媒分子として取り込むことを見い出した。そこで、その性質を利用して、混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体系における分子間の状態が、鉄原子価揺動に及ぼす影響についても調べた。

また、三核部分の鉄イオン1つを鉄以外の金属イオンとした、ヘテロ金属入り混合原子価三核鉄/ヘテロ金属錯体も合成し、鉄原子価の揺動についても調べた。

以上述べたように、本研究では、新化合物として合成した混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体について、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法を主な研究手段として、新たな知見を得ることを目指した。それにより、混合原子価鉄三核錯体の原子価揺動を支配する要因を解明することを目的とした。

## 第2章 主な測定法

この章では、本論文の実験で用いられた主な機器測定について、原理、測定技術、得られる情報について述べる。

### 2-1 メスバウアー分光

#### 2-1-1 メスバウアー効果の発見と原理

電磁波の共鳴散乱現象は、1802年のFraunhoferの太陽光におけるフランホーファー線の発見によって明らかとなる。共鳴散乱現象は多くの分光法として、様々な分野に応用されている。具体的には、電磁波のエネルギーの低い方から順に、マイクロ波分光、赤外分光、可視・紫外光分光、X線分光である。高いエネルギーをもつ $\gamma$ 線については、原子核レベルのエネルギーの励起・脱励起が、共鳴散乱現象となるが、この現象は1958年のドイツのR. Mössbauerによる $^{191}\text{Ir}$ 核の無反跳原子核 $\gamma$ 線共鳴(メスバウアー効果)の発見まで観測されていなかった。観測できなかったのは、 $\gamma$ 線のエネルギーが高いため、放出・吸収の際の反跳エネルギーも大きくなり原子核エネルギーとのマッチングが妨げられたためである。Mössbauerは、原子核(を含む原子/物質)を低温にしたとき、多くの原子が反跳を分かち合うため無反跳になる確率が生じ、 $\gamma$ 線の共鳴散乱を観測できたのである。Mössbauerは、この現象についての固体物理学に基づく理論的裏付けもおこない、1961年にノーベル物理学賞を受けている<sup>22)</sup>。

$^{191}\text{Ir}$ 核での発見以後、1959年に $^{57}\text{Fe}$ 核で、また1960年に $^{119}\text{Sn}$ でメスバウアー効果が観測されるに至り、物理学のみならず、化学においてもメスバウアー分光法として発展してきた。そして新しいメスバウアー核種も次々に発見され、現在では全元素の半数に近い元素についてメスバウアー効果が確認、あるいは予測されている。

これらのメスバウアー核種の中で、化学者に最もよく利用されているものは $^{57}\text{Fe}$ と $^{119}\text{Sn}$ である。特に鉄は天然に多量に存在するため $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法は、物理、化学、生物、地学、鉱物、薬学など地球化学や環境化学の分野にお

いても大きく貢献している。無機化学でも化合物中の鉄の酸化状態や化合物の構造をはじめとし、その他の化学的性質を研究する上で有力な手段のひとつとなっている。

## 2-1-2 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法

マインツ大学の大学院生であったRudolf. L. Mössbauerによる、 $\gamma$ 線の無反跳原子核共鳴が固体ではおこることの発見<sup>22)</sup>から始まったメスバウアー分光法は、現在広い分野に応用されている<sup>23-27)</sup>。この項では、本研究で最も重要な研究方法である $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法の原理、測定法の概要について述べる<sup>23-27)</sup>。

$^{57}\text{Fe}$ の壊変図式を図2-1に示す。実際の測定では $^{57}\text{Fe}$ の核スピン $I$ の $1/2$ と $3/2$ のエネルギー準位の差である $14.4\text{KeV}$ の $\gamma$ 線が用いられる。親核種の壊変によって生ずる $14.4\text{KeV}$ の $\gamma$ 線を核スピンが $1/2$ である $^{57}\text{Fe}$ が共鳴吸収することによってメスバウアー効果が観測される。また線源の親核種としては半減期の長い $^{57}\text{Co}$ が用いられる。そして線源を吸収体に対し等加速度運動させ、ドップラー効果により $\gamma$ 線のエネルギーを少しずつ変調させて共鳴吸収を起こす相対速度(エネルギー)を観測するのである。そのため、メスバウアースペクトルの横軸は、ドップラー速度とするのが慣習となっている。

線源と吸収体の $^{57}\text{Fe}$ の化学的状態が同一である場合(図2-2)、線源と吸収体の励起順位( $I = 3/2$ )と基底状態( $I = 1/2$ )のエネルギー状態が等しいことを意味する(後述)。このときは、メスバウアースペクトルのピークは常に1本であり、また相対速度ゼロの位置に現れる。しかし、一般的には、線源と吸収体では化学的状態、すなわち、 $^{57}\text{Fe}$ 原子核位置での電子状態が異なるため、原子核のエネルギーレベルが変化する。(図2-3)。それに伴って、測定試料である吸収体ごとにピークの位置が変化したり、分裂したりする。原子核のエネルギーに対する核外電子系の与える影響(その結果としてのスペクトル構造)は、非常に小さいこともあり、超微細相互作用(超微細構造)と呼ばれる。この超微細構造の変化からメスバウアー核種の核外電子の化学状態に関する情報が得られることになる。

メスバウアー分光法により検出される超微細構造は以下の3つである。

### 1) 異性体シフト

## 2) 四極分裂

## 3) 磁気分裂

異性体シフトは、スペクトルの重心と基準物質Feのスペクトルの重心との差  $\delta$  である(図2-3参照)。

原理的には、上述した線源と吸収体間の相対ドップラー速度で示されるはずのものであるが、実験的な便利さのため基準物質である  $\alpha$ -Fe(純鉄)のスペクトル重心を0 mm/ssとするのが慣習である。 $\delta$ は原子核位置の電子密度を反映する。原子核位置に存在する確率を持つものはs電子だけであるが、p電子、d電子雲の存在はs電子雲の形に影響を与えるため間接的に原子核位置でのs電子密度、すなわち異性体シフト  $\delta$  に影響を与える。このような間接的効果を遮蔽効果と呼ぶ。 $^{57}\text{Fe}$ では、s電子密度はd電子の密度が高くなるとその遮蔽効果で減少し、ドップラー速度がプラスの方にスペクトルが移動する。

異性体シフト  $\delta$  は次式によって表される。

$$\delta = C(\Delta R/R) \{ |\phi(0)|_A^2 - |\phi(0)|_S^2 \}$$

$R$ は核半径であり、 $\Delta R$ は基底状態から励起状態への核半径の増加分(鉄の場合は  $\Delta R < 0$ )である。また、 $|\phi(0)|_A^2$  と  $|\phi(0)|_S^2$  は各々、吸収体と線源の核位置での電子密度を表す。従って、異性体シフトは核位置での電子密度に影響を受けるため、酸化状態に関する情報を与える。 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光における異性体シフトと鉄の酸化状態、スピン状態の対応表を図2-4に示す。

核のエネルギー順位は  $I \geq 1$  の場合、核位置にある電場勾配と相互作用し分裂する。鉄( $I = 3/2$ )の場合は図2-5の四極相互作用のように分裂する。

このエネルギー分裂の間隔を四極分裂Q.Sといい次の式で表される。

$$Q.S = \{ e^2 g Q (1 + \eta^2/3)^{1/2} \} / 2$$

$e$ は電気素量、 $g$ は核位置での電場勾配、 $Q$ は電氣的核四極子モーメントで鉄の場合は正である。 $\eta$ は非対称定数と呼ばれ、電場勾配の対称性によって  $0 \leq \eta \leq 1$  の範囲で定められる。つまり、四極分裂は核位置での、周囲の電荷がつくる電場勾配の非対称性に依存するため、化合物の構造に関する情報が得られる。

核スピン  $I \geq 1/2$  の場合には、核は磁気双極子モーメントを持ち、その位置にある磁場  $H$  と相互作用し、磁気量子数  $m$  は  $I, I-1, I-2, \dots, -I$  の  $2I+1$  個の準位に分かれ、各エネルギー準位は

$$E = -g_N \beta_N H m$$



となる。ここで  $\beta_N$  は核磁子、 $g_N$  は核の  $g$  因子である。しかし、 $I = 1/2$  と  $3/2$  の間の許容遷移は  $\Delta m = \pm 1, 0$  のときのみなので、 $^{57}\text{Fe}$  の場合  $\gamma$  遷移は図2-6に示す6種類だけになる。また、四極分裂が存在すると核のエネルギー状態は図2-2に示すようになり、一番外側の2本のピーク(図中の番号1, 6のピーク)と内側の4本のピーク(番号2, 3, 4, 5のピーク)が四極分裂の大きさに比例して互いに平行移動する。1, 6のピークは四極分裂が正の場合は高エネルギー側に、負の場合は低エネルギー側に移動する。2, 3, 4, 5のピークはその逆である。この磁気分裂により、核位置での内部磁場の大きさなどを知ることができるため、メスバウアー分光法は磁性体の性質を探る有力な手段となっている。ただし、本研究では磁気分裂のあるメスバウアースペクトルは登場しない。

メスバウアー分光装置の基本配置図を図 2-7 に示す。この分光法により、試料中のメスバウアー核(例えば  $^{57}\text{Fe}$ )の電子状態や磁気的状態などに関する情報が得られる。いろいろな核種がメスバウアー分光に用いられているが、 $^{57}\text{Fe}$  の利用が7割を占めている。Fe 化合物や Fe 合金の状態分析を行うのに最も有効な測定装置である。

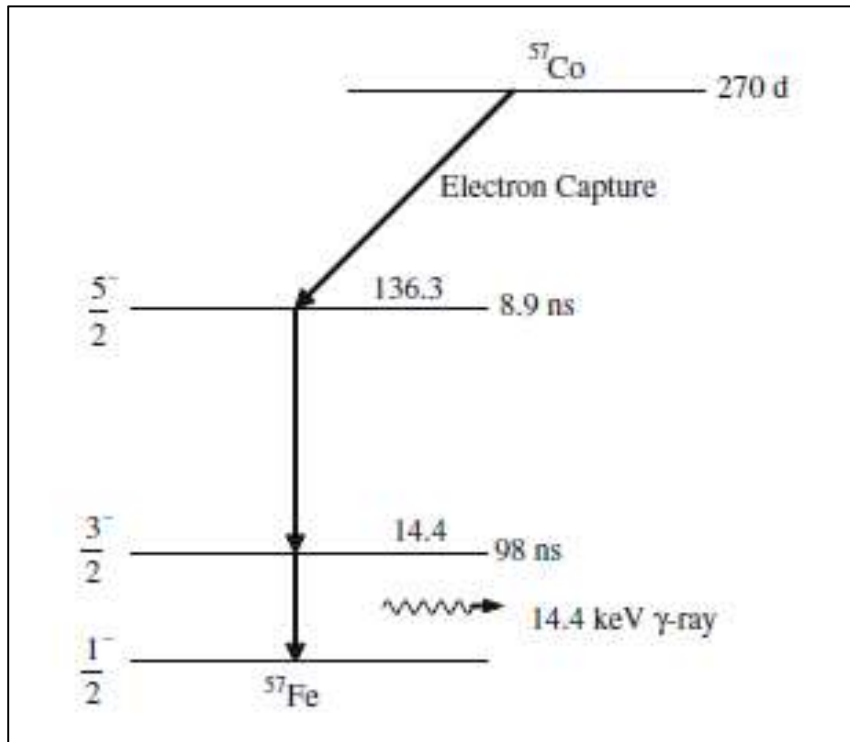


図2-1  $^{57}\text{Co}$ のメスbauer線源の壊変図

親核種 $^{57}\text{Co}$ のEC(電子捕獲)壊変によって生ずる14.4keVの $\gamma$ 線を核スピンの1/2である $^{57}\text{Fe}$ が共鳴吸収することによってメスbauer効果が観測される。また線源の親核種としては半減期の長い $^{57}\text{Co}$ が用いられる。そして線源を吸収体に対し等加速度運動させ、ドップラー効果により $\gamma$ 線のエネルギーを少しずつ変化させて共鳴吸収を起こす相対速度(エネルギー)を観測するのである。

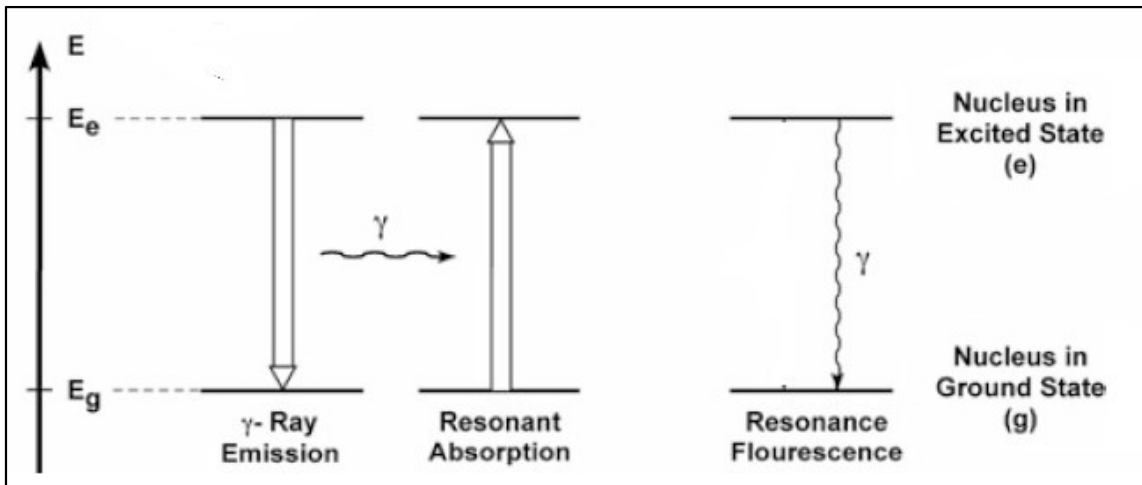


図2-2 線源と吸収体で、 $^{57}\text{Fe}$ の化学状態が同一の場合の、メスバウアー効果の原子核エネルギー

$^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光では、図2-1における14.4keV- $\gamma$ 線遷移が、この図の左端の太い矢印の遷移に対応する。(参考文献26より引用(一部改訂))

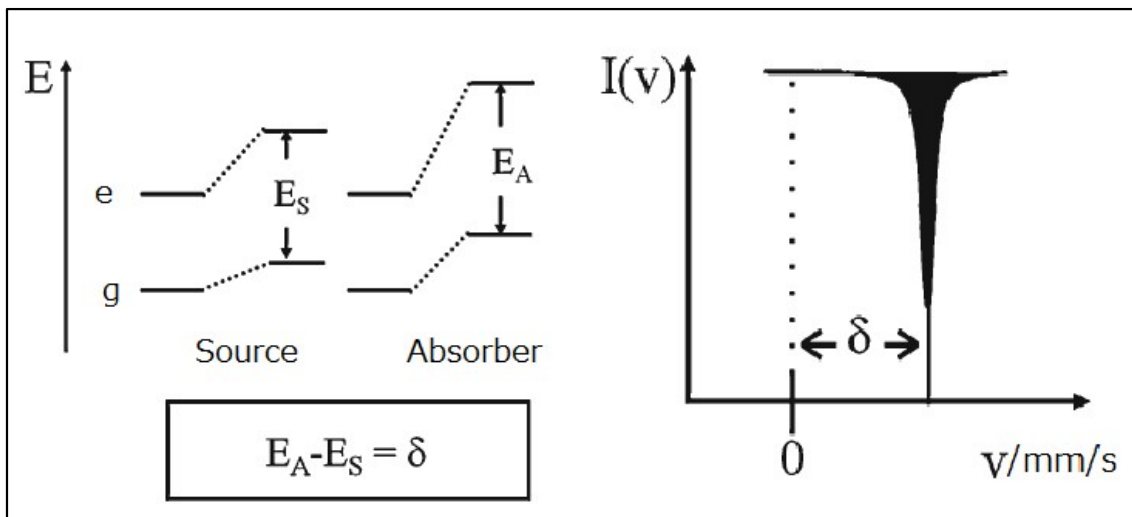


図2-3 メスバウアー分光における、原子核エネルギーと異性体シフト( $\delta$ )の概念図

図の左側において $e$ と $g$ は、原子核の励起準位、基底準位を示す。線源(S)と吸収体(A)の間でエネルギー準位に変化がない部分は、図2-2の左側に対応する。この図の右側で、 $v$ は線源のドップラー速度であり、 $I(v)$ はメスバウアー $\gamma$ 線計測強度である。(参考文献26より引用(一部改訂))

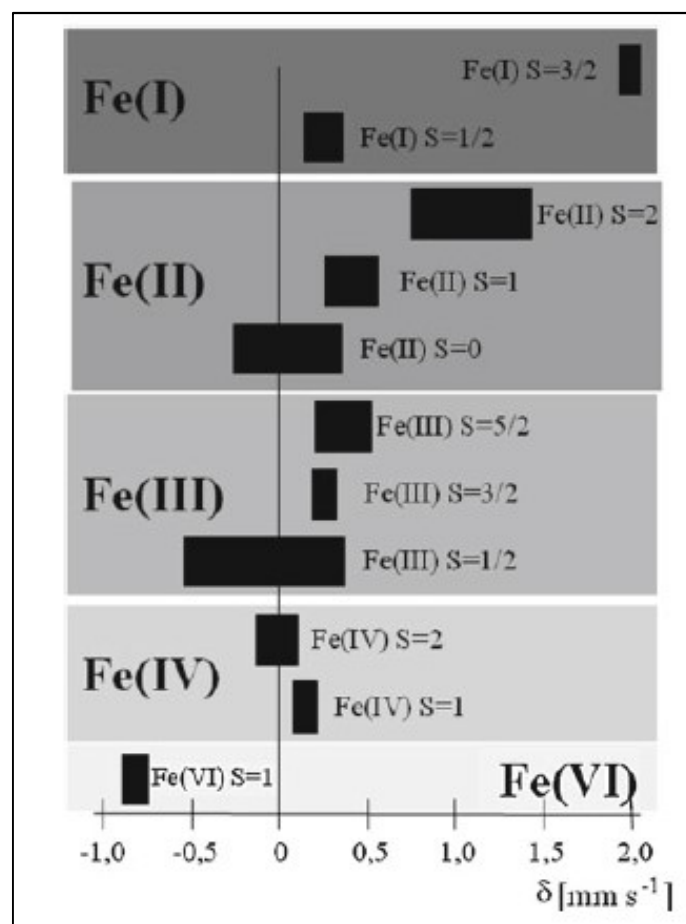


図2-4  $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光における異性体シフト( $\delta$ )と鉄の酸化状態、スピン状態の関係

ここでの  $\delta$  は、室温での金属鉄( $\alpha\text{-Fe}$ )を基準( $\delta=0$ )としている。  
(参考文献26から引用)

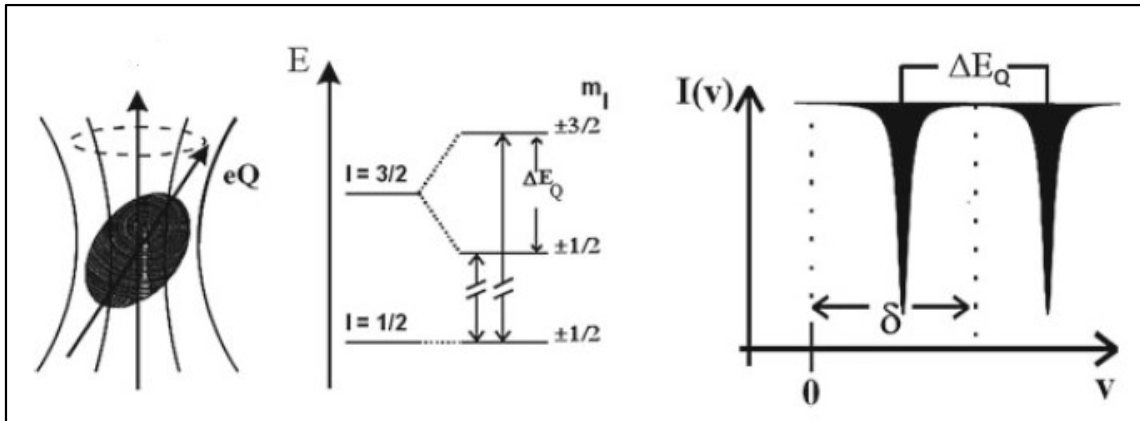


図2-5  $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光における、四極相互作用による原子核エネルギー分裂とメスbauer分光の四極分裂の概念図

核スピンの  $I=3/2$  である励起状態にある  $^{57}\text{Fe}$  原子核は 四極モーメント  $eQ$  をもつ。四極モーメントと原子核位置での電場勾配との相互作用でエネルギーは分裂(分裂幅  $\Delta E$ )する。  $m_I$  は、分裂した準位がもつ磁気量子数である。メスbauer分光は四極分裂 ( $QS$ 、  $\Delta E$ ) をもつダブルットとなる。このとき、異性体シフト ( $\delta$ ) はダブルットの中心位置のドップラー速度となる。(考文献26より引用)

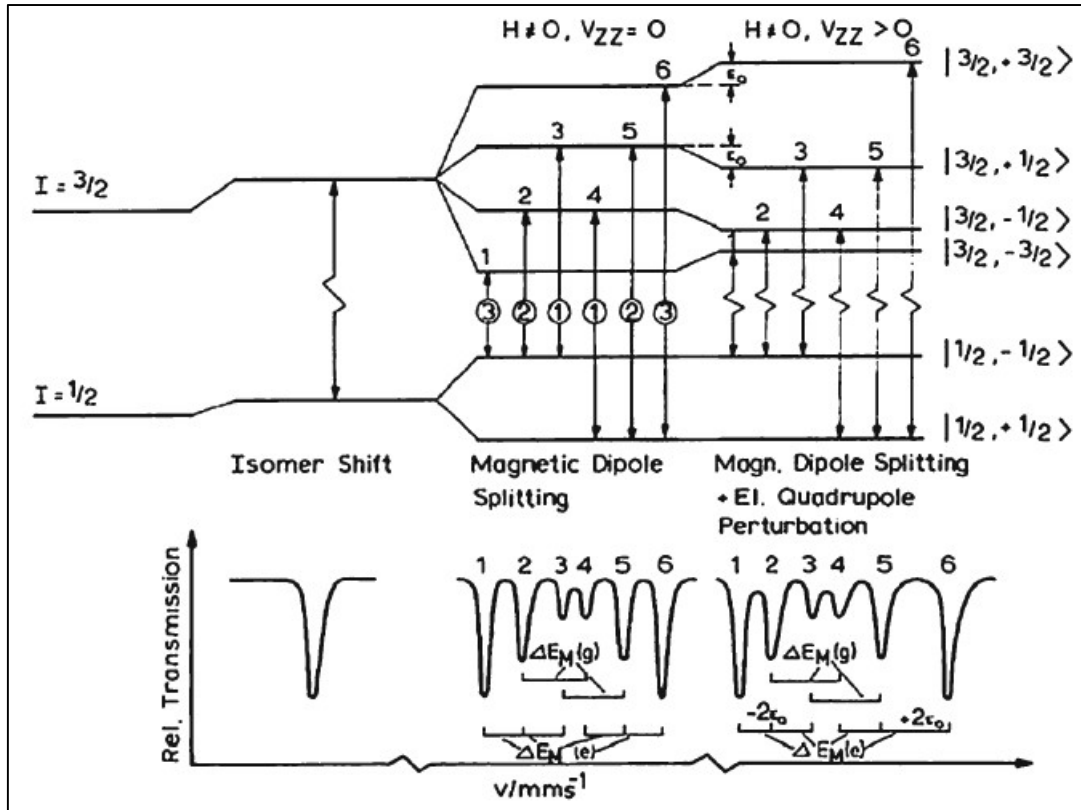


図2-6  $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光における、磁気相互作用による原子核エネルギー分裂とメスバウアースペクトルの磁気分裂の概念図  
 図において、四極分裂と磁気分裂が共存する場合( $V_{zz} > 0$ )と、共存しない場合( $V_{zz} = 0$ )が示されている。(参考文献26より引用(一部改訂))

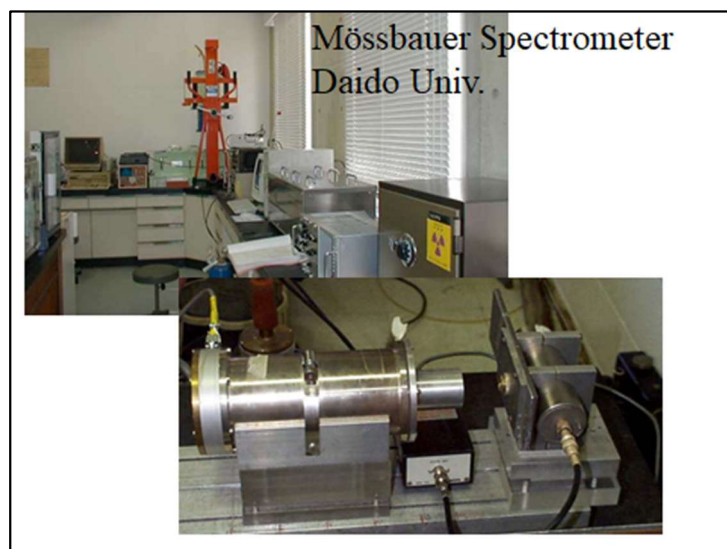
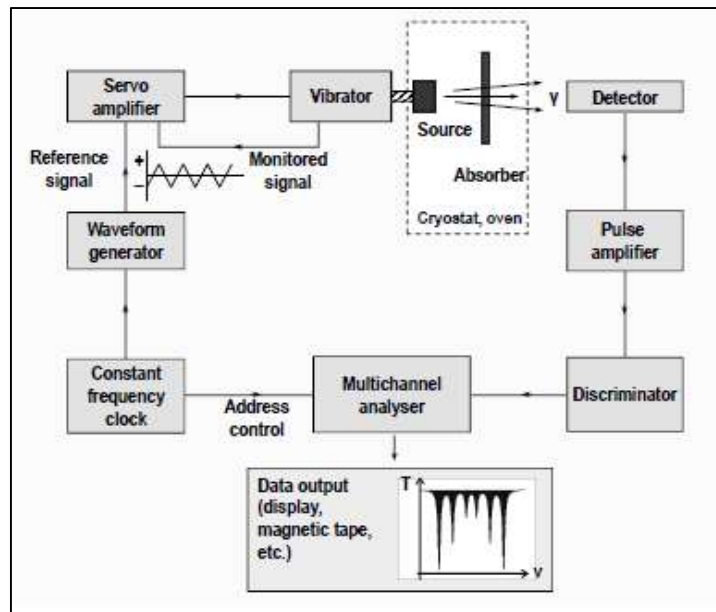


図2-7 メスbauer分光分析装置の全体構成図(上図)と本研究で用いた装置の全体の写真(下図の上)、線源、試料、 $\gamma$ 線検出器部分の写真(下図の下)

メスbauer<sup>57</sup>Co線源(Source)は、メスbauer駆動装置(Vibrator)に取り付けられ、等加速度運動される。このことによって、メスbauer $\gamma$ 線は、吸収体(Absorber, 試料)部分ではドップラー効果により、エネルギー変調されて入射する。試料中での共鳴散乱現象後、通過してきた $\gamma$ 線は、後方におかれた $\gamma$ 線検出器である比例計数管に達して検出される。駆動装置から線源のドップラー速度情報が、 $\gamma$ 線検出器から計数情報が、マルチチャンネルアナライザーに送られ、それぞれ、横軸、縦軸となりメスbauerスペクトルが構成される。本研究の実験において、線源はロジウム金属に<sup>57</sup>Coを拡散したもの(<sup>57</sup>Co(Rh)メスbauer線源と呼ばれる)であり、常に同じもの(RETVERG社の市販品)を用いた。



## 2-2 X線回折

結晶は規則正しく並んだ原子の集合体である。X線を照射するとそれらの原子により反射されるが、原子が規則正しく並んでいるため、X線の反射はある決まった方向にしか起こらない。この現象をX線回折という。X線回折は、X線と原子の電子雲との間の相互作用の結果として起こる現象である。図2-8にX線回折の原理を示す。右上の図は結晶格子面によるX線の回折を表す。○部分は原子であり、その面と面の格子面間隔は $d$  [Å]である。ここにX線が角度 $\theta$ で入射すると、面によって角度 $\theta$ で反射される。上面で反射されたX線と下面で反射されたX線では $d \sin \theta$ 分だけ光路差ができる。これは原子配列に依存して、散乱X線に干渉が生じるためである。干渉は回折した二つのX線波の行路差が波長の整数倍で異なる場合に強められる。この選択的条件はブラッグの法則と呼ばれ、ブラッグの式(次式)により表される。

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

ここで $\lambda$ は波長である。X線の波長 $\lambda$ は、連続する結晶格子面間の距離又は面間隔 $d_{hkl}$ と同程度の大きさである。 $\theta_{hkl}$ は入射X線と格子面群との間の角度であり、 $\sin \theta_{hkl}$ は連続する結晶格子面間の距離又は面間隔 $d_{hkl}$ と反比例の関係となる。単位格子軸に関連して、格子面の方向と間隔はミラー指数 $\{hkl\}$ により規定される。これらの指数は、結晶面が単位格子軸と作る切片の逆数の最も小さい整数である。単位格子の大きさは、軸長 $a$ 、 $b$ 、 $c$ とそれぞれの軸間の角度 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ により与えられる。特定の平行な $hkl$ 面の組の格子面間隔は $d_{hkl}$ により表される。それぞれの格子面の同系列の面は $1/n$ ( $n$ は整数)の面間隔を持ち $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$ 面による高次の回折を示す。結晶のあらゆる組の格子面は、特定の $\theta$ に対応するブラッグ回折角 $\theta_{hkl}$ を有する。

粉末試料は多結晶であり、いずれの角度 $\theta_{hkl}$ においてもブラッグの法則で示される回折が可能となる方向を向いている微結晶が存在する。一定の波長のX線に対して、回折ピーク(回折線、反射又はブラッグ反射)の位置は結晶格子( $d$ 間隔)の特性を示し、それらの理論的強度は結晶学的な単位格子の内容(原子の種類と位置)に依存し、回折線形状は結晶格子の完全性や結晶の大きさに依存する。これらの条件のもとで、回折ピーク強度は、原子配列、原子の種類、熱運動及び

構造の不完全性や測定装置特性等により決められる。回折強度は構造因子、温度因子、結晶化度、偏光因子、多重度因子、ローレンツ因子等の多くの因子に依存する。回折パターンの主要な特徴は $2\theta$  (回折角) の位置のピーク高さ、ピーク面積及びピーク形状である。図2-2の左上に示すのはその装置図である。照射X線を試料に入射し、その位置から $2\theta$ の角度位置に検出器を設置し回折X線を測定する。得られたデータは図2-2の左下図のような線形となり、ピークの幅や非対称性、あるいは解析関数や経験的な表現法などにより示される。X線回折測定では回折ピークに加えてある程度のバックグラウンドが発生し、ピークに重なって観察される。試料調製方法に加え、試料ホルダーなど装置及び空気による散漫散乱や、検出器のノイズ、X線管から発生する連続X線など、装置側の要因もバックグラウンドの原因となる。バックグラウンドを最小限にし、照射時間を延長することによってピーク対バックグラウンド比を増加させることができる。

#### X線結晶構造解析

単結晶によるX線結晶構造解析は電子密度分布から分子の構造を把握することができる測定法である。単結晶X線回折装置の原理図を図2-9に示す。単結晶にX線を照射し、単結晶の各結晶格子面からのX線回折強度を測定しフーリエ逆変換することにより、単結晶を構成する化合物の立体構造を決定することができる。Å単位での結合長の比較、分子間での相互作用など多くの構造学的因子により分子構造決定が行える。また、キラルな分子の絶対配置を決める上でも重要な測定法である。したがって、赤外(IR)やメスバウアーなどの分光学的測定に加えてX線結晶構造解析があれば、新規物質を合成した場合に有力なデータとなる。現在では金属錯体、有機化合物、無機化合物、などの構造を決定するために幅広い研究分野によって利用されている。

X線は私たちが色として認識できる可視光と同じ電磁波であり、その波長は約 $1\text{\AA}$  ( $0.1\text{ nm}$ ) と可視光の最小値(約 $400\text{ nm}$ ) と比べて、とても短い。その長さが原子間距離とほぼ同じであり、さらにX線が結晶に入射するとその一部が散乱し、回折格子で見られるような干渉を引き起こし、Å単位での構造情報を得ることができる。

## 粉末X線回折 (XRD) 法

粉末 X 線回折 (XRD) 法は金属錯体、セラミックス材料などの同定から結晶構造解析には欠かせない測定である。粉末 XRD から得られる情報は、結晶質判定、定性分析、定量分析、結晶化強度、結晶サイズなど幅広い。

粉末X線回折測定法は、粉末試料にX線を照射しその物質中の電子を強制振動させることにより生じる干渉性散乱X線による回折強度を、各回折角について測定する方法である。化合物のすべての結晶相は特徴的なX線回折パターンを示す。X線回折パターンは微結晶又はある程度の大きさの結晶片からなる無配向化した結晶性粉末から得られる。単位格子の種類と大きさに依存した回折線の角度、主として原子の種類と配列並びに試料中の粒子配向に依存した回折線の強度、及び測定装置の解像力と微結晶の大きさ、歪み及び試料の厚さに依存した回折線の形状の3種類の情報が、X線回折パターンから得られる。回折線の角度及び強度の測定は、結晶物質の結晶相の同定などの定性的及び定量的な相分析に用いられる。また、非晶質と結晶の割合の評価も可能である。粉末X線回折測定法は、他の分析試験方法と比べ、非破壊的な測定法である。試料調製は、試料の無配向を保証するための粉砕に限られる。粉末X線回折測定は、低温・低湿又は高温・高湿のような特別な条件においても可能である。

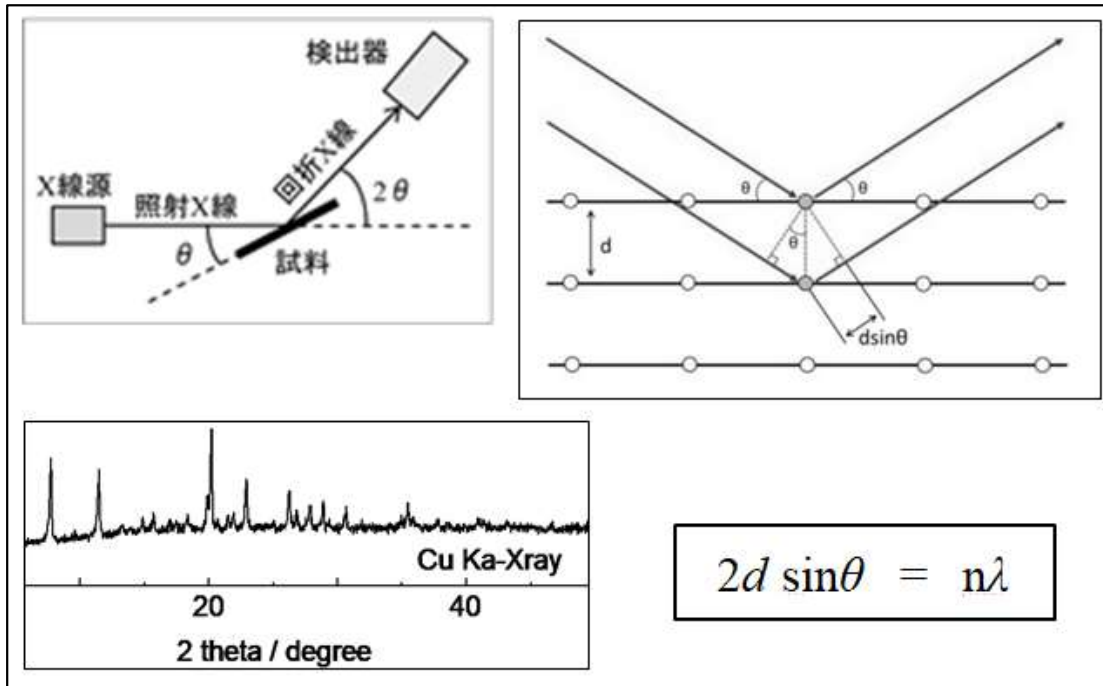


図 2-8 X 線回折の原理図

右上の図は結晶格子面による X 線の回折現象を表す。○部分は原子であり、 $d$  は格子面間隔である。ここに X 線が角度  $\theta$  で入射すると、面によって角度  $\theta$  で反射される。上面で反射された X 線と下面で反射された X 線では  $d \sin \theta$  分だけ光路差ができる。つまり上面と下面では  $2d \sin \theta$  分だけ光路差が生じ、それが  $n$  の整数倍の波長によって表される。それが右下のブラッグの式である。この回折現象の光路差は 2 つの  $\theta$  角から成り立つ。つまり回折角度が  $2\theta$  であること表している。そこで X 線を試料に照射し  $2\theta$  の角度に検出器を設置し回折 X 線を検出する装置が左上の図である。得られたデータは左下図のような線形となり、ピークの幅や非対称性、あるいは解析関数や経験的な表現法などにより示される。

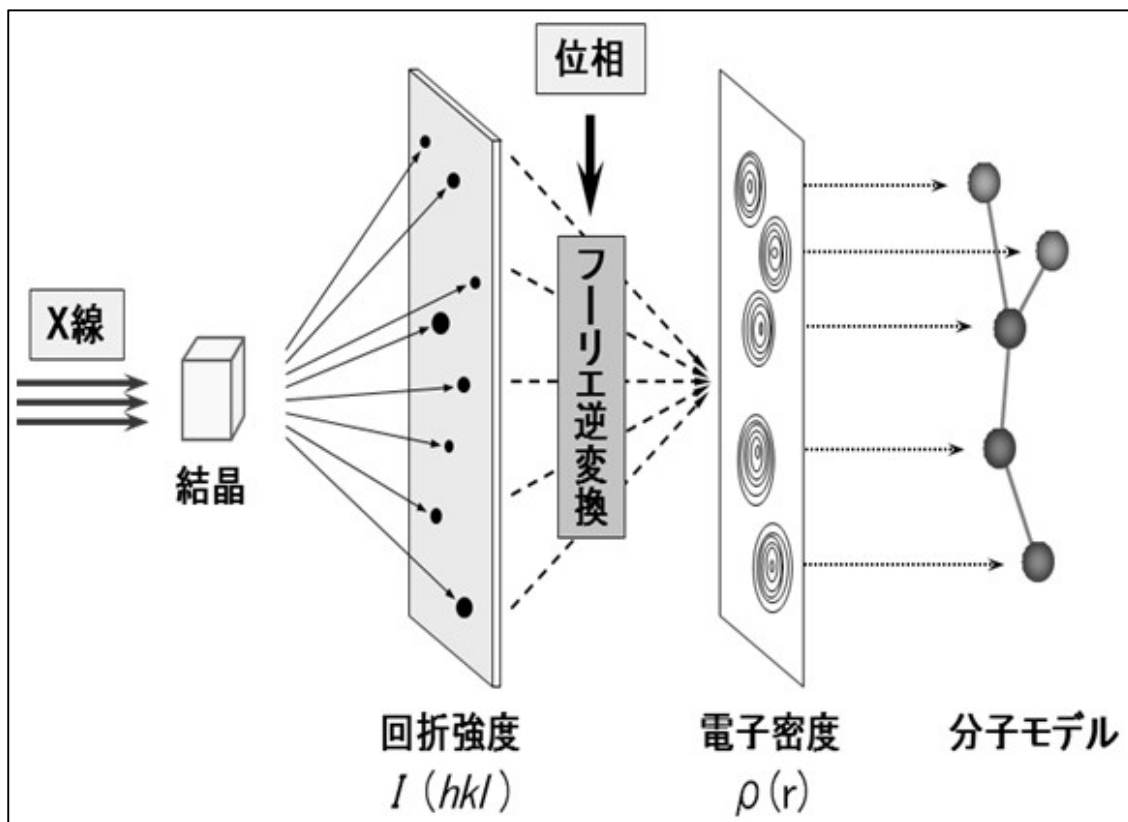


図 2-9 単結晶 X 線回折装置の原理図

単結晶に X 線を照射し、単結晶の各結晶格子面からの X 線回折強度を測定しフーリエ逆変換することにより、単結晶を構成する化合物の立体構造を決定することができる。 $\text{\AA}$  単位での結合長の比較、分子間での相互作用など多くの構造学的因子により分子構造決定が行える。(参考資料：株式会社 Rigaku の HP より引用)

### 2-3 熱重量-質量分析(TG-MS(Thermogravimetry-Mass spectrometry))

TG-MS は熱天秤(TG)と質量分析装置(MS)を結合した装置である。図 2-10 に装置構成図を示す。試料は熱天秤でキャリアーガス中プログラムに沿って加熱され、分解や反応によってガス成分を放出し、その重量変化は熱天秤で観測される。放出されたガス成分は、キャリアーガスによって GC 室まで運ばれ、キャピラリーカラムを通じて質量分析計に導入される。キャピラリーカラムは分離能の無い不活性なものが用いられており、高真空の質量分析計のイオン化室と、常圧の TG 部を繋ぐインターフェースの役割を担っている。発生したガスの大半はオープンスプリット型のスプリッター部分を通り、吸着管に捕集される。捕集された発生成分は、オフラインで GC/MS 分析にかけることも可能である。

### Thermobalance (Shimadzu TG-30, 40)

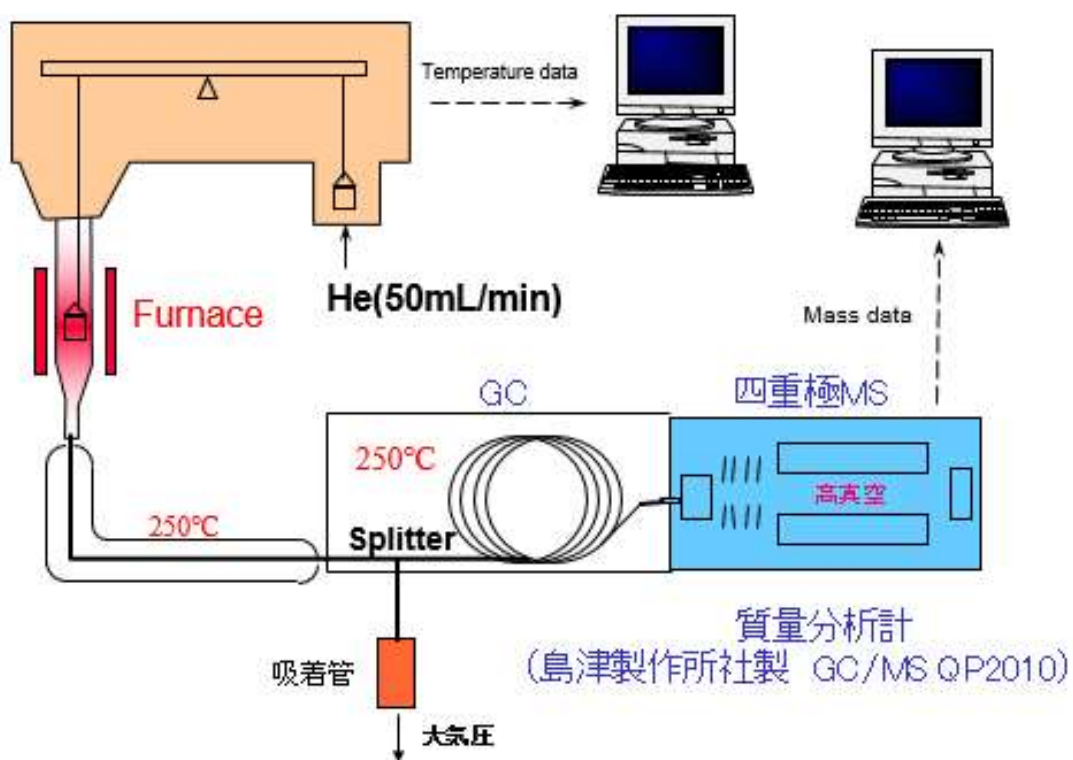


図2-10 TG-MSの装置構成図

試料は熱天秤(TG)部分でキャリアーガス中プログラムに沿って加熱される。試料は分解や反応によってガス成分を放出し、その重量変化が熱天秤で観測される。

## 2-4 本研究における測定実験

### 2-4-1 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光測定

#### 測定試料の作成

錯体の多結晶を、ミクروسパーテルにより押しつぶすことにより粉末とした。試料厚みは、鉄の面積濃度として、数  $\text{mg}/\text{cm}^2$  となるようにした。測定試料の形状・大きさは  $10\text{ mm } \phi$  を標準としたが、試料量が少ない場合は、 $3\sim 6\text{ mm } \phi$  となったが、薄い鉛板で作製したコリメータを試料に取り付けた。

#### $^{57}\text{Co}$ メスバウアー線源

RITVERC 社製の、Rh 金属箔に  $^{57}\text{Co}$  を担持・拡散した密封メスバウアー線源を用いた。 $^{57}\text{Co}$  の強度は  $925\text{ MBq}$  または  $370\text{ MBq}$  であった。 $^{57}\text{Co}$  の半減期は 270 日 (図 2-1 参照) であるので、本研究の期間中、何回かの買い替え(更新)をした。

#### メスバウアー分光器

本研究では、唯一の国産メスバウアー分光器の製作メーカーである Topologic System 社(現在の社名、Sylus 社)の Model-222B を用いた。図 2-3 に写真が示されている。

#### 温度可変クライオスタット

室温測定以外の測定、すなわち  $78\sim 300\text{ K}$  の間で温度変化メスバウアー測定をするときは、OXFORD 社の温度可変液体窒素用クライスタット (DN1726) と、同社の温度コントローラ (ITC601) を用いて行った。温度センサーは金/鉄熱電対であり、OXFORD 社の仕様書によれば、 $2.0\sim 500.0\text{ K}$  の範囲で測定可能である。液体窒素、ヘマタイトのモーリン温度、室温で、正しい温度を示すことを確認した。

#### メスバウアースペクトルの解析法

測定されたメスバウアースペクトルは、ローレンツ曲線の重ね合わせとして最小二乗法によって解析した。解析プログラムとしては、市販の MossWinn4.0Pre. をもちいた。メスバウアースペクトルのドップラー速度( $V$ )は、室温で測定し



た金属鉄( $\alpha$ -Fe)のセクステット(6本線)の重心を基準( $V = 0$ )とした。また、セクステットのピーク位置をドップラー速度目盛りの校正に使った。

## 2-4-2 X線回折(単結晶X線構造解析・粉末X線回折)

### 単結晶X線構造解析

合成した単結晶をBruker SMART APEXII CCD回折装置に取り付け、Moの $K\alpha$ X線(波長=0.71073Å)を照射し回折データを測定した。単結晶試料の冷却は低温ガス吹き付け装置(日本サーマルエンジニアリング DX-CS190LD)を用いて行った。測定温度は123Kと300Kであった。結晶構造の解析は、市販のプログラムSHELXL-97を用いて行った。

### 粉末X線回折

細粉かした錯体試料約100mgを、ガラスのサンプルホルダーにマウントして、粉末X線回折装置Rigaku Geigerflex RAD-2C(X線; Cu  $K\alpha$ 、波長=1.5418Å)に取り付けて、回折パターンを測定した。管球電圧40kV、管球電流20mAで、測定温度はすべて室温であった。

## 2-4-3 TG-MS分析

TG-MSスペクトルは、熱重量分析器(Shimadzu TG-40)と四重極質量分析器(Shimadzu GCMS QP2010)を組み合わせた装置を用いて行った。

## 2-4-4 その他

合成した試料の元素分析は、京都大学大学院薬学研究科の有機微量元素分析総合研究施設(元素分析センター)に分析依頼した。単結晶の写真撮影は、デジタルカメラ内蔵の変倍式実体顕微鏡(アズワン社製 XTX-6S-W)を用いて行った。

### 第 3 章 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の六方晶系と斜方晶系の原子価揺動の比較

#### 3-1 はじめに

第 1 章で述べたように、カルボン酸を配位子とした混合原子価三核鉄錯体の原子価揺動のメスバウアー分光による研究については多くの報告がある。しかし、安息香酸誘導体を配位子としたものはほとんど報告されていない。そこで本章では、安息香酸誘導体を配位子とした混合原子価三核鉄錯体の合成を試みた。安息香酸のフェニル基の 5 つの水素をフッ素に置換したペンタフルオロ安息香酸を研究対象として選択し、混合原子価三核鉄錯体の原子価揺動現象を調べた。以下の 3 点が、配位子を選択した理由である。

- (1) 電子吸引性の高いフッ素が配位子イオンの端に存在することで、鉄の原子価揺動に強く影響すると予想される。
- (2) 安息香酸自体も嵩高い配位子であるが、ペンタフルオロ誘導体とすることによりさらに嵩高くなる。それにより混合原子価三核鉄錯体結晶は、大きい格子定数を持ち錯体分子間に大きな空隙が生じると予想される。このことが原子価揺動にどのように影響するのか注目した。
- (3) 分子間の空隙の大きさは、多くの結晶系(多形)の存在の可能性を高める。多形が見つかり、更に、それらの単結晶 X 線構造解析を行えば、化学組成は同じで、原子配列だけが異なる混合原子価系が与えられる。それにより原子価揺動機構の解明に役立つ情報が得られると期待できる。

そこで本章の研究では、混合原子価三核鉄ペンタフルオロ安息香酸錯体、化学式  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  の合成を最初の目標とした。この合成に成功し、メスバウアー分光法で原子価揺動が調べられた後は、多形の合成が次なる目標となる。再結晶条件を様々に検討した実験の結果、2 種の多形を得ることができた。

本章では混合原子価三核鉄ペンタフルオロ安息香酸錯体の 2 種の多形、六方

晶系 hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  と斜方晶系 orthorhombic- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  についてのメスbauer分光、X線結晶構造解析などの実験結果と考察を述べる。

### 3-2 合成

#### 3-2-1 ペンタフルオロ安息香酸ナトリウムの合成

ペンタフルオロ安息香酸 5g を水 20mL に加え、加熱した。沸騰前の気泡を確認後、火を止めて炭酸ナトリウム 1.25g を少量ずつ加えた。pH 試験紙で弱アルカリ性を確認後、再び煮沸させ、濾過し不純物を除去した。ろ液がピンク色であることを確認後、ブローラーで 30 分かけて蒸発させた。その時、ろ液が冷めたら、再びガスバーナーで温めた。少しの水分を残したところで異物が入らないように 2 枚のろ紙ではさみ、一晩かけて乾燥させた。こうしてペンタフルオロ安息香酸ナトリウムを得た。

#### 3-2-2 hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の合成

塩化鉄(III) 0.54g と塩化鉄(II) 0.2g を砕いてエタノール 20mL で 10 分攪拌した。溶解したら、ピリジン 3mL 加えて、20 分攪拌した。溶液が明るい茶色であることを確認し、そこにペンタフルオロ安息香酸ナトリウム塩 1.46g を少量ずつ素早く加えた。溶液が深緑色であることを確認後、2 時間攪拌した。溶液が黒青色へと変色したことを確認後、ろ過した。ろ紙に残ったろ過物に、ジクロロメタンを少量ずつパスツールピペットで注ぎ入れ、抽出した。その抽出液を 2 日間から 2 週間にかけて室温と低温室(約 6°C)で溶媒を飛ばし、再結晶した。ここで得られる錯体が混合原子価鉄三核錯体  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  である。この結晶は柱状形で、後述するように、単結晶 X 線構造解析から六方晶系の  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  であることを確認した。

### 3-2-3 2つの多形を分別結晶化するための再結晶について

次に再結晶の条件を変え、多形結晶の合成を試みた。抽出液の濃度を薄め冷蔵庫に保存し低温室のみで3ヶ月間時間をかけてゆっくりと溶媒を飛ばし再結晶化した。その結果、3-2-2の柱状結晶とは形状の違う薄い正方形状結晶が得られた。形状の異なる2種の結晶の写真を図3-1に示す。2種の結晶は形状だけでなく、色、大きさも異なる。柱状結晶は六方晶系であることは既に述べたが、正方形状結晶が斜方晶系であったが、詳しくは後述する。

この2種の多形の分別結晶化する方法の確立を検討した。まず濃度をいくつかの条件に変えて再結晶実験を行った。その結果を表3-1に示す。初期濃度が6~7.5(g/L)で結晶形状が変わる結果となった。次に溶媒を飛ばす冷却期間である。再結晶期間が2ヶ月後に、正方形状結晶だけが析出した。それより短い期間では、柱状結晶と正方形状結晶とが混在して析出した。

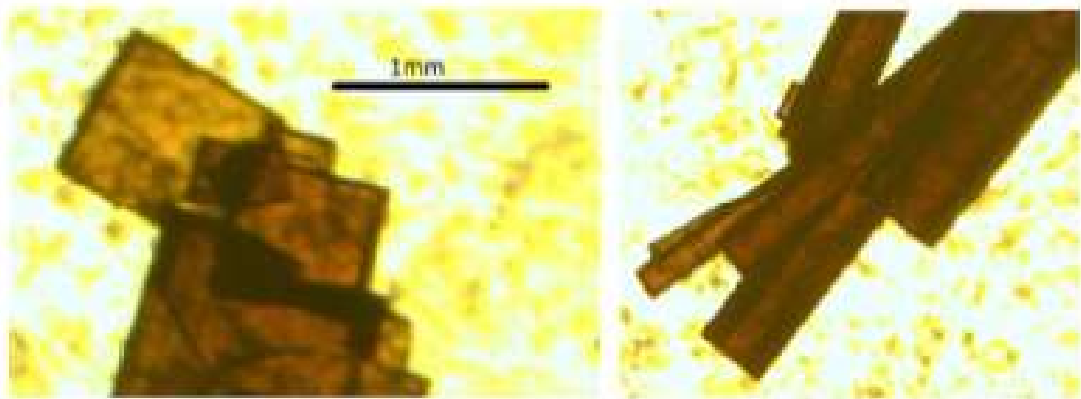


図 3-1  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の多形の写真

図に示すのは鉄三核混合原子価錯体  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  である。右は六角形の柱状結晶(六方晶系)である。それに対し左側の結晶は薄く正方形(斜方晶系)である。この2つの結晶は温度条件、冷却期間、濃度条件など再結晶化条件を変えることで得られる。

表 3-1 再結晶化における濃度条件

多形の分別結晶化の条件設定のため、濃度をいくつかの条件で実験を行った。濃度が 6~7.5 (g/L) あたりで分別可能となる。表の全 4 ケースにおいて、冷蔵庫中約 2 ヶ月間の再結晶化期間である。それより短い期間に析出される結晶は柱状結晶と正方形結晶とが混在して析出される。初期濃度を希薄 (6g/L 以下) とし、低温保存期間 2 ヶ月以上を、正方形結晶 (斜方晶系) が得られる条件と定めた。

	条件①	条件②	条件③	条件④
[Fe <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ] ・ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (柱状結晶)	0.099g	0.150g	0.225g	0.200g
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +Hexane (再結晶溶媒)	20mL	25mL	30mL	25mL
再結晶物の結晶形	正方形結晶	正方形結晶	柱状結晶	柱状結晶
濃度(g/L)	4.95	6	7.5	8

### 3-3 結果と考察

柱状結晶と正方形結晶それぞれの元素分析の結果を表 3-2 に示す。この結果から 2 種の結晶中の化合物は、共に化学式  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  で表せることが判明した。この 2 種の結晶は、同じ組成をもつ多形体であることが明らかとなった。ここからは、この 2 種の異なる結晶形について、X 線結晶学、メスバウアー分光、および熱重量分析などの観点から鉄原子価揺動挙動を中心に比較し考察する。また、これより六方晶系結晶(柱状結晶)中の錯体を hexagonal 錯体、斜方晶系結晶(正方形結晶)中の錯体を orthorhombic 錯体と略記する。

#### 3-3-1 単結晶 X 線構造解析による多形の分子構造、結晶構造の違いの解明

前述の合成法で得た hexagonal 錯体、orthorhombic 錯体の単結晶 X 線構造解析を、それぞれ、温度 123K、300K で行った。300K における orthorhombic 錯体の分子構造と結合長および結合角を図 3-2-a に、結晶パッキングと結晶学的データを図 3-2-b に示す。また、hexagonal 錯体の分子構造と結晶パッキングについても、同様に図 3-3-a、3-3-b とした。123K、300K の単結晶 X 線解析データから得られた多形のそれぞれの結晶データは、表 3-3 に要約した。なお、詳細な結合長および結合角を含む結晶データは付録に掲載した。

#### 分子構造・結晶構造

X 線構造解析結果から orthorhombic 錯体は 123K および 300K において斜方晶系空間群  $P_{nma}$  であることが明らかとなった。300K では、3 つの鉄原子および中心酸素原子が鏡面上にあり、 $\text{Fe}_3\text{O}$  の中心部分はほぼ  $C_{2v}$  対称性を有する。300K での Fe2-01 および Fe3-01 間の結合距離はそれぞれ 1.861(3)、1.878(3)Å であり Fe1-01 間の 2.022(3)Å よりも短い。また結合角度は Fe1-01-Fe2 および Fe1-01-Fe3 結合においてはそれぞれ 118.0(1)° であり、Fe2-01-Fe3 の 123.2(1)° よりも小さい。これは Fe1-02 および Fe1-07 間の方へ Fe2-03 や Fe3-05 間が引っ張られていることを示している。つまり orthorhombic 錯体の結晶形成

は 3 つの鉄原子が二等辺三角形で存在していることを示唆している。これは結晶学の観点から、鉄の原子価が、Fe2 と Fe3 の両原子が 3 価の状態であり、Fe1 が 2 価であることにより説明づけられる。123K での X 線構造解析の結果は、300K の測定結果として、その結合距離は大きくは変わらず、温度による分子構造の変形はないことが明らかになった。

一方、hexagonal 錯体は 300K における六方晶系空間群  $P6_3/m$  を有し、 $Fe_3O$  における中心部分は  $D_{3h}$  であり局所的対称性を有する。3 つの Fe-O1 結合距離は 1.906(1)Å と等しい。これは 3 つの鉄原子が、300K において結晶学的に等価であることを示している。つまり分子形成は 3 つの鉄を中心に O1 を含む正三角形で形成している。3 つのピリジン環は、3 つの Fe 原子および中心の O 原子に対し鏡面对称で垂直方向の位置にある。以上のことは温度 123K においても、結合距離のわずかな短縮は見られたが基本的に同様に、温度による分子構造の変形はなかった。

#### 多形間の鉄原子の熱運動性の比較

等方性温度因子  $U_{eq}$  は、原子の熱振動の振幅の尺度であり、充填の堅さの大きな尺度となる<sup>28)</sup>。300K において同じ条件で分析した Fe 原子の  $U_{eq}$  値は orthorhombic 錯体が 0.033(1)~0.034(1)なのに対し hexagonal 錯体は 0.046(1)である。hexagonal 錯体の方が明らかに大きい値となる。これは 300K における多形の鉄原子の熱振動は、hexagonal 錯体の方が相対的に大きいことを示している。つまり、鉄原子周りのパッキングの堅さは、hexagonal 錯体 < orthorhombic 錯体であることが示唆される。

#### 多形間の密度の比較

2 つの多形の X 線構造解析で得られた格子定数より、計算された密度と実測された密度を比較する。結晶の密度の測定は、メシチレンおよびブロモホルムの混合溶液を用いた浮遊法により、室温 (293K) で測定した。300K において orthorhombic 錯体では計算された密度は 1.80g/cm<sup>3</sup> となり、hexagonal 錯体の密度は 1.75g/cm<sup>3</sup> であった。123K においては orthorhombic 錯体で 1.85g/cm<sup>3</sup> となり、hexagonal 錯体は 1.79g/cm<sup>3</sup> となった。実測された密度は 293K において、orthorhombic 錯体は 1.82g/cm<sup>3</sup> となり、hexagonal 錯体では 1.72g/cm<sup>3</sup> となった。



いずれも計算された密度と観測された密度はともに hexagonal 錯体より orthorhombic 錯体の方が大きい。つまり、orthorhombic 錯体の方がより硬い結晶パッキングであることを示唆している。

### 3-3-2 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法による多形の原子価揺動挙動の解明

#### 多形間のメスバウアースペクトルの差異と原子価揺動

orthorhombic 錯体の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの温度依存性 (78~300 K) を図 3-4-a に示した。すべての温度のスペクトルが、2 成分 (2 組のダブルット) として解析された。得られたメスバウアーパラメーター (異性体シフト  $\delta$ 、四極分裂  $\Delta E$ ) (表 3-4) は、2 成分が  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  であると帰属される。すなわち、78K の低温から 300K の高温の温度範囲において、原子価トラップ状態のままであることが明らかとなった。

それとは対照的に、hexagonal 錯体のメスバウアースペクトルでは、明らかな温度依存性が観察された。5K では約 2 : 1 の面積比で 2 組のダブルットが区別されて観測される。表 3-2 に示された異性体シフト  $\delta$  および四極分裂  $\Delta E$  から、それぞれ、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  に同定される。3 つの鉄イオンの原子価状態が 2 つの  $\text{Fe}^{3+}$  および 1 つの  $\text{Fe}^{2+}$  にトラップ状態であることが明らかである。5K から徐々に温度を上げていくとメスバウアースペクトルは変化していく。300K では  $\delta = 0.64\text{mm/s}$  および  $\Delta E = 0.40\text{mm/s}$  である 1 つのダブルットのみで観測された。これは室温において hexagonal 錯体は原子価揺動を起こしていることを示唆するものである。つまり室温において鉄の電子は 3 つの鉄イオンで平均化されている。その際の価数は、すべての鉄イオンの価電子が  $[(+3) \times 2 + (+2)] / 3 = 2.6666\cdots \approx 2.7$  と計算され、+2.7 価の原子価デトラップ状態にあることを意味している。

hexagonal 錯体の室温のメスバウアースペクトルが、原子価デトラップされた  $\text{Fe}^{2.7+}$  であることは、異性体シフト値からの考察により、以下のように説明づけられる。hexagonal 錯体の室温における  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  の  $IS$  を、それぞれ、仮に  $IS(h, +2)$ 、 $IS(h, +3)$  とする。この 2 つの鉄イオンが 1 : 2 の比率で存在しているので、三核を構成する鉄イオンを電子が一定速度でホッピングすると仮定すれば、 $IS(h, +2)$ 、 $IS(h, +3)$  をもつ 2 成分が平均化して 1 成分となったときの  $\text{Fe}^{2.7+}$  の異

性体シフト  $IS(h, +2.7)$  は、次の式で表される。

$$IS(h, +2.7) = [IS(h, +2) + IS(h, +3) \times 2] / 3$$

既に述べたように、室温における  $IS(h, +2)$ 、 $IS(h, +3)$  の実測値は存在しない。そこで orthorhombic 錯体の異性体シフトの測定値 ( $IS(o, +2) = 1.006 \text{ mm/s}$ 、 $IS(o, +3) = 0.476 \text{ mm/s}$ ) を代入して計算すると、 $IS(h, +2.7)$  の計算値は  $0.651 \text{ mm/s}$  となる。これは測定値の  $0.640 \pm 0.005 \text{ mm/s}$  と一致している。この結果は、hexagonal 錯体の室温でのデトラップされた鉄イオンの原子価が +2.7 であることを示唆している。

### 分子構造・結晶構造と原子価揺動の関係

温度を変えたメスバウアースペクトル測定から、orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体は、同じ組成をもつにもかかわらず、両者の鉄原子価揺動挙動は対照的であることが明らかとなった。この観測結果は、3-3-1 項で述べた X 線構造解析における結晶構造の違いから説明できる。3 個の鉄イオンが二等辺三角形を形成する orthorhombic 錯体に対し、hexagonal 錯体は正三角形で分子形成している。この結果は、混合原子価となっている鉄イオンの結晶学的サイトが、3 つとも等価であれば (hexagonal 錯体)、原子価のデトラップ化 (平均化) が起こりやすいということを明瞭に結論づける。このことを立証できたのは、以下の 3 つの成果がもたらすものである。

- (1) 多形を個別に調製可能な条件を確立したこと
- (2) 単結晶 X 線構造解析で原子配置の差異を詳細に決定できたこと
- (3) メスバウアー分光で三核を構成する鉄の原子価揺動の大きな違いを多形間で直接的に観測できたこと

### デバイ温度のメスバウアースペクトルから決定

3-3-1 項の「多形における鉄原子の熱運動性の比較」および「多形の密度の比較」において、多形の結晶パッキングの堅さについて考察した。その結果として、多形の結晶パッキングの堅さは、hexagonal 錯体 < orthorhombic 錯体の大小関係となることを示した。orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体のメスバウアースペクトルの強度の温度依存性から、それぞれのデバイ温度を求め、比較する。デバイ温度は、結晶の格子振動が起こる温度とみなすことができ、デバイ

温度が高いほど結晶パッキングが堅いと考えられる。

図 3-5 に、orthorhombic 錯体および hexagonal 錯体についての全メスバウアー吸収面積 ( $A$ ) の自然対数の温度依存性を示す。78K の面積で規格化された総面積の自然対数は  $\ln(A(T)/A(78K))$  を温度  $T$  に対してプロットされている。固体物理学の結晶のデバイモデルより、以下の式が成り立つことが知られている<sup>29)</sup>。

$$d(\ln A)/dT = -3E_{\gamma}^2/Mc^2k\theta_D^2,$$

したがって、このプロットの傾きは、上記の式の右辺となる。ここで、 $E_{\gamma}$  はメスバウアー遷移エネルギー (14.4keV)、 $M$  はメスバウアー反跳エネルギーが与えられる有効分子質量、 $c$  は光速、 $k$  はボルツマン定数、 $\theta_D$  はデバイ温度である。 $M$  値は  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の分子量 (1772.2) をアボガドロ定数で割った値とした。得られた傾き (具体的な値は図 3-5 中に示されている) を用いて  $\theta_D$  を求めると orthorhombic 錯体が  $27.2 \pm 0.5$  K、hexagonal 錯体では  $25.1 \pm 0.2$  K と算出された。両者のデバイ温度の差は大きくはないが、誤差の範囲を超えた有意の差異が出ている。つまり  $\theta_D$  値は orthorhombic 錯体の方がより高く、このことは orthorhombic 錯体における結晶充填が hexagonal 錯体よりも密であることを示唆している。このことは、既に単結晶 X 線解析データから得られた傾向と一致している。

### 3-3-3 TG/DTG 測定による結晶溶媒の脱離温度の多形間の比較

hexagonal 錯体の TG 曲線および DTG 曲線を図 3-6 に、orthorhombic 錯体のものを図 3-7 にそれぞれ示す。TG 曲線は錯体の重量変化を示しているのに対し、DTG 曲線は TG に対する時間での微分曲線である。つまり DTG 曲線は分子内の原子存在率を表している。図 3-6 より hexagonal 錯体では  $196^{\circ}\text{C}$  と  $215^{\circ}\text{C}$  において DTG 曲線がピークを示す。TG 曲線によると  $205^{\circ}\text{C}$  での重量が 95.9% に減少した。これは hexagonal 錯体について  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子の減少分に相当し、結晶溶媒の脱離を示唆している。つまり  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の結晶溶媒の排除温度は、DTG ピーク強度比を用いて計算した加重平均値として約  $200^{\circ}\text{C}$  であると推定した。orthorhombic 錯体 (図 3-7) では、 $151^{\circ}\text{C}$  で DTG 曲線が 1 つのピークを示す。TG 曲線における  $175^{\circ}\text{C}$  での重量が 95.4% に減少した。つまり約  $150^{\circ}\text{C}$  においては  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子の除去に

相当する重量変化が起きていることを示唆している。図 3-3-b から明らかなように、結晶溶媒分子は  $C_6F_5$  基で囲まれた  $C3$  軸に沿って含まれる。 $CH_2Cl_2$  脱離温度の差は、溶媒分子とホスト格子との間の相互作用の強さ、つまり結晶構造の相違に起因する。hexagonal 錯体の方が orthorhombic 錯体より結晶溶媒の除去温度が低かった結果は、ここでも、hexagonal 錯体の方がより緩やかな充填であることを示唆している。この結果は前述の多形の結晶パッキングの堅さの傾向とも一致している。

### 3-3-4 結晶パッキングと原子価揺動の関連についての検討

orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体の結晶パッキング、結晶としての原子配列、原子価揺動を総合的に比較するために、これまでに考察してきた X 線構造解析、メスバウアー測定、熱重量分析における特徴的な項目を表 3-3 にまとめた。結晶構造と原子価変動挙動の関係に注目して考察すると、いくつかの傾向が明らかとなる。orthorhombic 錯体は、デバイ温度が高く、結晶溶媒分子の脱離温度が高いことから、hexagonal 錯体よりも密度が高く、原子の熱運動の振幅が小さいと考えられる。つまり結晶性または分子充填が hexagonal 錯体よりも orthorhombic 錯体の方がより堅いことが示唆される。室温のメスバウアースペクトルにおいて、orthorhombic 錯体は Fe 原子価トラップ状態となり、hexagonal 錯体は原子価デトラップ状態となる違いは、このような観点から説明できる。表 3-3 に示したように、hexagonal 錯体では 3 つの鉄イオンが等価な部位を占め、123K でも 300K でも正三角形を形成する。hexagonal 錯体中の Fe 原子 3 つのパッキング環境は緩く繋がっている。それによってホッピングによる電子移動速度は向上しその結果、より高い温度で原子価デトラップタイプのメスバウアースペクトルとなる。hexagonal 錯体がより低い温度 (<60K) での原子価トラップスペクトルを示すことについては、以下の 2 つのメカニズムが推定できる。

- ・低温で結晶構造の変化が起こり、Fe 原子 3 個の等価性が失われる
- ・電子ホッピングは、結晶環境にかかわらず、温度が低下すると起こりにくくなる。

しかし、どちらがより妥当であるか判断することは、本研究ではできなかった。60K 以下の温度で、hexagonal 錯体の単結晶 X 線構造解析が実施できれば、より

正当性のある可能性を示すことができたと思われるが、残念ながらその機会には恵まれなかった。

### 3-3-5 本研究の考察結果に対する先行研究の結果からの検討

前項で原子価揺動と結晶パッキングとの関係を考察し、結論づけた。そこでこの項では過去の文献に報告されていることと比較し、妥当性について検討する。1990年代に混合原子価の三核カルボン酸鉄錯体に関する興味深い2つのメスバウアー分光研究が発表されている<sup>17, 30, 31)</sup>。これらは鉄原子価デトラップ現象に対する結晶性および分子パッキングの堅さの影響に関するものである。

Yoshidaらは、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ の2種の多形を合成しそのメスバウアースペクトルを測定した<sup>30, 31)</sup>。この多形は、一方が針状結晶形であり、他方は円柱形結晶である。合成プロセスにおいて、針状結晶形は遅い再結晶(低温)で、円柱形結晶は速い再結晶化によって得ている。室温測定メスバウアースペクトルは、針状結晶のみが原子価デトラップ状態にあることを示した。本研究における $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の多形に関する結果は、Yoshidaらの結果と一致する。また吉田グループは粉末X線回折(XRD)により、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ の2つの多形が明確に区別されているが、単結晶X線回折分析は1つの多形(柱状体)のみについてしか行われていないため、2つの多形体間で正確な結晶パッキングを比較されていない。

Nakamotoらによる1991年の初期の研究では、原子価揺動の特性を明らかにするための研究対象として多形は扱われていなかったが、本研究での事象と重複する部分がある。彼らは、溶媒和した $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ と非溶媒和した $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ のステアリン酸三核鉄錯体を合成し、78~299Kの温度範囲にわたってメスバウアースペクトルを測定した<sup>17)</sup>。溶媒和した錯体は室温で原子価トラップ型スペクトルを示し、非溶媒和物は原子価デトラップ型スペクトルであることが判明した。粉末XRD測定は、溶媒和錯体および非溶媒和錯体の両方において長い層間距離を有する層状構造であることを示した。つまり、結晶構造において溶媒和錯体と非溶媒和錯体では分子空間充填が異なり、その結果メスバウアースペクトル線形の違いとして表れる。この結果として得られた特徴は本研究と一致するものである。

本章における三核鉄ペンタフルオロ安息香酸錯体の研究成果についてまとめる。再結晶化条件を変えることにより 2 種の多形錯体を分別合成できることを明らかにした。その 2 種とは orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体であるが、この 2 つの錯体は、メスバウアー測定における原子価揺動挙動に顕著な差が観測された。低温では両錯体とも原子価トラップ状態である。しかし、高温において orthorhombic 錯体は原子価トラップ状態のままであるのに対して、hexagonal 錯体では原子価デトラップ状態で観測される。この原子価揺動挙動の違いは、両錯体の分子構造の違いにより生じるものと推定できる。錯体分子構造の骨格となる 3 つの鉄イオンに注視し比較すると、orthorhombic 錯体は二等辺三角形で、hexagonal 錯体では正三角形を形成している。また 2 つの錯体は結晶パッキング(結晶構造)においても大きな違いがあることが明らかになった。orthorhombic 錯体の方が結晶密度、デバイ温度、そして結晶溶媒和分子の除去温度ともに大きい。これは orthorhombic 錯体の方が hexagonal 錯体よりも硬いことを示唆する。このように本研究の混合原子価三核鉄錯体では、3 つの鉄イオンの位置関係が、原子価揺動に大きな影響を与えており、それは結晶充填が関与していることを明らかにした。

最近、上述の結晶充填と原子価揺動の関係について興味ある報告がなされた。Madsen ら<sup>32)</sup>は、混合原子価三核鉄カルボン錯体  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CNCH}_2\text{-COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  のメスバウアー測定を高圧下で測定した。この三核錯体は、Nakamoto らが室温では原子価デトラップ状態となることを既に報告しているものである<sup>20)</sup>。Madsen らの結果は、300K で 1 気圧の下でのメスバウアースペクトルは Nakamoto らの結果と同じであったが、同じ温度で 4GPa の高圧下では、原子価トラップに変化した。高圧をかけたとき、結晶構造は収縮し、したがって、結晶充填は固くなると予想される。この報告は、本研究で主張していることをサポートするものである。

表 3-2 元素分析結果 (単位：%)

計算値は化学式 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の値である。計算値と測定値はほぼ一致する。結晶形状の異なる 2 つの結晶だが、元素分析の結果は同じ化学式 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ であることを示唆している。

	C	H	N	F	Cl
計算値	39.31	0.97	2.37	32.16	4.00
orthorhombic 錯体	39.32	0.99	2.49	32.36	3.88
hexagonal 錯体	39.78	1.03	2.43	32.41	3.09

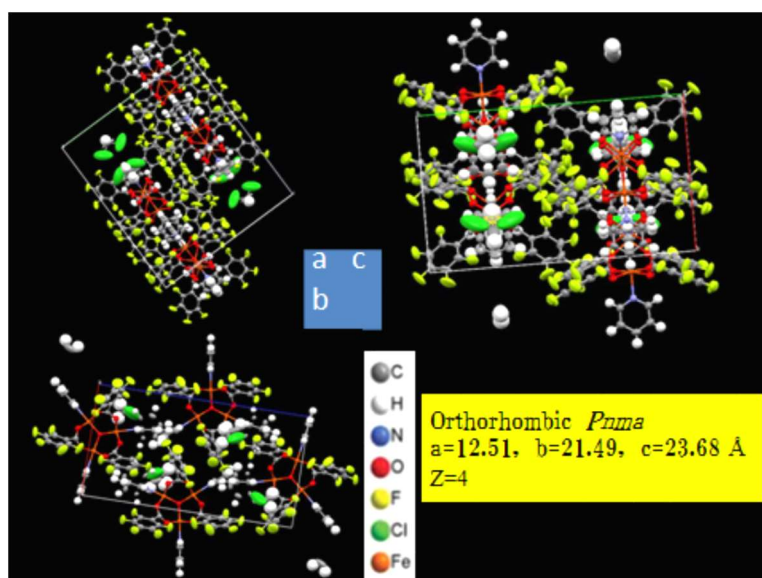
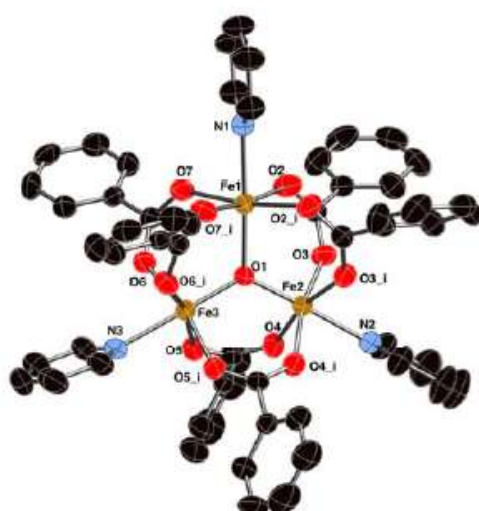


図 3-2-a (上図) orthorhombic 錯体の単結晶 X 線構造解析から得られた分子構造  
 300 K における選択された結合長 (Å) および角度 (deg) : Fe1-O1 = 2.022 (3) ; Fe2-O1 = 1.861 (3)。 Fe3-O1 = 1.878 (3)。 Fe1-O1-Fe2 = 118.0 (1)。  
 Fe2-O1-Fe3 = 123.2 (1)。 Fe3-O1-Fe1 = 118.8 (1)。 各結合の長さと同結合  
 角度の差異から 3 つの Fe 原子が二等辺三角形で位置形成している。

図 3-2-b (下図) orthorhombic 錯体の単位格子におけるパッキング図  
 a, b, c の 3 つ原子配列は、それぞれの軸が図の紙面に対して垂直方向に  
 あることを意味している。4 分子の  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  が単  
 単位格子に存在している。



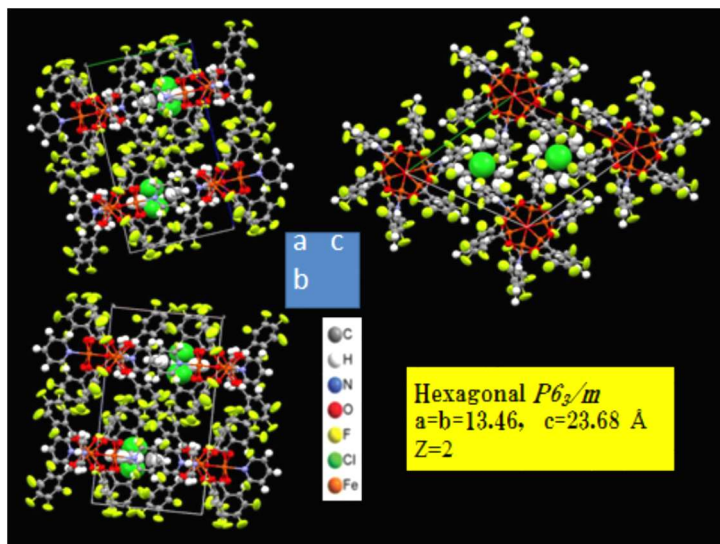
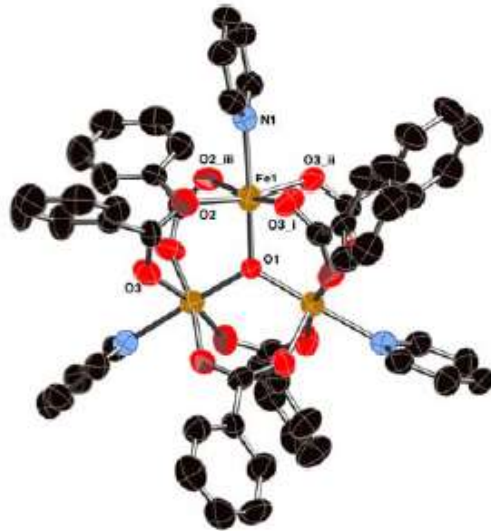


図 3-3-a(上図) hexagonal 錯体の単結晶 X 線構造解析から得られた分子構造  
 300K における結合長 (Å) および角度 (deg) :  
 $\text{Fe1-O1}=1.906(1)$ ;  $\text{Fe1-O1-Fe1}'=120.0$  である。各結合の長さおよび結合角度が均等なことから、3つの Fe 原子が正三角形で位置形成している。

図 3-3-b(下図) hexagonal 錯体の単位格子におけるパッキング図  
 $a, b, c$  の 3 つ原子配列は、それぞれの軸が図の紙面に対して垂直方向にあることを意味している。単位格子において 2 分子の  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  が存在している。

表 3-3 orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体における結晶データ

X 線構造解析、メスバウアー測定、熱重量分析におけるデータを比較すると orthorhombic 錯体は、デバイ温度が高く、結晶性溶媒分子の除去温度が高いことから、hexagonal 錯体よりも密度が高いと考えられる。つまり結晶性または分子充填が hexagonal 錯体よりも orthorhombic 錯体の方がより堅いことを示唆している。

[Fe <sub>3</sub> (O)(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ]CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	orthorhombic 錯体	hexagonal 錯体
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 溶液からの再結晶期間	90 日	3 日
結晶形、結晶空間	Orthorhombic, <i>Pnma</i>	Hexagonal, <i>P6<sub>3</sub>/m</i>
格子定数 Å	<i>a</i> =12.51, <i>b</i> =21.49, <i>c</i> =23.68 (123 K)	<i>a</i> = <i>b</i> =13.46, <i>c</i> =20.97 (123K)
	<i>a</i> =12.70, <i>b</i> =21.57, <i>c</i> =23.90 (300 K)	<i>a</i> = <i>b</i> =13.59, <i>c</i> =21.08 (300K)
密度(計算値) / g/cm <sup>3</sup>	1.849 (123 K), 1.797 (300 K)	1.790 (123 K), 1.746 (300 K)
(測定値) / g/cm <sup>3</sup>	1.82(1) (293K)	1.72(1) (293 K)
分子構造	3 つの Fe 原子は非等価で 二等辺三角形 (123~300 K)	3 つの Fe 原子は等価で正 三角形 (123~300 K)
Fe 原子の熱振動振幅	$U_{eq} = 0.033(1), 0.034(1)$ (300K) (smaller)	$U_{eq} = 0.046(1)$ (300 K)
Fe 原子の価数変動挙動	Trapped (78- 300 K)	Trapped (<60 K) Trapped → Detrapped (~78 K) Detrapped (>120 K)
デバイ温度 / K	27.2 (5) (more rigid)	25.1 (2)
結晶溶媒分子の除去温度 / °C	200 (more tightly bounded)	151

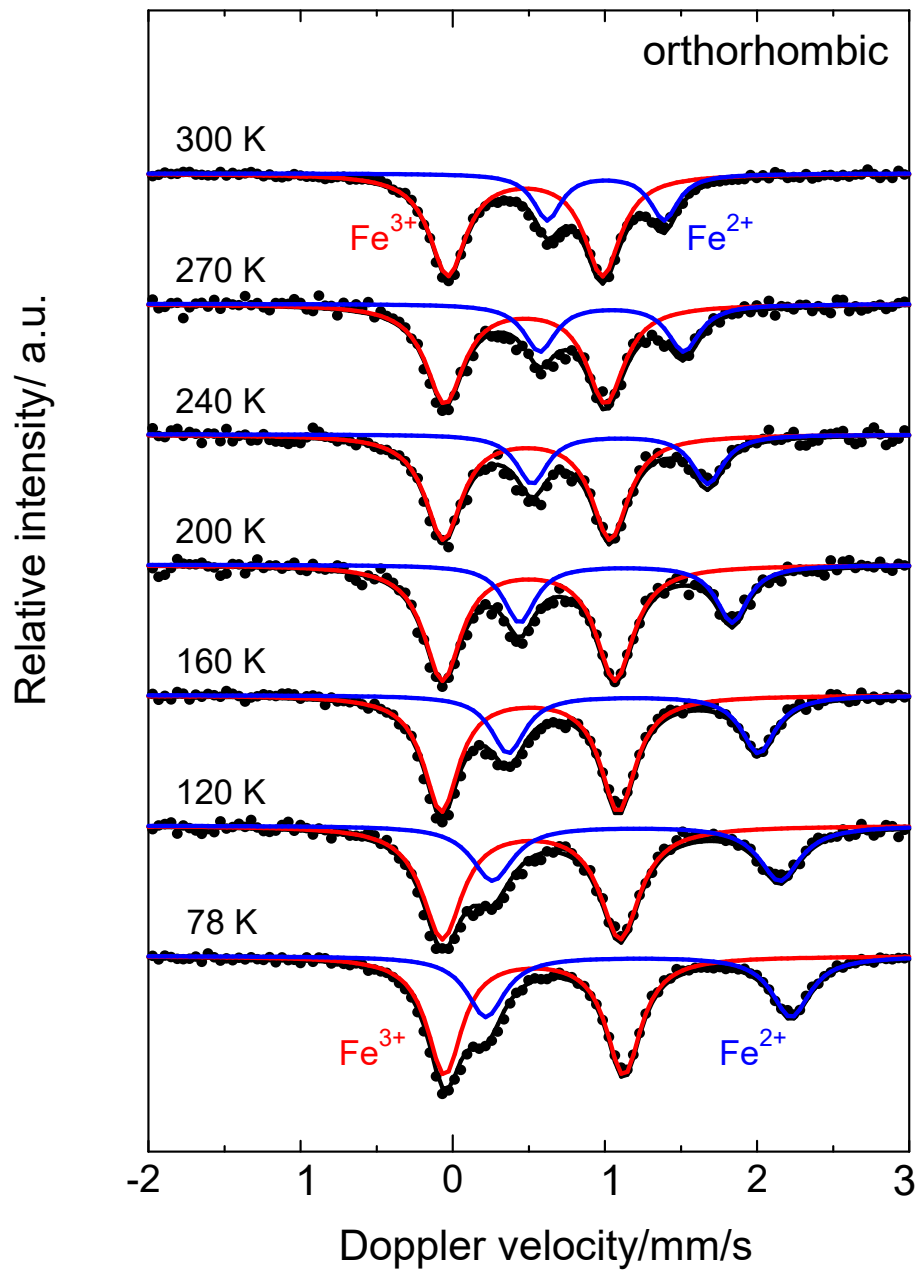


図 3-4-a orthorhombic 錯体のメスバウアーспекトルの温度変化  
 orthorhombic 錯体では、78~300K で3つの鉄の原子価はトラップされている。  
 すなわち、300K のような高温でも原子価揺動による平均化は起こらない。

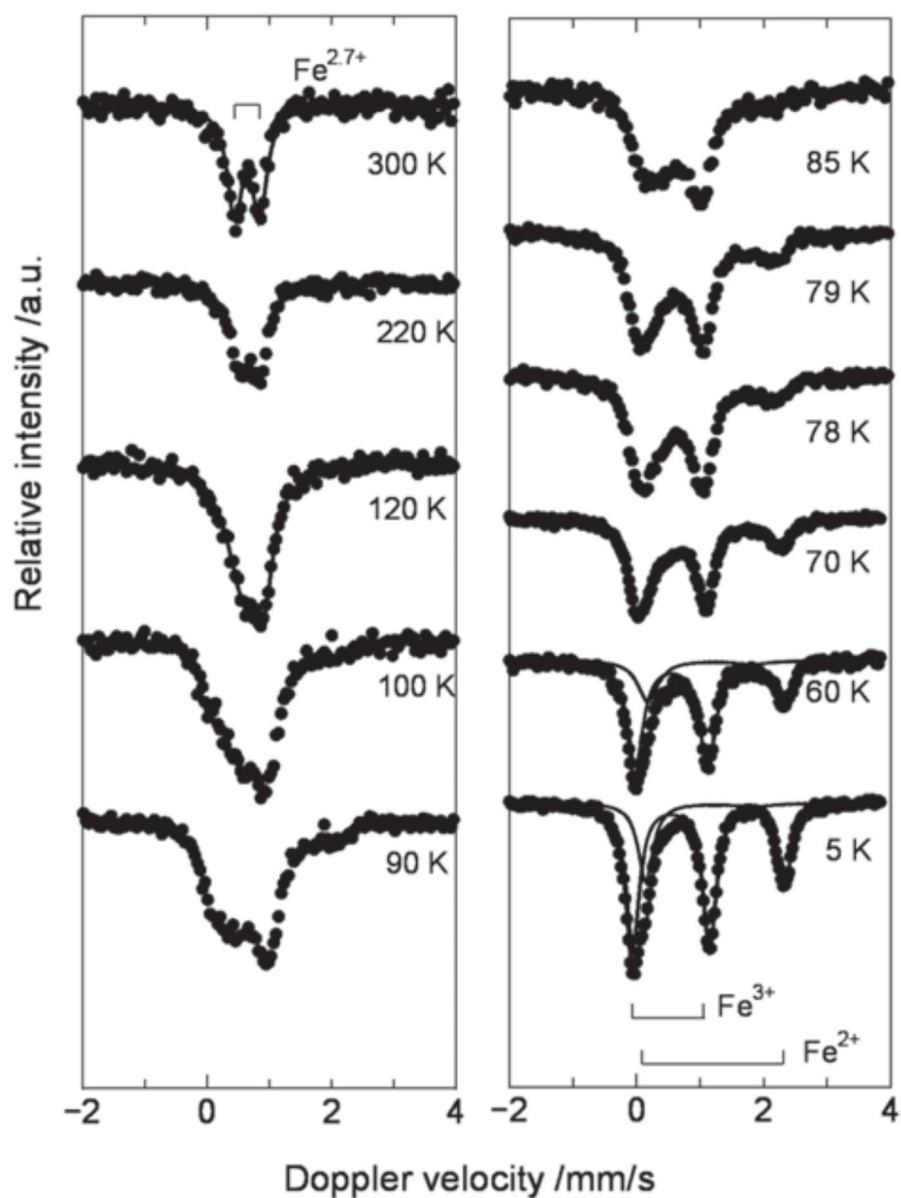


図 3-4-b hexagonal 錯体のメスバウアースペクトルの温度変化  
 hexagonal 錯体のメスバウアースペクトル線形状は低温においては価電子トラップ状態に室温では価電子デトラップ状態となり、顕著な温度依存性が観察される。hexagonal 錯体の鉄原子価揺動は、orthorhombic 錯体とは対照的である。

表 3-4 orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体のメスバウアーパラメーター

上が orthorhombic 錯体で下が hexagonal 錯体である。orthorhombic 錯体のスペクトルは、78~300K の温度範囲にわたって 2 つの四極ダブルットに観測された。hexagonal 錯体においては、5, 60, 300K 以外は、通常の解析法では最適解が出なかった。

Orthorhombic  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{py})_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$T/\text{K}$	$\delta(\text{mm/s})$		$\Delta E_Q(\text{mm/s})$		$\Gamma(\text{mm/s})$		$\text{Area}(\%)$	
	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$
300	0.476(1)	1.006(2)	1.017(2)	0.767(5)	0.291(4)	0.222(7)	74(1)	26(1)
270	0.476(3)	1.045(5)	1.056(5)	0.946(10)	0.302(9)	0.254(16)	71(2)	29(2)
240	0.487(3)	1.099(6)	1.095(6)	1.155(12)	0.293(9)	0.246(17)	71(3)	29(2)
200	0.499(3)	1.138(5)	1.133(5)	1.397(10)	0.298(8)	0.252(14)	70(2)	30(2)
160	0.506(2)	1.187(3)	1.163(3)	1.645(6)	0.280(5)	0.273(9)	67(1)	33(1)
120	0.516(2)	1.205(5)	1.169(5)	1.888(10)	0.318(6)	0.328(13)	66(2)	34(1)
78	0.535(1)	1.221(2)	1.177(2)	2.004(5)	0.280(3)	0.306(6)	64(1)	36(1)

Hexagonal  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{py})_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$T/\text{K}$	$\delta(\text{mm/s})$			$\Delta E_Q(\text{mm/s})$			$\Gamma(\text{mm/s})$			$\text{Area}(\%)$		
	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}(\text{av})$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}(\text{av})$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}(\text{av})$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}(\text{av})$	$\text{Fe}^{\text{II}}$
300		0.640(5)			0.401(8)			0.25(1)			100	
60	0.549(2)		1.247(5)	1.139(4)		2.140(10)	0.308(6)		0.382(17)	67(1)		33(1)
5	0.544(1)		1.234(2)	1.210(1)		2.186(3)	0.257(2)		0.283(4)	62(1)		38(1)

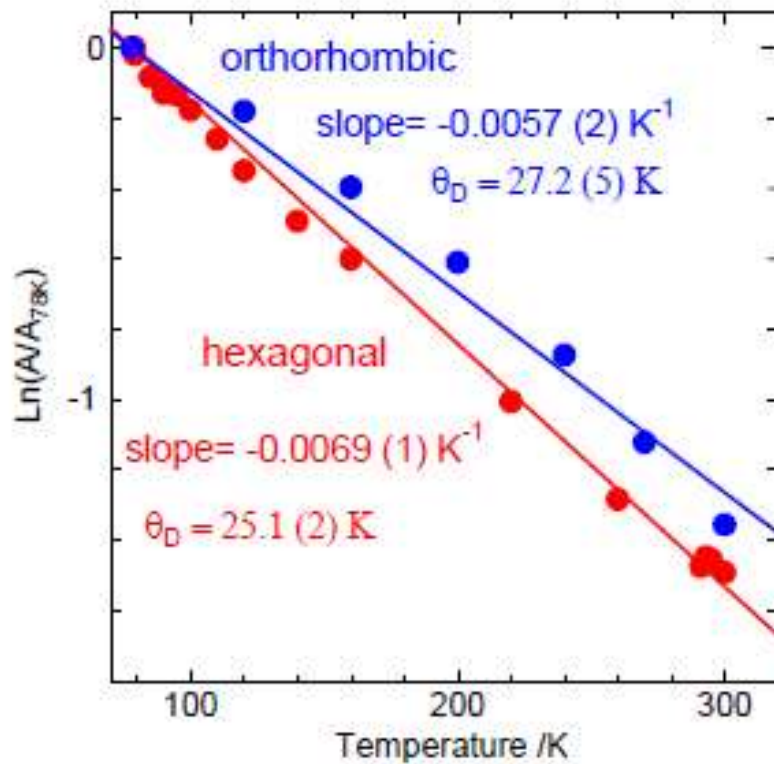


図 3-5 orthorhombic 錯体と hexagonal 錯体の温度変化におけるメスbauer吸収領域 orthorhombic 錯体およびhexagonal 錯体についての全メスbauer吸収領域( $A$ )の温度依存性が示されている。78K の面積で正規化された総面積の自然対数は  $\ln(A(T)/A(78K))$  となる。これは温度  $T$  に対してプロットされている。

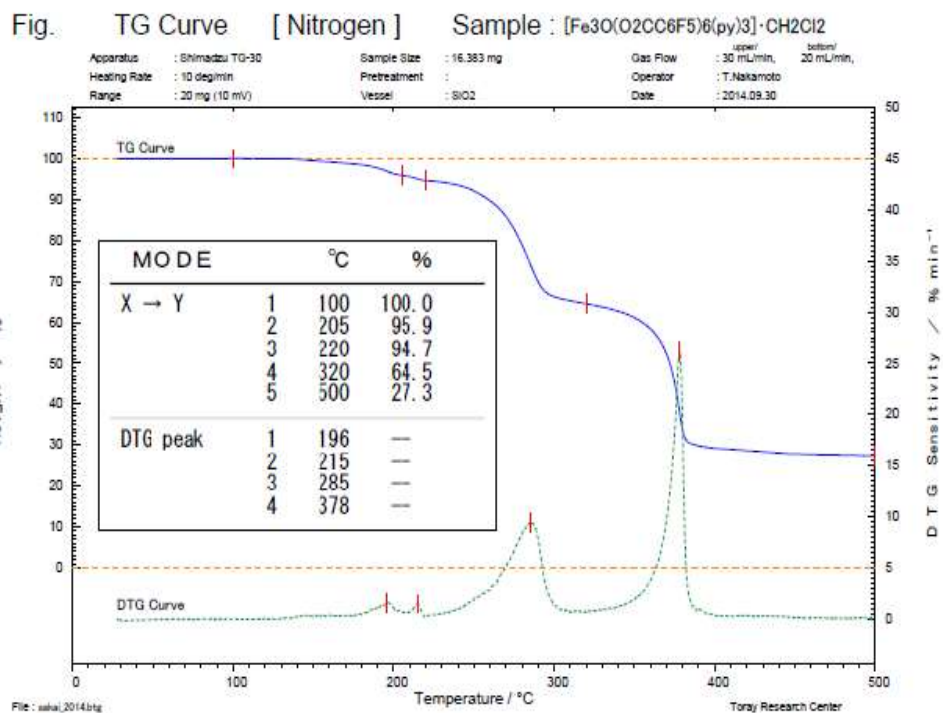


図 3-6 hexagonal 錯体の TG-DTG 曲線

196°Cと 215°Cにおいて DTG ピークを迎えることが分かる。この温度範囲での重量損失の合計は、hexagonal 錯体について  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子の脱溶媒和に相当する。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の結晶溶媒の排除温度は、DTG ピーク強度比を用いて計算した加重平均値として約 200°Cであると推定される。

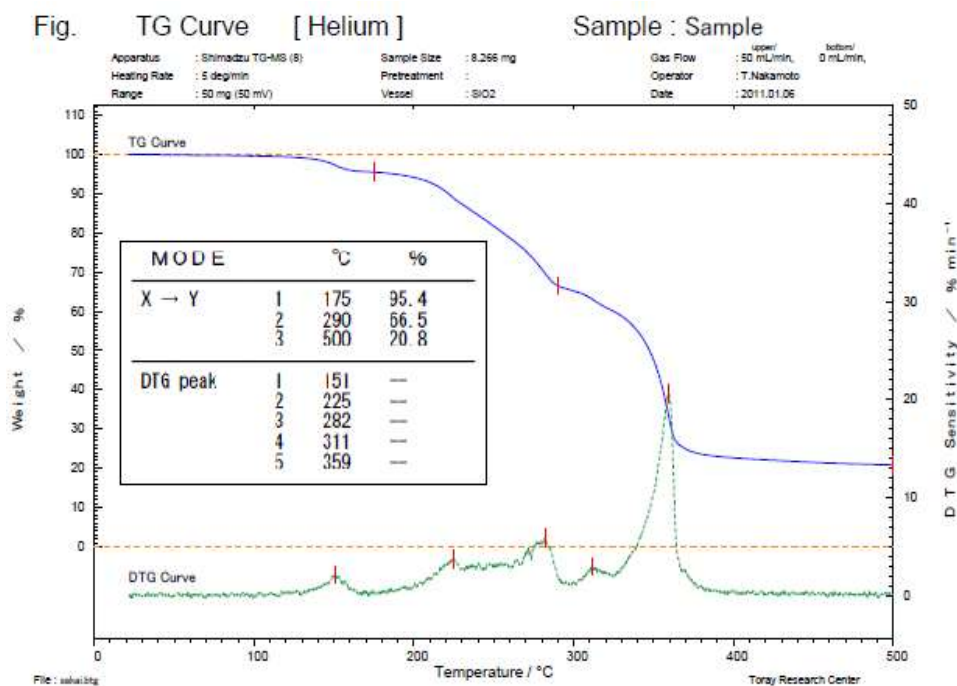


図 3-7 orthorhombic 錯体の TG-DTG 曲線

orthorhombic 錯体については、151°Cで1つのDTGピークを迎える。この温度においては0.96の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 分子の除去に相当することを示した。hexagonal 錯体の方がorthorhombic 錯体より結晶溶媒の除去温度が低かった結果は、hexagonal 錯体の方がより緩やかな充填であることを示唆している。



## 第 4 章 混合原子価三核鉄フッ素置換安息香酸錯体における、配位子のちがいおよび結晶溶媒の有無によるメスバウアースペクトルへの影響

### 4-1 はじめに

前章の第 3 章では、混合原子価錯体  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の 2 つの多形について原子価揺動の挙動を比較した。本章では、結晶溶媒のない  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  の場合、あるいは配位子であるペンタフルオロ安息香酸のフェニル基の置換基 F (フッ素) の数を変えたときの、原子価揺動に対する影響を  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光で調べた。

配位子と結晶溶媒分子を化学的に制御し、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光で原子価揺動への影響を調べることは、多くの先行研究において行われている研究手段である。

Hendrickson らは結晶溶媒和分子の存在について大変興味深い報告をしている。 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  と結晶溶媒のピリジンがない  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  についてメスバウアースペクトルの温度変化測定を行った結果、ピリジンを有する場合において原子価の揺動が観測されるが、ピリジンなしでは原子価は高温(室温)側でトラップされ揺動は起こらないことを報告している<sup>33, 34)</sup>。Hendrickson らは、結晶溶媒を持つことが、高温で原子価デトラップ状態になる因子とした。しかし、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  など結晶溶媒をもたないのに、高温で原子価トラップとなる例も見出されている<sup>20)</sup>。本論文の第 3 章でも、結晶溶媒をもつ 2 つの多形が、原子価揺動において互いに相反する挙動をとることが明らかとなった。そこで、高温で原子価デトラップ状態をとる hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  から結晶溶媒を取り去った錯体の、原子価揺動を調べることにした。

混合原子価三核鉄カルボン酸錯体の配位子は  $\text{RCH}_2\text{COO}^-$  の化学式で表される。置換基 R 部分が様々な錯体が、先行研究により合成され、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法により原子価揺動が調べられてきた<sup>35)</sup>。R が最も単純なものはメチル基で酢酸配位子であり研究例は最も多い。R =  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  のステアリン酸など長鎖脂肪酸を配位子とした先行研究<sup>17)</sup>もある。本研究では、R がペンタフルオロフェニル  $\text{C}_6\text{F}_5$  である

が、本章ではテトラフェニル基  $R=C_6HF_4$  についても興味を拡張してみた結果を報告したい。

テトラフルオロ安息香酸は H の置換位置が異なる 2 種類を合成し研究した。ペンタフルオロ安息香酸とテトラフルオロ安息香酸の構造式を図 4-1 に示す。ベンゼン環の H の位置が異なることによる置換基効果により、鉄の電子状態への影響変化を狙ったものである。この配位子によって合成した三核鉄混合原子価錯体についても、原子価揺動を hexagonal 錯体と比較した。

本章では、結晶溶媒分子と配位子の置換基が錯体のメスバウアースペクトルに与える影響について考察する。

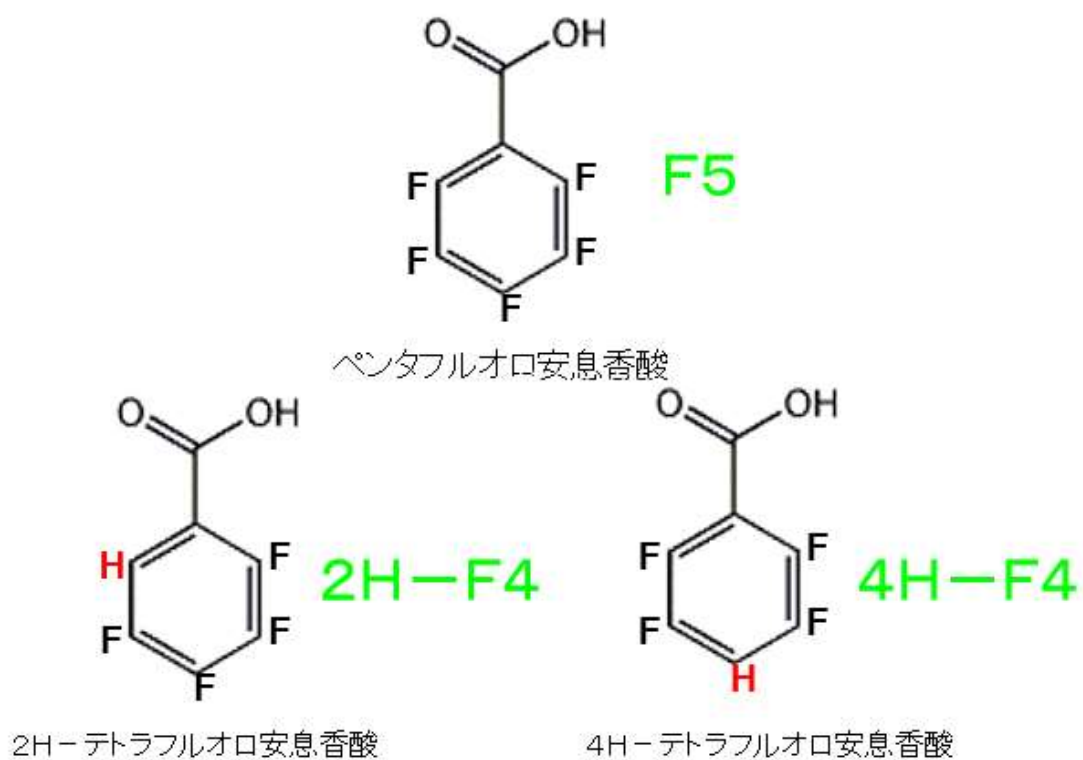


図 4-1 ペンタフルオロ安息香酸とテトラフルオロ安息香酸の構造式  
 テトラフルオロ安息香酸は H の置換位置が異なる 2 種類を合成した。これは置換基効果により鉄の電子状態への影響変移を狙ったものである。

## 4-2 合成

### 4-2-1 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ の合成

第3章の3-2-1 および3-2-2 に記した方法で合成した hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (hexagonal 錯体) の粉末 0.2~0.3g を 0.1Torr の減圧下で 1~2 時間、135°C のオイルバスで加熱し、結晶溶媒  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を除去した  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  を得た。加熱温度は第3章に載せた TG-MS データをもとに決めた。加熱と質量測定を繰り返し、化学量論的に 1 分子のジクロロメタンが脱離した質量減となるよう加熱時間を設定した。

### 4-2-2 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}-\text{C}_6\text{F}_4\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の合成

テトラフルオロ安息香酸 (化学式  $2\text{H}-\text{C}_6\text{F}_4\text{COO}$ ) 5g を水 25mL に加え加熱した。沸騰前の気泡を確認後、火を止めて炭酸ナトリウム 1.38g を少量ずつ加えた。pH 試験紙で弱アルカリ性を確認後、再び煮沸し、濾過して不純物を除去した。ろ液がピンク色であることを確認後、ブローラーで 30 分ほどかけて蒸発させた。ろ液が冷めた場合は、ガスバーナーで再度温めた。少しの水分を残したところで異物が混入しないように 2 枚のろ紙ではさみ、一晩かけて乾燥させた。得られた白い粉末が目的のテトラフルオロ安息香酸ナトリウム塩 (化学式  $2\text{H}-\text{C}_6\text{F}_4\text{COONa}$ ) である。また、このナトリウム塩と置換基の位置が異なるテトラフルオロ安息香酸ナトリウム塩 (化学式  $4\text{H}-\text{C}_6\text{F}_4\text{COONa}$ ) についても同様の方法で合成を行った。

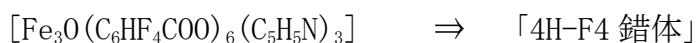
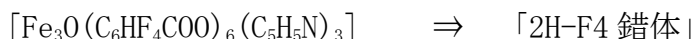
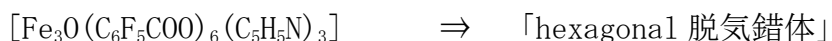
塩化鉄(II) 0.2g と塩化鉄(III) 0.5g それぞれエタノール 20mL で溶解し、ピリジン 3mL を加えて攪拌を行った。そこにテトラフルオロ安息香酸ナトリウム塩 (化学式  $2\text{H}-\text{C}_6\text{F}_4\text{COONa}$ ) を少量ずつ手早く加えた。2 時間半攪拌後、ろ過し、ジクロロメタンによって数日から数週間にかけて抽出を行った。抽出条件は室温と冷蔵庫 (約 7°C) で半日ずつ放置して行った。得られた結晶が目的の三核鉄錯体である。また、ナトリウム塩 (化学式  $4\text{H}-\text{C}_6\text{F}_4\text{COONa}$ ) を変えて同様の方法で錯体の合成を行った。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 合成した試料の同定

合成した3種の混合原子価錯体の元素分析データを表4-1にまとめた。これらの3種の錯体について塩素の元素分析も行ったが痕跡量であり、いずれも結晶溶媒としてジクロロメタンを有しないと判定した。 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ については、元素分析値からは、必ずしも高純度であるとはいえない。しかし、この試料のメスバウアースペクトルは、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ の強度比が、1:1であることを示したことで、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ の化学式をもつ混合原子価錯体であるとした。

3種の錯体の化学式を下記に示す。また本章において、これらの三核鉄混合原子価錯体を以降、鍵括弧内のように略記する。



なお hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  は、第3章に続き「hexagonal 錯体」と略記する。

2H-F4 錯体や 4H-F4 錯体は、結晶溶媒を持たないことが、元素分析結果から明らかとなった。両錯体の結晶化は、いずれもジクロロメタン溶液から行っている。そこで結晶溶媒がつかないのであれば、再結晶化の操作においてジクロロメタンを使用しなくても合成されるはずである。しかし、ジクロロメタンを一切使用せず合成を試みた結果、結晶化しない、または結晶化しても三核錯体にはならない事が分かった。本研究の三核金属錯体は結晶溶媒を持つものと持たないものが存在する。結果として、結晶溶媒の取り込みの有無に関係なく、三核金属錯体の結晶化にはジクロロメタン溶液から行うことが必要であった。

#### 4-3-2 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光による原子価揺動についての検討

図4-2において、(1)に hexagonal 錯体のメスバウアースペクトル、(2)に hexagonal 脱気錯体のものを示す。図4-3の(3)は 2H-F4 錯体、(4)は 4H-F4 錯体

のスペクトルである。

### hexagonal 脱気錯体

図 4-2 の(1)に示す結晶溶媒としてジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 分子を含む hexagonal 錯体のスペクトルは、ここでは比較のための再掲(図 3-4-b、表 3-4)である。詳細なデータおよび考察については既に第 3 章で述べたので、ここでは簡略化した説明とする。低温の 5K では鉄の化学的状態が  $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Fe}^{2+}$  に区別された原子価トラップ状態である。室温の 300K では鉄の原子価は平均化された 2.7 価の 1 種類で、原子価デトラップ状態となっている。

hexagonal 脱気錯体は、低温では+3 価の鉄と+2 価の鉄の 2 成分で帰属され原子価トラップ状態にある。徐々に温度を上げていっても、+3 価の鉄と+2 価の鉄の二成分でピーク検出され、300K の室温でも原子価トラップ状態となっている。つまり hexagonal 錯体の結晶溶媒であるジクロロメタンを脱気すると、三核鉄錯体の原子価は、高温(室温)でも平均化されずトラップ状態であることが明らかになった。この hexagonal 脱気錯体のスペクトルは、orthorhombic 錯体と同様に結晶構造的な理由で、室温で原子価トラップ状態を示していると考えられる。しかし hexagonal 脱気錯体は結晶性が極めて悪く、単結晶が得られなかったため、X 線構造解析データからの考察はできなかった。

### 2H-F4 錯体および 4H-F4 錯体

次に、2H-F4 錯体および 4H-F4 錯体のメスバウアースペクトルについて述べる。78K の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルは、両錯体とも、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  に帰属される 2 組のダブレットからなっていて、強度比は 2 : 1 である。これは、混合原子価三核鉄カルボン錯体における原子価トラップ状態の典型的な観測結果である。

300K における、2H-F4 錯体はやや非対称であるが 1 組のダブレットのように観測されている。その点は、hexagonal 錯体と同様であるが、1 組のダブレットとしてスペクトル解析をすると異性体シフト ( $IS$ ) は  $0.46\text{mm/s}$  であり、室温の hexagonal 錯体が示した  $IS=0.65\text{mm/s}$  からは、大きくずれている。これは原子価が平均化された  $\text{Fe}^{2.7+}$  の原子価デトラップ状態とは言えない。おそらく、300K より、かなり高い温度で完全なデトラップ状態なると想定される。

4H-F4 錯体の 300K のメスバウアースペクトル線形は、2H-F4 錯体とも大きく

違っている。これも完全な原子価デトラップ状態までに達していない過渡的段階を見ていると考えられる。

orthorhombic 錯体、hexagonal 脱気錯体、2H-F4 錯体、4H-F4 錯体の 78K でのメスバウアーデータを表 4-2 で比較した。この 4 錯体の  $IS$  は、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  ともに、フッ素置換基数による影響はほとんど認められない。フッ素 (F) は電子求引性の強い置換基であるにもかかわらず、配位子における F 原子の位置と中心にある Fe 原子の位置が距離的に遠いため、電子的影響があらわれないものと推察した。この結果から、フッ素置換安息香酸配位子からの電子求引効果は、錯体のメスバウアー挙動にほとんど反映されないことがわかった。このことは、結晶パッキングが錯体中心部にある  $Fe_3O$  部におよぼす立体的効果が、錯体のメスバウアー挙動を支配する主要因であることを強く示唆する。

表 4-1 元素分析結果(単位：%)

上が実験値で下が計算値である。比較してほぼ一致している結果から、目的の三核鉄混合原子価錯体であり化学式  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (hexagonal 脱気錯体),  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{HF}_4\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (2H-F4 錯体)、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{HF}_4\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (4H-F4 錯体) であることが分かる。また、これら3種の錯体について、塩素の含有量は痕跡量であることが確認されたので、結晶溶媒  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  は含まれないとした。hexagonal 脱気錯体においては、元素分析値からみた純度は必ずしも高くないが、メスバウアースペクトルで  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  の強度が、2:1 であったことから、上に述べた化学式と判定した。

	hexagonal 脱気錯体	2H-F4 錯体	4H-F4 錯体
C	39.14	43.27	42.72
	40.57	43.35	43.35
H	0.99	1.44	1.39
	0.90	1.34	1.34
N	2.00	2.63	2.69
	2.49	2.65	2.65
F	35.24	28.87	28.71
	33.78	28.87	28.87



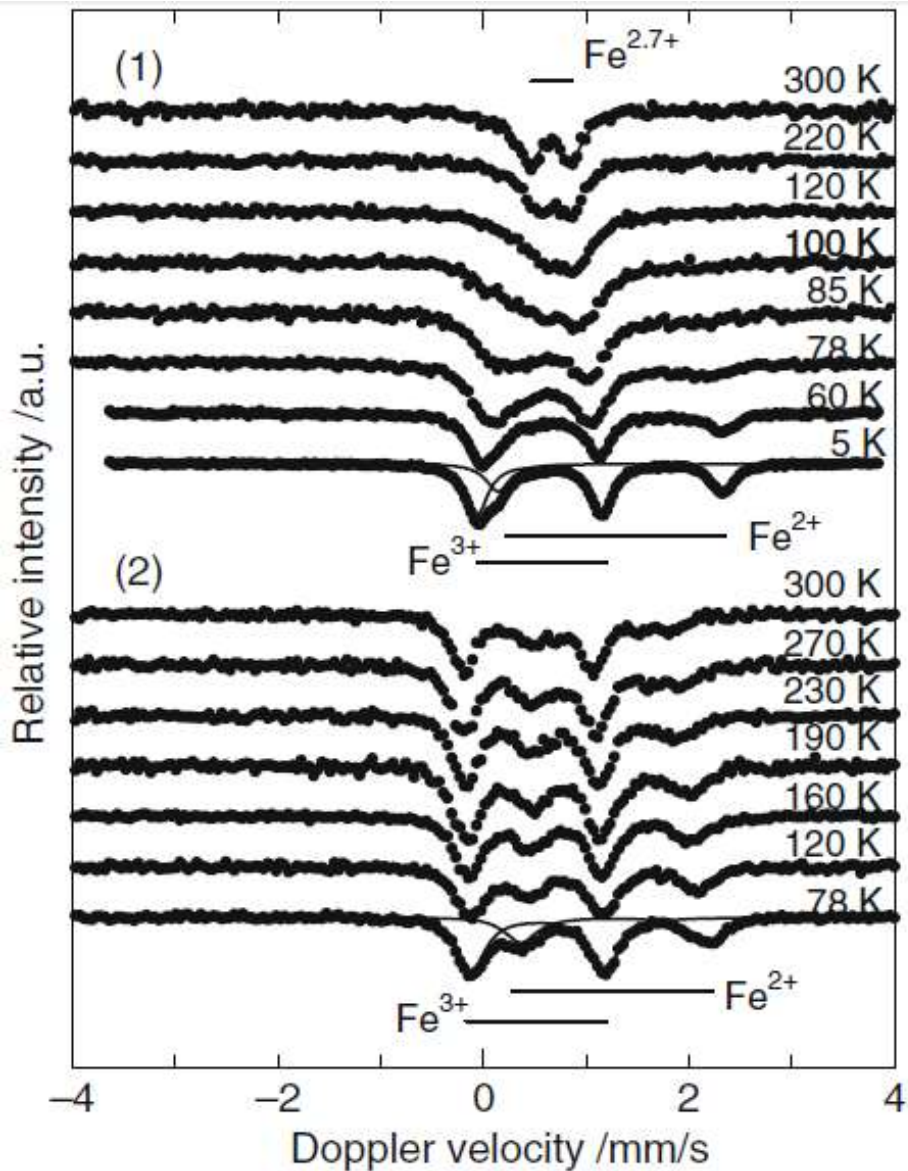


図 4-2  $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアースペクトルの温度変化

(1)は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (hexagonal 錯体)

(2)は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (hexagonal 脱気錯体)

比較のため(1)は図 3-4-b の再掲である。両者とも低温部分では+3 価の鉄と+2 価の鉄の 2 成分で帰属され原子価トラップ状態にある。徐々に温度を上げていくと(1)は1つのダブルレットのみが観察される。つまり室温において鉄の電子は3つの金属イオンにより平均化されている原子価デトラップ状態を示す。一方、脱気錯体である(2)は+3 価の鉄と+2 価の鉄の 2 成分でピーク検出され原子価トラップ状態となる。つまり hexagonal 錯体においては結晶溶媒であるジクロロメタンを脱気すると三核鉄錯体の原子価は平均化されずトラップ状態にあることを示唆している。

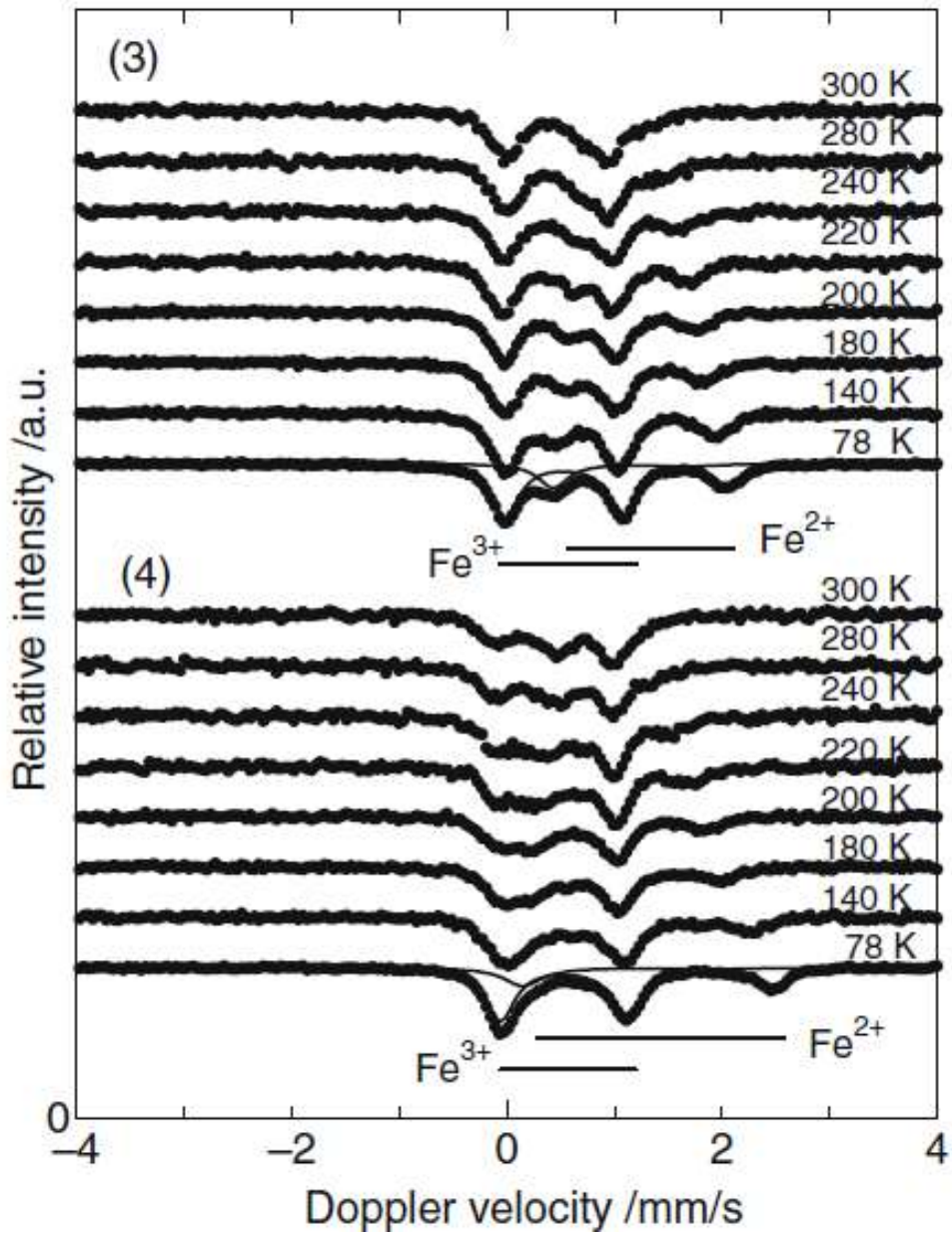


図 4-3  $^{57}\text{Fe}$ -メスバウアースペクトルの温度変化

(3)は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{HF}_4\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (2H-F4 錯体)

(4)は $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{HF}_4\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (4H-F4 錯体)

両スペクトル共に低温部分でも+3 価の鉄と+2 価の鉄の 2 成分で帰属され原子価トラップ状態にあるが、高温 (300K) では複雑な線形であり、原子価トラップからデトラップへの過渡的段階と推測される

表 4-2 78K での orthorhombic 錯体、hexagonal 脱気錯体、2H-F4 錯体、4H-F4 錯体のメス  
 バウアーデータ

試料		<i>IS</i> /mm/s	<i>QS</i> /mm/s	<i>LW</i> /mm/s	Area- <i>R</i> (Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> )
orthorhombic 錯体	Fe <sup>3+</sup>	0.535 (1)	1.177 (2)	0.280 (3)	1.77 (4)
	Fe <sup>2+</sup>	1.221 (2)	2.004 (5)	0.306 (6)	
hexagonal 脱気錯体	Fe <sup>3+</sup>	0.529 (2)	1.292 (4)	0.318 (5)	1.84 (6)
	Fe <sup>2+</sup>	1.273 (5)	1.816 (9)	0.37 (1)	
2H-4F 錯体	Fe <sup>3+</sup>	0.531 (1)	1.084 (2)	0.308 (3)	2.05 (4)
	Fe <sup>2+</sup>	1.237 (2)	1.612 (4)	0.337 (7)	
4H-F4 錯体	Fe <sup>3+</sup>	0.524 (1)	1.166 (2)	0.325 (3)	2.17 (5)
	Fe <sup>2+</sup>	1.302 (4)	2.309 (9)	0.43 (1)	

## 第5章 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ 粉末の蒸気さらしによる結晶溶媒分子の取り込みと原子価揺動

### 5-1 はじめに

第4章では、合成した混合原子価鉄三核錯体 hexagonal- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (略称; hexagonal 錯体)の粉末から、減圧加熱し溶媒分子  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を脱気して、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  (略称; hexagonal 脱気錯体)を得て、両者の原子価揺動について比較・検討した。hexagonal 錯体の室温(300K)での  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアーが、原子価デトラップ型であったのに対して、hexagonal 脱気錯体ではトラップ型となることを既に示した。

hexagonal 脱気錯体において、一度失われた溶媒分子が再び取り込まれて元の hexagonal 錯体に戻るのか、また溶媒分子が失われた分子間空隙には別の分子が取り込まれるのではないか、という結晶学的興味をもたらす。

井上ら<sup>36)</sup>はジカルボン酸銅(II)錯体結晶における、トルエンの分子吸蔵を調べ、本研究と同類のカルボン酸金属錯体を研究対象としているが結晶構造としては配位高分子型である。フレームワーク骨格をもつ配位高分子による分子の取り込みについては、広汎な研究例がある<sup>37,38)</sup>。しかし、分子性の錯体結晶における分子の取り込み、放出に関する先行研究はない。

本章では、hexagonal 脱気錯体の結晶への分子の取り込みと放出について、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法による原子価揺動の観測を指標として研究した結果を述べる。

### 5-2 錯体粉末の蒸気さらし実験

hexagonal 脱気錯体の蒸気吸着実験は図5-1のような二重のガラス装置内で行った。約30~100mgの hexagonal 脱気錯体試料(※図中ではF5粉末試料と略記)を小型のガラス瓶に入れ、少量のジクロロメタン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を大きな方のガラス瓶に注ぎ蓋をして密閉した。また、hexagonal 錯体(化学式  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ )を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気にさらしても、質量増がまったく

認められない結果となった。

ジクロロメタン以外に、様々な液体(ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、アセトニトリル、四塩化炭素、クロロホルム、テトラヒドロフラン(THF)、エタノール、水蒸気)について同様の蒸気さらし実験を行った。また、ドライアイスを図 5-1 の液体を入れる部分に投入して気体の二酸化炭素にさらす実験も行った。さらす時間は数分～数十時間の範囲で行った。試料はその後、質量増測定、粉末 X 線回折、メスバウアー測定で分析した。

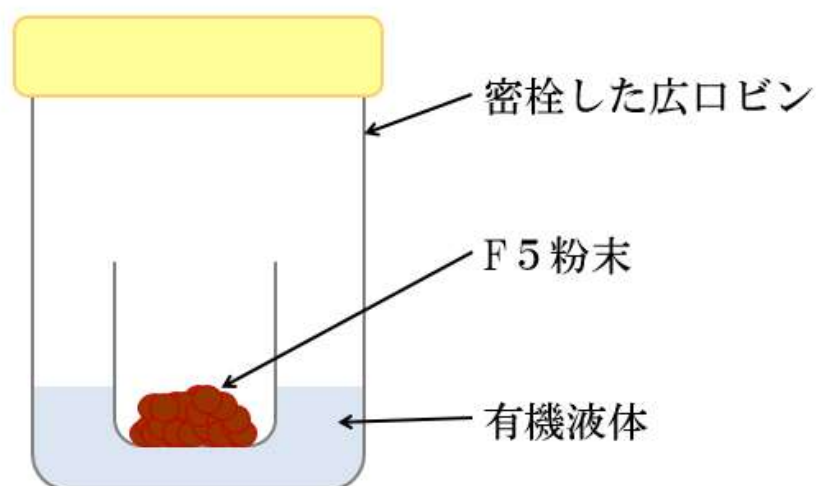


図 5-1 蒸気さらし実験

開口しているガラス製試料ビンに hexagonal 脱気錯体の粉末試料(図中の F5 粉末部分)を入れ、各蒸気さらし実験ごとに大きなガラス瓶の中に入れた。少量の有機液体を注いだ。実験対象とした液体はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、アセトニトリル、四塩化炭素、クロロホルム、テトラヒドロフラン(THF)、エタノール、水、二酸化炭素(固体のドライアイスを利用)である。25°Cで、数分から数十時間さらした。

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 質量増測定による確認

hexagonal 脱気錯体の蒸気吸着実験は二重のガラス装置内で行った。hexagonal 脱気錯体試料を小型のガラス瓶に入れ、少量のジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) を大きな方のガラス瓶に注ぎ蓋をした。ジクロロメタン蒸気に数時間さらした後に、電子天秤で質量測定を行った。蒸気にさらした時間に対する質量変化を図 5-2 に示したが、飽和したときの質量増加分はジクロロメタン 1 分子分に相当し、hexagonal 脱気錯体が hexagonal 錯体に戻ったことを示す結果となった。同じ質量増を確認する実験は、アセトニトリル、ベンゼンについても行ったが、質量増加は図 5-2 と同様の 1 分子分の取り込みを示した。

#### 5-3-2 粉末 X 線回折

図 5-3 は、hexagonal 錯体(図 5-3(1))、hexagonal 脱気錯体(図 5-3(2))、結晶溶媒分子を取り込んだ hexagonal 脱気錯体(図 5-3 の 3 段目以降、結晶溶媒分子の種類は図中に示した)の粉末 X 線回折(XRD)パターンである。測定された hexagonal 錯体の XRD パターン(1)は、単結晶 X 線解析データ(第 3 章参照)に基づき計算されたものとピーク位置、相対強度が一致する。そして、極めて重要で興味深いことに、上から 3 段目から 10 段目までの XRD パターンは、hexagonal 錯体のパターン(1)とよく似ている。このことは、ベンゼン、アセトニトリル、トルエン、エチルベンゼン、クメン、*o*-キシレン、*m*-キシレンの蒸気さらし後の hexagonal 脱気錯体は、hexagonal 錯体と同じ結晶形、空間群  $P6_3/m$  であり、格子定数もほとんど変わらない、ということを示唆している。しかし hexagonal 脱気錯体の XRD パターン(2)は、hexagonal 錯体の XRD パターン(1)と明らかに異なっている。

蒸気さらし後の hexagonal 脱気錯体の XRD パターンにおいて観察された強い類似性は、以下のように説明できる。

図 5-4 は、*c* 軸に沿って見た hexagonal 錯体のパッキング図である。これは、第 3 章の図 3-3-b の右上に示したものと同一であり、再掲である。この hexagonal

錯体結晶において  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子は、隣接する  $\text{Fe}_3$  クラスタからの  $\text{C}_6\text{F}_5$  環およびピリジン環によって形成される空隙に存在する。この空隙は  $c$  軸方向 (紙面に垂直方向) に長くつながっていてナノチャンネルともいふべき形態になっている。つまりチャンネルの内壁が  $\text{C}_6\text{F}_5$  環およびピリジン環によって形成されている。チャンネル内の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の H 原子と  $\text{C}_6\text{F}_5$  環の F 原子との距離は水素結合の距離よりも長いことから、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子はファンデルワールス力によって空隙内 (すなわちチャンネル内) に捕捉されていると考えられる。

hexagonal 錯体では、結晶溶媒分子は、ナノチャンネルに一行に入っていて、チャンネルの内壁とは弱いファンデルワールス力で相互作用しているので、減圧加熱されたときに容易に脱離する。溶媒結晶分子が抜けた後は、結晶構造が変化し、結晶性も悪くなる。それが XRD パターン (2) として観測されたと考えられる。このとき、空隙は多少の変形をしながらも空のチャンネル構造として残っていると推察される。そのため再度、蒸気にさらされたとき、分子が空のチャンネル内に入る。そして、脱気前と同じチャンネル構造に戻り、結晶溶媒分子を一行に配置させた充填構造に戻ると説明できる。5-3-1 で質量増加分はジクロロメタン 1 分子分に相当し、元の化学式の錯体に戻ったことを示す結果と表現したが、この XRD の結果を加えれば、元の hexagonal 錯体に戻ったといえる。しかし、 $p$ -キシレン蒸気をさらした hexagonal 脱気錯体の XRD パターンは、hexagonal 錯体と類似していない。キシレン異性体の中で最も長い  $p$ -キシレンはさらし後の XRD パターンが、他の異性体と少し異なる結果となった。これは hexagonal 脱気錯体が  $p$ -キシレン分子を捉えることによって、hexagonal 錯体の元の結晶構造から単位格子サイズを超えての著しい変形を強いられるためと考えられる。

### 5-3-3 メスバウアー分光による検討

図 5-5 は、hexagonal 脱気錯体をアセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 蒸気にさらした場合のメスバウアースペクトルである。さらし時間が長くなるに伴い室温で価電子がトラップされた状態からデトラップ状態へと徐々にスペクトルが変化していくことが観測される。スペクトルは、わずか 0.2 時間の蒸気さらしで、すでに大きく変化しており、結晶溶媒取り込みのタイムスケールはかなり早いことを



示し、質量増加測定実験の結果とよく似ている。この結果は hexagonal 錯体に戻ったことを示唆している。

図 5-6 は上から hexagonal 脱気錯体、hexagonal 脱気錯体を  $\text{CH}_3\text{CN}$  蒸気にさらしたもの (hexagonal 脱気錯体+ $\text{CH}_3\text{CN}$  と表記)、再び  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶媒を脱気処理した hexagonal 脱気錯体のメスバウアースペクトルである。上部 hexagonal 脱気錯体のスペクトルは比較のため第 4 章の図 4-1 (2) の再掲である。下部の再 hexagonal 脱気錯体のスペクトル形状は元の hexagonal 脱気錯体に似ている。これは hexagonal 脱気錯体+ $\text{CH}_3\text{CN}$  を脱気処理すると、再び hexagonal 脱気錯体に戻ること示唆している。つまり hexagonal 脱気錯体は溶媒分子 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) の抜けた分子間の空隙に、アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) などの他の有機分子が容易に、繰り返し出入りできる結晶構造を有していることが推察される。

hexagonal 脱気錯体を複数種の溶媒蒸気でさらした後のメスバウアースペクトルを図 5-7 と図 5-8 に示す。ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、およびクメンについて hexagonal 脱気錯体+ $\text{CH}_3\text{CN}$  と同様のスペクトル変化が観測された (図 5-7)。他にも四塩化炭素、クロロホルム、テトラヒドロフラン (THF) およびエタノールにおいても同様のスペクトル変化を観測した (図 5-8)。hexagonal 脱気錯体をこれらの溶媒蒸気にさらすと室温デトラップ型のメスバウアースペクトルを示す。しかし、図 5-9 に示したように、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) および二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) では、同様のスペクトル変化は観察されなかった。つまり水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) および二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) をさらしても電子的影響は表れない。この結果は、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) や二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) は、この hexagonal 脱気錯体の分子間空隙には捕捉されない、あるいは補足されたとしても鉄イオンの位置形成を変化させるような結晶構造の変化は起こらないことを示唆している。これは水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) や二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) は、分子サイズが小さいので、結晶構造に影響しないためと推察される。

トルエン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) やクメン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) などが空隙に閉じ込められている実験結果から、分子サイズに近いキシレンも同様に保持されるのではないかと推察される。キシレン分子にはメチル基の位置の違いによりオルト (*o*)、メタ (*m*)、パラ (*p*) の 3 種の異性体が存在する。各キシレン蒸気さらし実験後のキシレン異性体付加物におけるメスバウアースペクトルを図 5-10 に示す。3 種のキシレン異性体付加物は室温において互いに明らかに異なるメスバウアースペクトルを示した。また、hexagonal 脱気錯体+*o*-キシレンは、室温で hexagonal 錯体と非

常に類似したメスバウアースペクトルを示し、原子価デトラップ状態である。さらに詳細に比較するために、これら 3 種のキシレン異性体付加物の 78K におけるメスバウアースペクトルを図 5-11 に示す。78K では 3 種とも完全な原子価デトラップ状態である。各キシレン蒸気をさらした錯体の原子価デトラップ状態の遷移温度を比較する。hexagonal 脱気錯体+*m*-キシレンでは 100K で hexagonal 錯体と似ている。hexagonal 脱気錯体+*p*-キシレンでは 85K で hexagonal 錯体と似ている。したがって、hexagonal 脱気錯体のキシレン付加物の原子価デトラップ状態からデトラップ状態への遷移温度は、*o*-キシレン > *m*-キシレン > *p*-キシレンの順だと推定される。

本章における研究成果についてまとめる。<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光を使い第 3 章で既に考察した hexagonal 錯体、hexagonal 脱気錯体の原子価揺動に関する情報、前々節、前節、本節で明らかになった結晶学的なデータ、原子価揺動に関する結果を整理すると表 5-1 のようになる。第 3 章の X 線構造解析結果より、hexagonal 錯体の結晶溶媒分子はナノチャンネルに存在することが確認されている。第 4 章の結果より、その結晶溶媒分子は抜くことができ、本章の実験結果により抜いた結晶溶媒分子の空隙には空のチャンネル構造を残すと推察される。この空のチャンネルは、あるサイズの様々な有機蒸気を吸収したり脱気できたりすることが明らかとなった。その観測結果は原子価変動挙動を起こしメスバウアー測定の結果に顕著にあらわれる。つまり有機蒸気はナノチャンネルに存在すると推察され、その結晶構造は原子価揺動に大きな影響を与えることが明らかとなった。

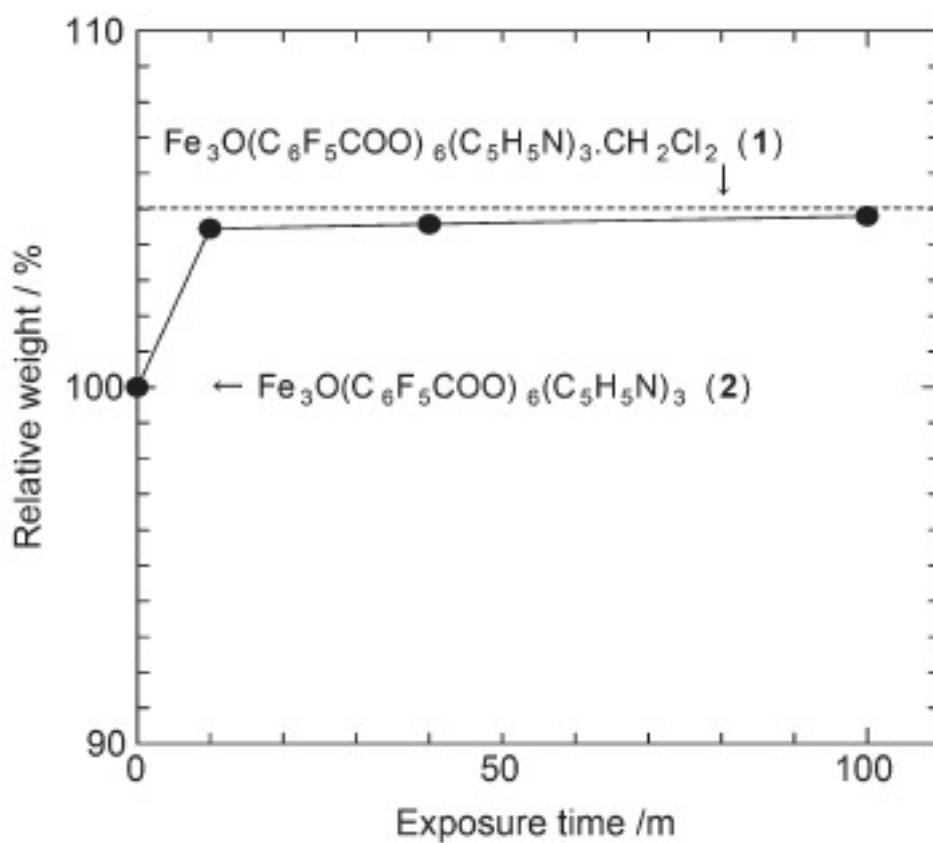


図 5-2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気さらし実験の hexagonal 脱気錯体の質量増加プロット図  
 取り込み後の hexagonal 脱気錯体の質量増加は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の 1 分子に相当し、もとの  
 化学式の錯体への回復を示している。

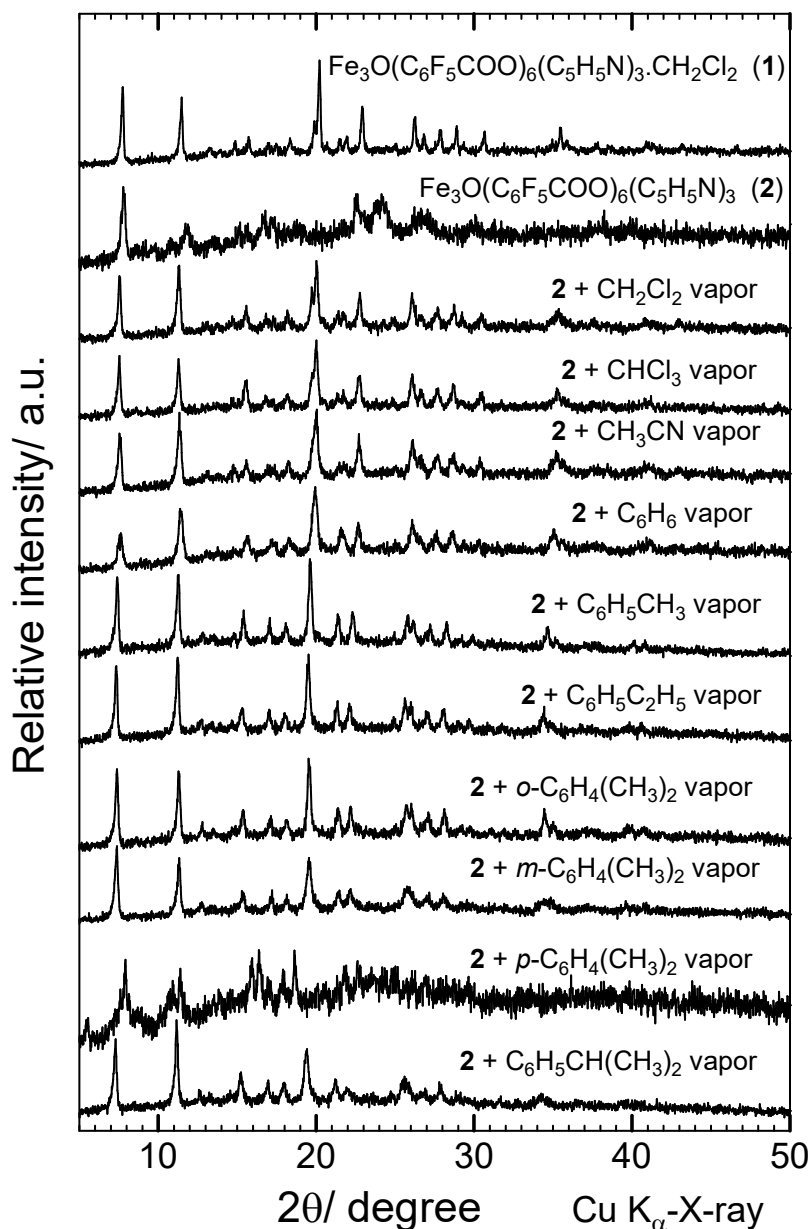


図 5-3 hexagonal 錯体と hexagonal 脱気錯体、各有機蒸気さらし実験後の粉末 X 線回折ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、*o*-キシレン、*m*-キシレンなどの蒸気をさらした後の hexagonal 脱気錯体と hexagonal 錯体の XRD パターンは全く同じである。これは hexagonal 錯体と有機蒸気さらし後の hexagonal 脱気錯体が同形であることを示唆している。しかし、*p*-キシレン蒸気にさらした hexagonal 脱気錯体の XRD パターンは、hexagonal 脱気錯体と類似していない。これは調べた有機分子の中で最も長い分子構造をもつ *p*-キシレンは、元の分子構造から著しい変形が強いられこの分子間空隙には入れないことを示唆している。

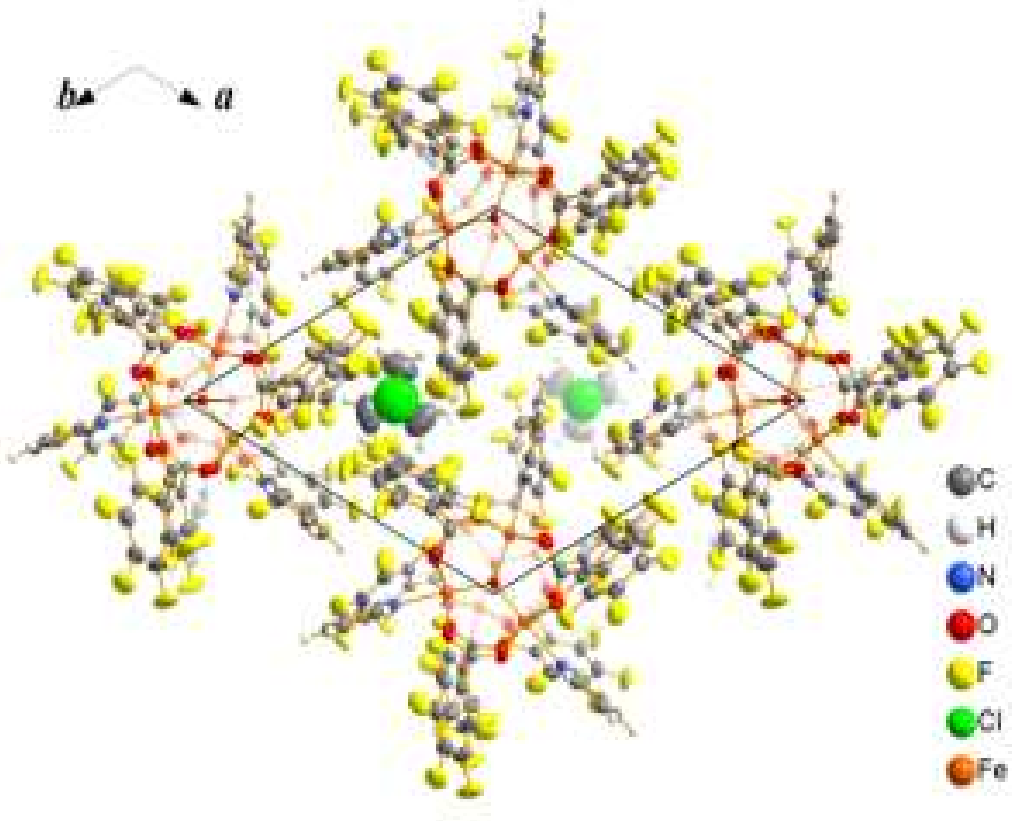


図 5-4  $c$  軸に沿って見た hexagonal 錯体のパッキング図

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子は、隣接する  $\text{Fe}_3$  クラスターからの  $\text{C}_6\text{F}_5$  環およびピリジン環によって形成されるナノボイドに位置する。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の H 原子と  $\text{C}_6\text{F}_5$  環中の F 原子との距離は水素結合の距離よりも長い。図 3-3-b の右上部分と同一データであるが、大きく拡大して再掲した。

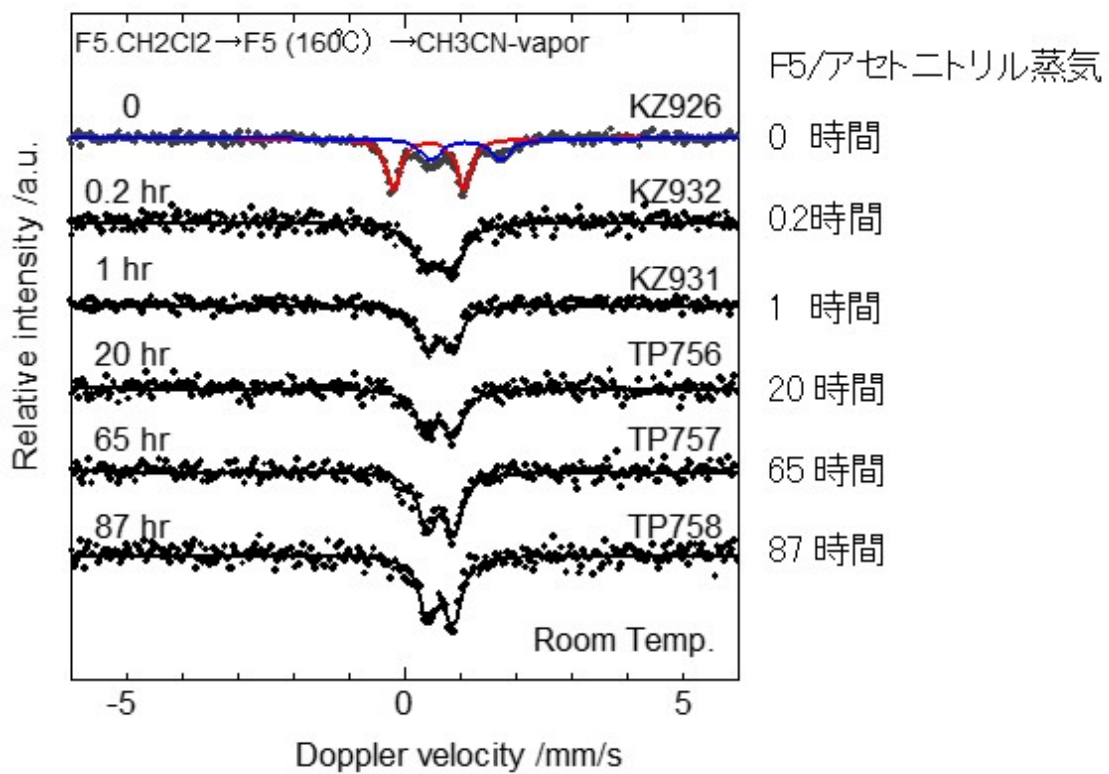


図 5-5 各時間経過によるアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)蒸気さらし後の hexagonal 脱気錯体のメスバウアースペクトルである。時間経過に伴い室温で価電子がトラップされた状態からデトラップ状態へと徐々にスペクトルが遷移している。

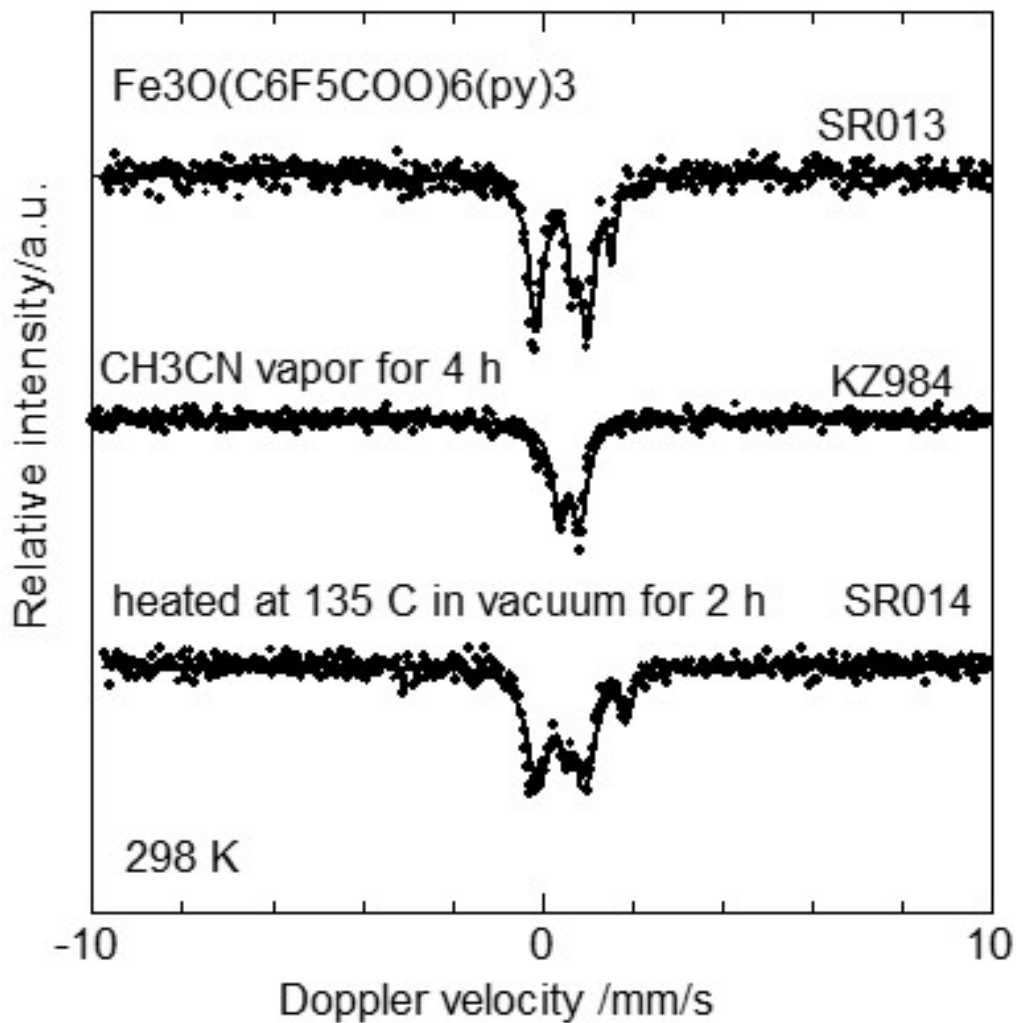


図 5-6 室温における各メスバウアースペクトル

hexagonal 脱気錯体(上)

アセトニトリル蒸気さらし後の hexagonal 脱気錯体(中)

再脱気処理後の hexagonal 脱気錯体(下)

下部の再 hexagonal 脱気錯体のスペクトル形状は上部に示す元の hexagonal 脱気錯体に酷似している。これは hexagonal 脱気錯体+CH<sub>3</sub>CN が脱気処理することにより hexagonal 脱気錯体に戻ることを示唆している。

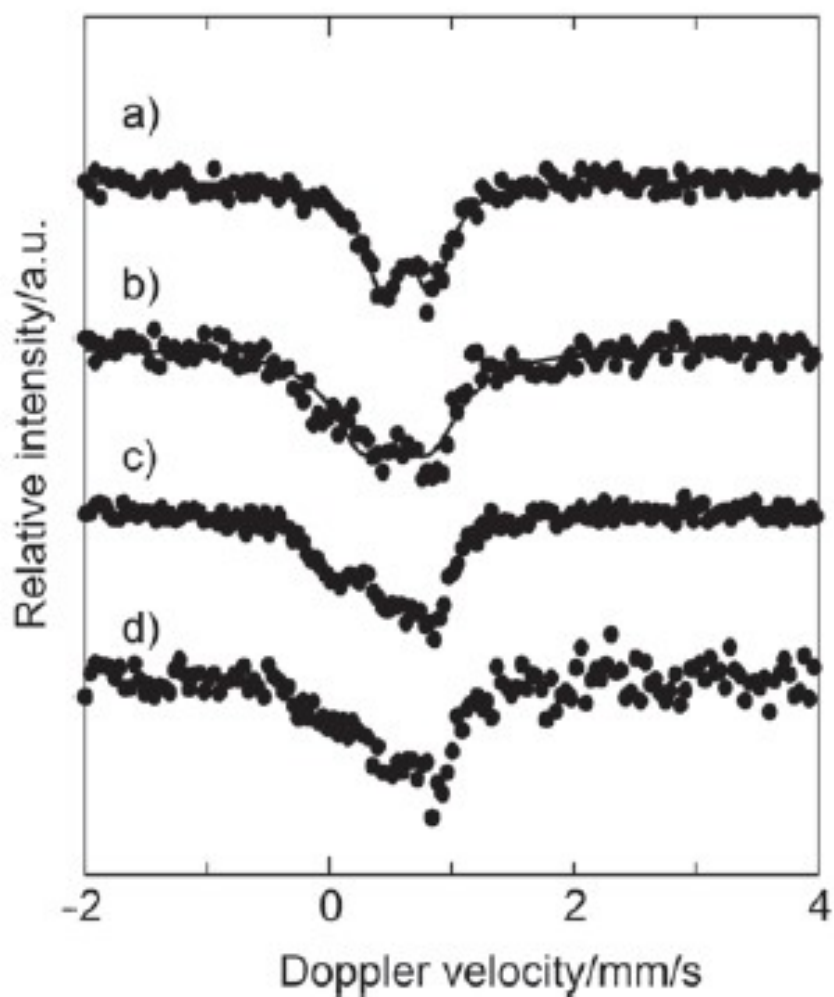


図 5-7 蒸気さらし実験後のメスバウアースペクトル

- a) ベンゼン (15 時間)
- b) トルエン (19 時間)
- c) エチルベンゼン (39 時間)
- d) クメン (20 時間)

( )内はそれぞれの蒸気をさらした時間である。hexagonal 脱気錯体+CH<sub>3</sub>CN と同様のスペクトル変化が観察された。つまり hexagonal 脱気錯体を上記のような有機分子蒸気にさらすと CH<sub>3</sub>CN 蒸気にさらした時のような室温デトラップ型のメスバウアースペクトルを示す結果となった。



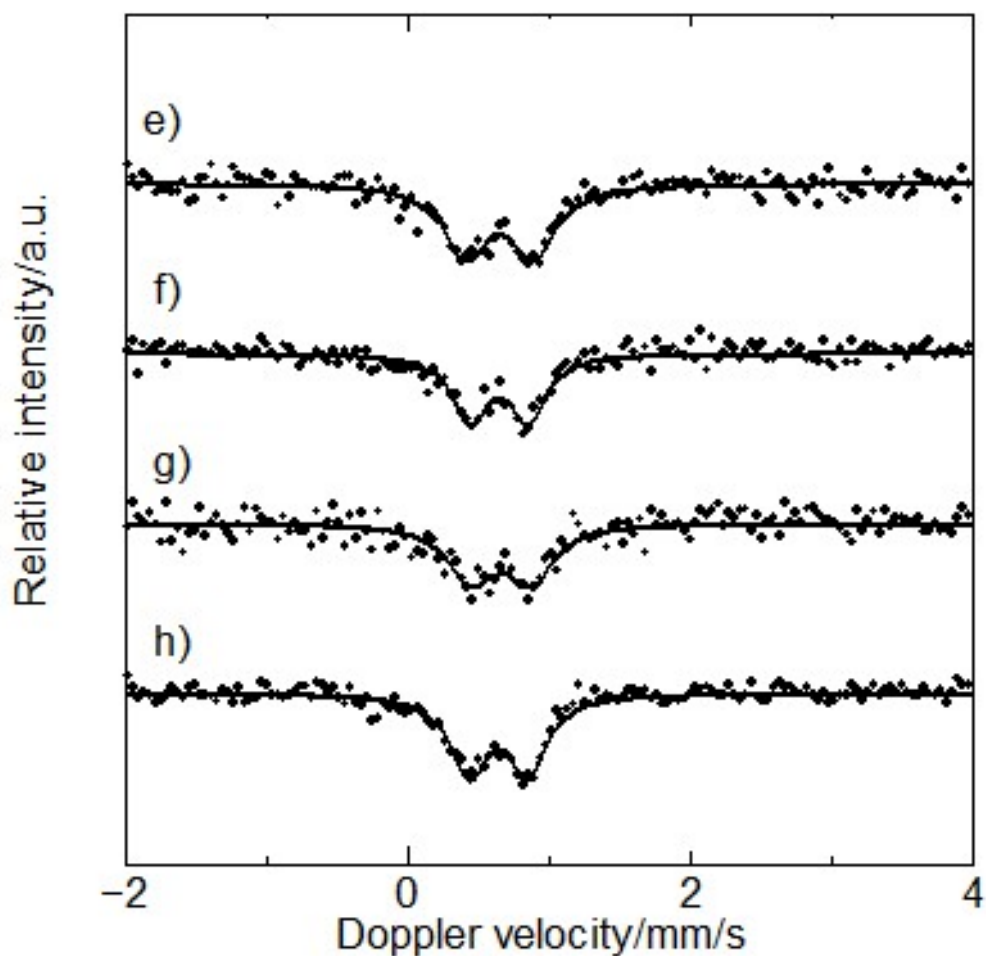


図 5-8 蒸気さらし実験後のメスバウアースペクトル

e) THF 蒸気 (8 時間)

f) クロロホルム (9 時間)

g) エタノール (8 時間)

h) 四塩化炭素 (8 時間)

( )内はそれぞれさらした時間である。アセトニトリル蒸気にさらした後の hexagonal 脱気錯体と同様のスペクトル変化が観察された。つまり hexagonal 脱気錯体を上記のような有機分子蒸気にさらすとアセトニトリル蒸気にさらした時のような室温デトラップ型メスバウアースペクトルを示す結果となった。

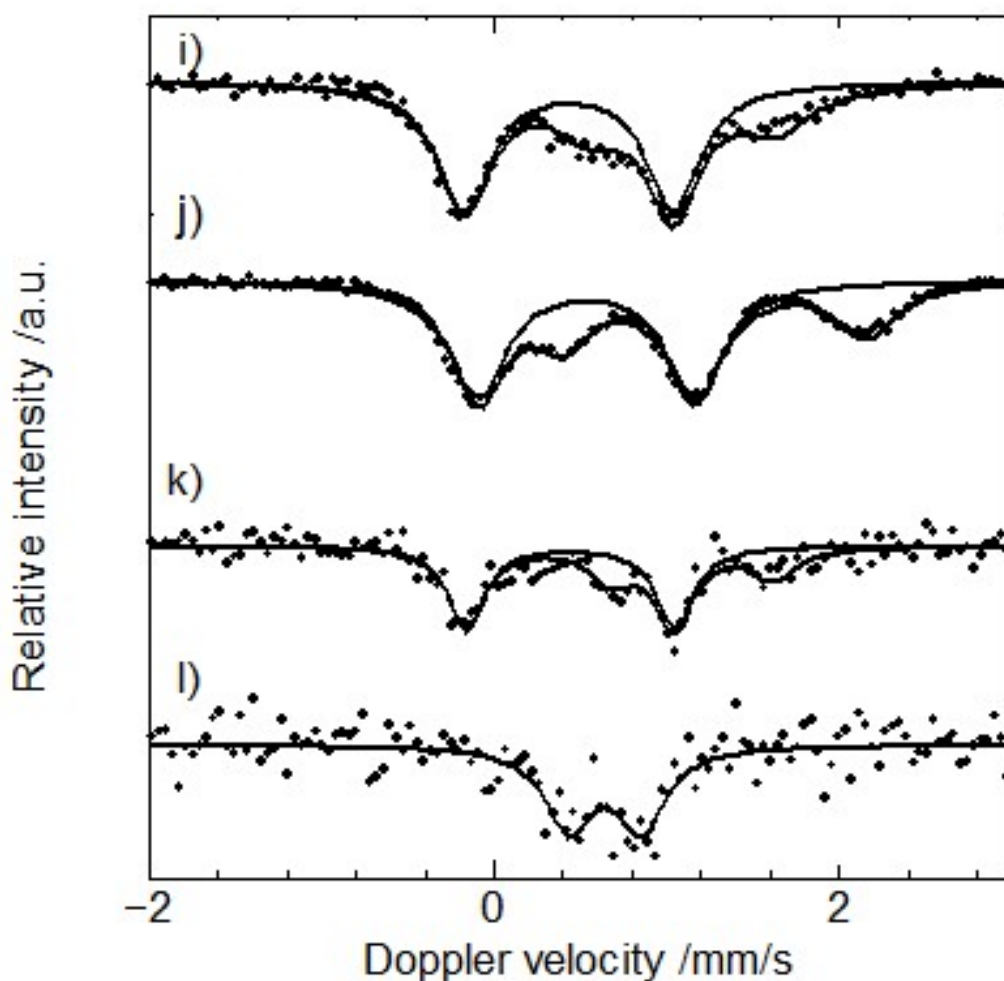


図 5-9 各有機蒸気さらし実験後のメスバウアースペクトル

i) 二酸化炭素 (88 時間)

j) は 78K における同じ二酸化炭素 (88 時間)

k) 水蒸気 (8 時間)

l) 水蒸気 (8 時間) の後アセトニトリル蒸気 (1 時間)

( ) 内はそれぞれさらした時間である。二酸化炭素  $\text{CO}_2$  および水蒸気  $\text{H}_2\text{O}$  についてスペクトル変化は観察されなかった。このスペクトル結果から、 $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CO}_2$  などのサイズの分子は、この hexagonal 脱気錯体の分子間空隙には保持されないことを示唆している。最下部のメスバウアースペクトルが一成分で検出されるのは、1 時間さらしたアセトニトリル蒸気の影響によるものと推察される。

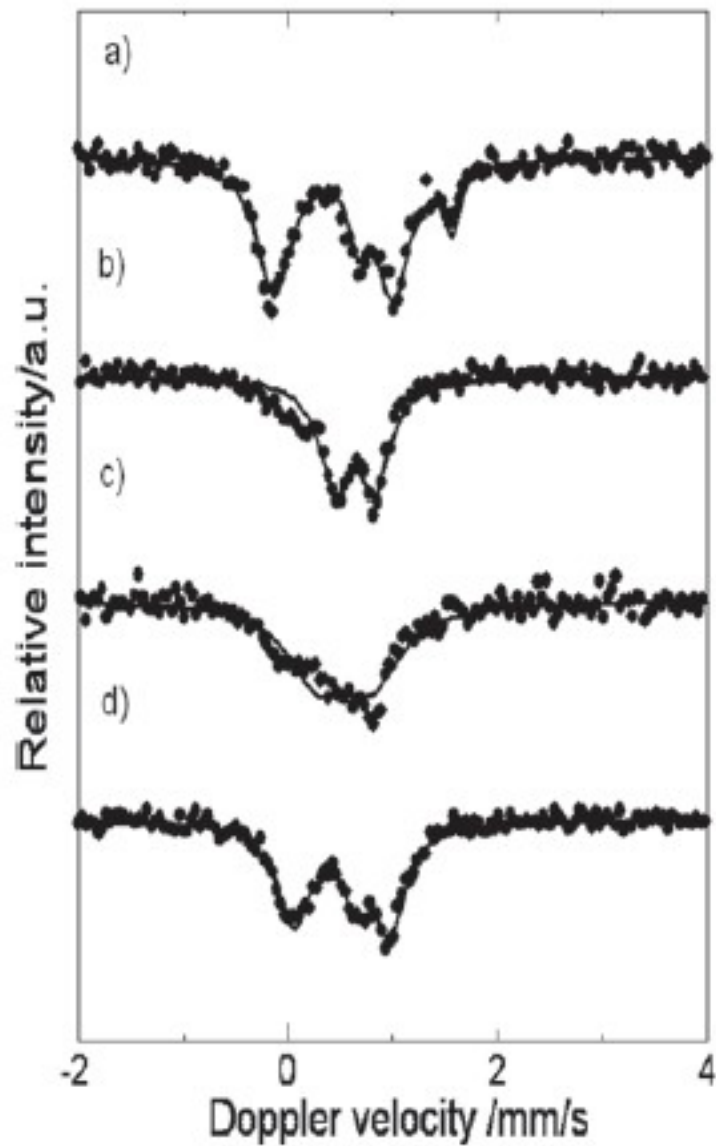


図 5-10 室温におけるキシレン蒸気さらし後のメスバウアースペクトル

- a) hexagonal 脱気錯体
- b) hexagonal 脱気錯体+*o*-キシレン蒸気
- c) hexagonal 脱気錯体+*m*-キシレン蒸気
- d) hexagonal 脱気錯体+*p*-キシレン蒸気

に hexagonal 脱気錯体をさらした後のスペクトル結果である。3 種のキシレン異性体付加物は室温において互いに明らかに異なるメスバウアースペクトルを示している。特徴的なのは (b) の hexagonal 脱気錯体+*o*-キシレン蒸気で、室温で hexagonal 錯体と非常に類似したメスバウアースペクトルを示している。

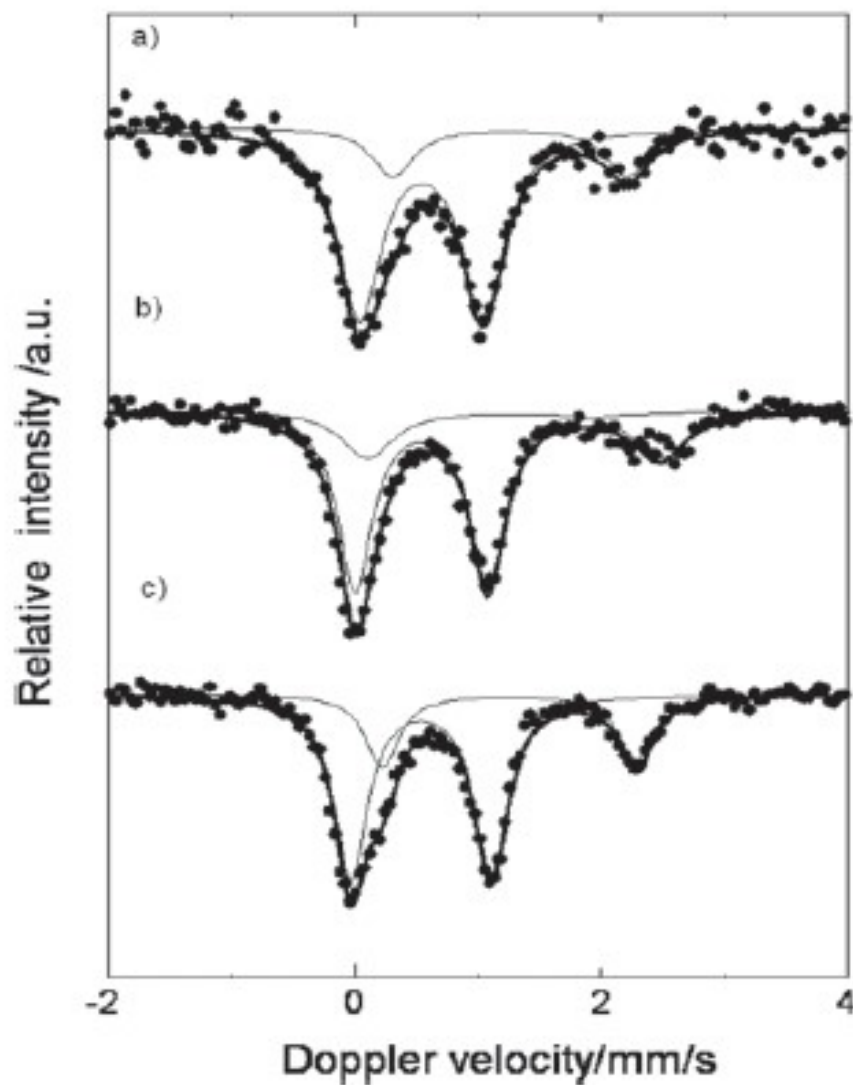


図 5-11 78K におけるキシレン蒸気さらし後のメスバウアースペクトル

a) hexagonal 脱気錯体+*o*-キシレン蒸気

b) hexagonal 脱気錯体+*m*-キシレン蒸気

c) hexagonal 脱気錯体+*p*-キシレン蒸気

原子価トラップ状態で hexagonal 錯体と酷似している。つまり 78K では完全な原子価トラップ状態である。

表 5-1 hexagonal 脱気錯体を蒸気 (分子 S\*) さらしした実験結果のまとめ

名称 (化学式)	原子価揺動 (メスバウアー情報)	結晶データ
hexagonal 錯体 [Fe <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5K で、トラップ 300K で、デトラップ	hexagonal (単結晶 X 線解析、粉末 XRD) 結晶溶媒分子はナノチャンネルに存在を確認
hexagonal 脱気錯体 [Fe <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]	78~300K で、トラップ	明らかにできず ナノチャンネルの可能性は残していると推定
hexagonal 脱気錯体を蒸気 (分子 S*) さらしした試料 ([Fe <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO) <sub>6</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>3</sub> ]·S**)	室温 (293 ~300K) で、 デトラップ **	hexagonal (粉末 XRD) ** 蒸気(分子)はナノチャンネルに存在すると推定

\* S = ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、アセトニトリル、テトラヒドロフラン (THF)、エタノール、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン

\*\* ただし、S = H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, *p*-キシレンは除く。

## 第 6 章 $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ における二核鉄の原子価平均化

### 6-1 はじめに

第 3 章において、混合原子価三核鉄ペンタフルオロ安息香酸錯体、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の多形(hexagonal 錯体と orthorhombic 錯体)は、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光で観測される鉄三核内の原子価移動の挙動が大きく異なることを見出した。さらに、多形間の原子配列、結晶パッキングの違いが、原子価揺動の差異を起こすことを明らかにした。本章では鉄三核のうちの 1 つを鉄以外の金属元素(M)に置き換えたとき、得られるヘテロ金属三核錯体、 $[\text{FeFeMO}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  錯体がどのような原子価揺動挙動を示すのかに注目した。

ヘテロ金属三核カルボン酸錯体の存在は古くから知られている。三核がすべて 3 価の金属イオンである  $\text{M}_1^{\text{III}}\text{M}_1^{\text{III}}\text{M}_2^{\text{III}}$  型のもの<sup>39)</sup>だけでなく、混合原子価の  $\text{M}_1^{\text{III}}\text{M}_1^{\text{III}}\text{M}_2^{\text{II}}$  型錯体<sup>40)</sup>も既に合成されている。本研究のような原子価揺動の興味からの、 $\text{FeFeM}$  三核カルボン酸錯体についての先行研究もいくつかはある。Nakamoto ら<sup>20)</sup>は、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CNCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  錯体を合成しメスバウアースペクトルを測定したが、80~299K の温度範囲で  $\text{Fe}^{3+}$  だけのダブルット吸収のみが示された。Gavrilenko ら<sup>41)</sup>も、同様な錯体、 $[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  錯体(M=Mn、Co、Ni)のメスバウアースペクトルを測定し、80、300K で、 $\text{Fe}^{3+}$  だけが観測されることを報告している。この両グループの研究対象は、いずれもヘテロ金属三核錯体の中心部分に 2 個の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンを持つ  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  である。そこで、本研究では、鉄イオンの価数が異なる  $\text{M}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  の三核錯体における鉄の原子価揺動に注目した。

ヘテロ金属元素の導入を狙った化学合成をいくつか試み、 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  を新規の混合原子価錯体として得た。さらに、興味深い原子価揺動現象を観測したので、この章で述べる。

## 6-2 合成

塩化鉄(Ⅱ)0.1g と硝酸クロム(Ⅲ)0.8g を細かく砕き、エタノール 20mL で 10 分ほど攪拌し、完全に溶解したことを確認した。次にピリジン 3mL を加えた。溶液が水色から濃青色へと変化したことを確認後、さらに 10 分ほど攪拌した。そこにペンタフルオロ安息香酸ナトリウム塩 1.2g を少量ずつ素早く加えて 2 時間半ほど攪拌した。攪拌後ろ過し、ジクロロメタン 30mL により抽出操作を行い、数日間かけて結晶化した。結晶化は室温と冷蔵庫(約 7°C)で、半日ごとに放置して行った。得られた黒茶色の結晶が目的の錯体で化学式  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  である。

ここで特筆すべきは鉄クロム錯体における金属イオンの合成混合比である。本研究における混合原子価錯体は 2 価の金属イオンが 1 つ、3 価の金属イオンが 2 つで構成されている。通常の混合比でいくと金属イオンの合成比率は  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}=1:2$  となる。これまでの鉄三核錯体は、この比率で合成し、結晶化してきた。しかし、塩化鉄(Ⅱ):塩化鉄(Ⅲ):硝酸クロム(Ⅲ)=1:1:1 で合成したところ、できた錯体は鉄三核錯体であった。つまり、この合成比においてクロムはその混合原子価錯体の中には組み込まれなかった。そこでいろいろな混合比を試みた。最終的に鉄クロム錯体が得られる金属イオンの合成比率は塩化鉄(Ⅱ):硝酸クロム(Ⅲ)=1:2 であった。塩化鉄(Ⅱ)だけが原料であるにもかかわらず、 $\text{Fe}^{3+}$  が含まれるのは、溶液から結晶化する過程で  $\text{Fe}^{2+}$  の一部が  $\text{Fe}^{3+}$  に変化したものと推察される。

## 6-3 結果と考察

### 6-3-1 合成した錯体の同定

元素分析の結果を表 6-1 に示す。測定値はこの錯体が化学式  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  と仮定した場合の計算値と一致する。蛍光 X 線分析(鉄・クロム比の測定)の結果を図 6-1 に示す。蛍光 X 線のスペクトル線形は鉄とクロムの存在比が 2:1 であることを示唆している。熱分析(TG-MS)の結果を図 6-2 に示す。MS データをみると 150°C で 97.9% となり 1 つのピークを迎え

る。0.5C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 分子が抜けた場合の計算値(※計算式[Fe<sub>2</sub>Cr(0)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>]・0.5C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ [Fe<sub>2</sub>Cr(0)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>]・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)は 97.83%である。従って、この実験結果は C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 分子 0.5 個分の結晶溶媒が抜けたと判断できる。これらの測定結果から、得られた結晶は化学式[Fe<sub>2</sub>Cr0(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>]・0.5C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>と同定した。以下、この結晶を異種金属錯体と略記する。

### 6-3-2 <sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトルと原子価揺動

図 6-3 に異種金属錯体のメスバウアースペクトルの温度変化を示す。表 6-2 に得られたメスバウアーパラメーターをまとめた。

120、180、240K でのスペクトル形状は、緩和効果による広がった線形のため、非常に複雑である。そのため、通常 of 最小二乗法では満足できるフィッティングが出来なかった。そこで 78 および 298K のスペクトルについてのみ、フィッティングを行った。78 K のスペクトルは、表 6-2 にまとめられたメスバウアーパラメータから、高スピン Fe<sup>3+</sup>および高スピン Fe<sup>2+</sup>に帰属される。2つのダブルットとして解析された Fe<sup>3+</sup>の Fe<sup>2+</sup>に対するメスバウアー吸収面積強度の相対比は =56/44 である。異種金属錯体の化学式から予測される Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup>=1:1 に近く、78K では原子価揺動のない原子価トラップ状態だと考えられる。

図 6-3 に示すように、測定温度が上昇すると、2つのダブルットが1つのダブルットに融合される。これは、78K から 298K への温度上昇によって、異種金属錯体のコア金属(三核)が原子価トラップ状態からデトラップ状態に変化したことを示している。鉄と異種の元素を含む混合原子価三核カルボン錯体の <sup>57</sup>Fe メスバウアー研究で、原子価揺動現象がはっきりと観測されたのは、本研究が初めてである。

この錯体の 297K で原子価デトラップとなった鉄イオンの原子価について、異性体シフトの測定値 0.72mm/をつかって考察する。第 3 章で述べた hexagonal 錯体の 300K での IS 値 0.64mm/s と比較すると、この異種金属錯体のこの IS 値は明らかに大きくなっている。鉄三核の hexagonal 錯体は、室温で 2つの Fe<sup>3+</sup>と 1つの Fe<sup>2+</sup>、すなわち 3つの鉄イオンは完全な原子価デトラップ状態であり、平均酸化状態は+2.7 となっていることは、第 3 章で示した。そこで第 3 章の 3-3-2 と同じように、異種金属錯体の室温 IS 値から、鉄の原子価について検討する。



この錯体における、室温で“区別されて測定される”  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の仮想的な異性体シフト値は、orthorhombic 錯体のもの ( $IS(o, +2)=1.006 \text{ mm/s}$ 、 $IS(o, +3)=0.476 \text{ mm/s}$ ) を近似的に使う。それによって求められた  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の  $IS$  値の計算値  $0.742 \text{ mm/s}$  は、異種金属錯体の室温での  $IS$  値 ( $0.72 \text{ mm/s}$ ) に非常に近くなっている。異性体シフトは鉄の原子価と強く相関していることから、異種金属錯体は 2 つの鉄イオンでデトラップされた原子価は  $+2.5$  であることを示唆している。

異種金属錯体の室温での  $IS$  値、orthorhombic 錯体および hexagonal 錯体における室温  $IS$  値と、それぞれに対し同定した鉄の原子価の関係のグラフを図 6-4 に示す。プロットは直線性を示し、これは本章および第 3 章で前述したことの正当性を示している。

### 6-3-3 室温での異種金属錯体の三核コアにおける原子価揺動の範囲

前項で、混合原子価である異種金属錯体で原子価揺動を初めて観測したことを述べた。この現象の観測結果は、さらに化学的興味をもたらすものである。それは原子価揺動がどのように起こるのかである。つまり異種金属であるクロムイオンを含んで原子価揺動現象が起こっているのか。それともクロムイオンは除いた 2 つの鉄イオンの間で原子価揺動現象が起きているのかということである。

異種金属錯体の 297K でのメスバウアースペクトルにおける異性体シフト ( $IS$ ) から、 $\text{Fe}^{2.5+}$  であることを示した。つまり、異種金属錯体において、クロム原子は原子価揺動に関与しないと考察される。これは、鉄とクロムの間で実質的な電離エネルギー差 ( $M^{3+} \sim M^{2+}$  または  $M^{2+} \sim M^{3+}$ ) のために、2 つの鉄イオンとクロムイオンの間の原子価のデトラップが起こらないためと考えられる。

本章の研究成果についてまとめる。本研究の異種金属錯体ではひとつの  $d$  電子が、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンと  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとの間で  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー測定タイムウィンドウ  $100 \text{ ns}$  よりもずっと速く移動し、室温で原子価デトラップ状態となる。3 つの鉄イオンで平均化している hexagonal 錯体の  $IS$  値と比較すると、異種金属錯体の  $IS$  値は観測値および計算値において高い値を示した。この結果から、異種金属錯体では 2 つの鉄イオンの原子価が平均化されている。つまり、異種金属錯

体における原子価揺動プロセスにおいては、クロムイオンは関与しないことが明らかとなった。三核金属の 2 つの鉄イオンの価電子がデトラップ現象に関与して脱トラップが完了し、平均酸化数は  $\text{Fe}^{2.5+}$  に至る。このような鉄価数の現象は初めての観測結果であり、特異な三核金属原子間の価電子において室温デトラップを示している。

先行研究の Nakamoto ら<sup>20)</sup> と Gavrilenko ら<sup>40)</sup>、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  型の混合原子価三核カルボン錯体のメスバウアースペクトルでは、高温(室温)にしても、原子価の揺動は認められなかったことは、既にこの章の緒言で述べた。このことは、異種金属を巻き込んでの原子価の揺動が起こらないことを意味している。 $\text{M}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  型の本研究での結果も、異種金属が巻き込まれない点では彼らの結果を追認したことになる。しかし、本研究では  $\text{M}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  のうちの  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  の部分で原子価揺動が起こり、鉄の原子価が室温で完全に平均化することを初めて発見した。

表 6-1 元素分析の結果 (wt%)

異種金属錯体の左が実験値と右が計算値である。計算値は、化学式  $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  である。計算値と実験値を比較すると、ほぼ一致することから、この錯体は化学式  $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  で表される。

異種金属錯体		
化学式 : $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$		
	実験値	計算値
C	39.13	39.39
H	1.19	0.97
N	3.06	2.38
F	31.57	32.23
Cl	3.77	4.01

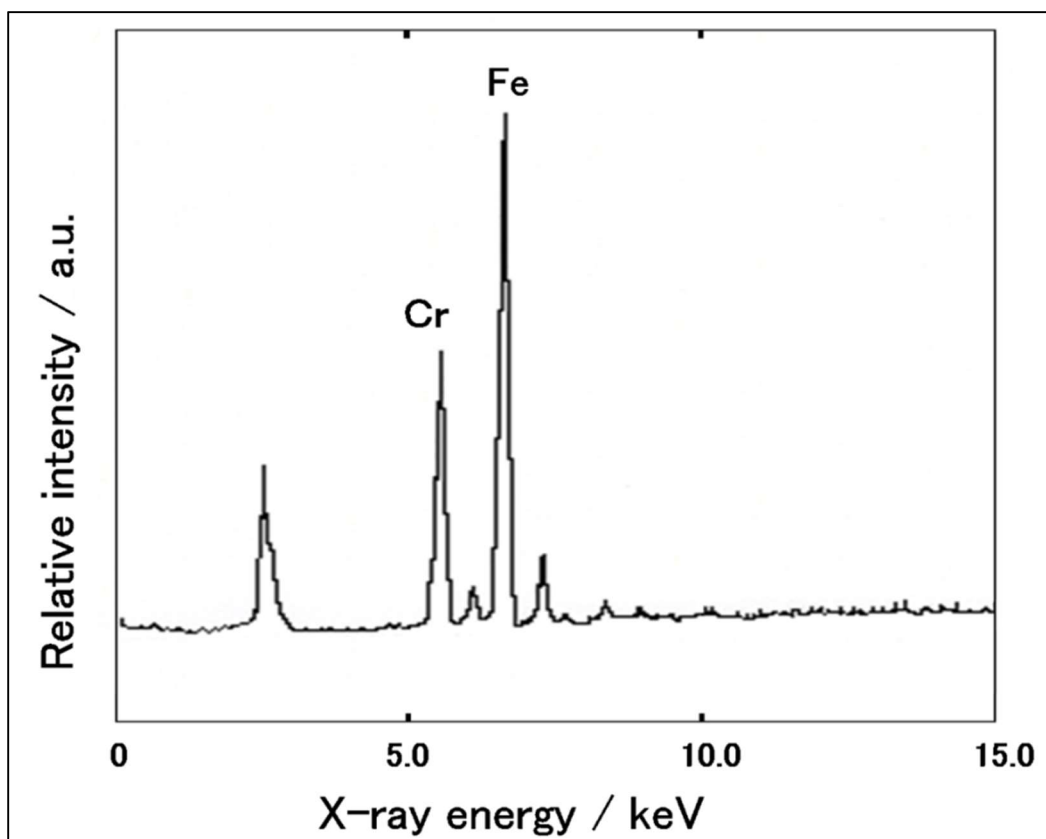


図 6-1 蛍光 X 線分析の測定結果

蛍光 X 線のスペクトル線形は鉄とクロムの存在比を示す。その測定結果から Fe:Cr=2:1 で存在していることを示している。

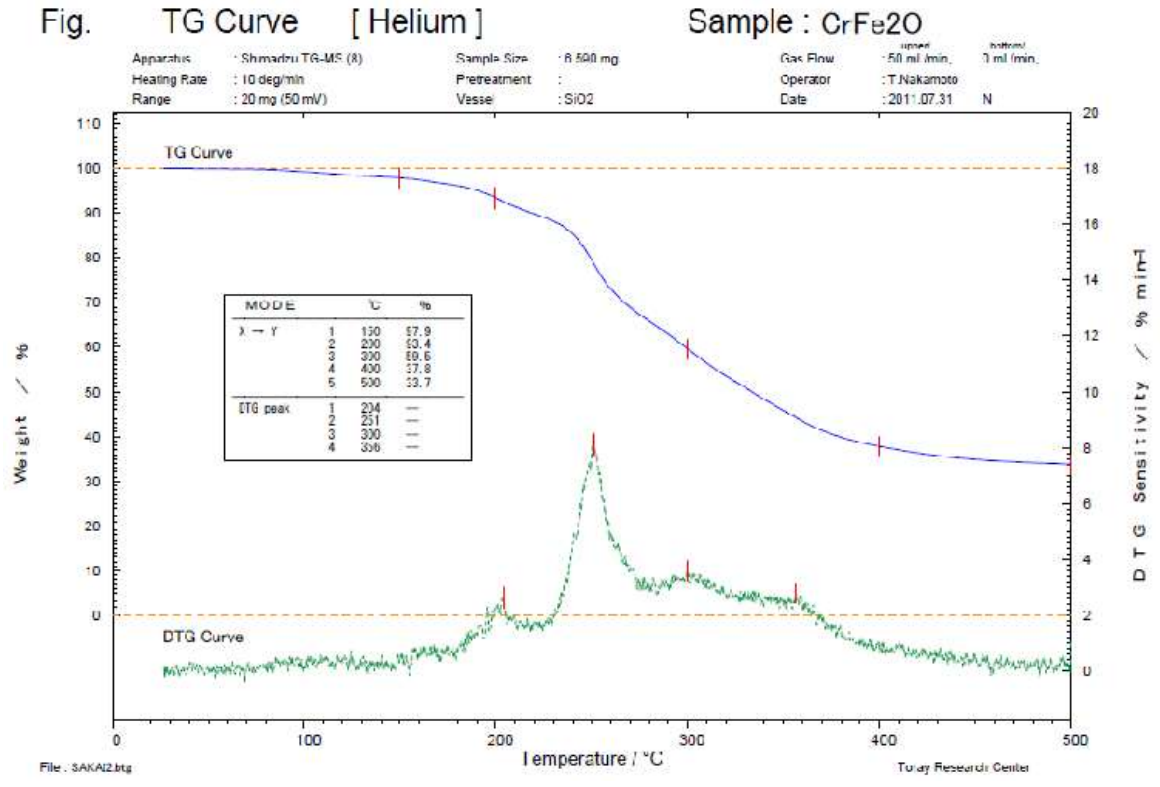


図 6-2 熱分析(TG-MS)による TG-DTG 曲線

MS データをみると 150°Cまでにピークを迎え 97.9%となる。0.5C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 分子が抜けた場合の計算値 97.83%となり、得られた測定値と比較してもほぼ一致している。

表 6-2 異種金属錯体のメスbauerパラメーター

特徴的なのは 298K における  $IS$  値である。0.72/mm/s は hexagonal 錯体の 0.64/mm/s と比較すると明らかに高い。これは原子価が鉄 3 つで平均化されている hexagonal 錯体に対して、この異種金属錯体は鉄 2 つで平均化されクロムはその平均化に関与してないことを示唆している。

$T/K$	$IS / \text{mm/s}$	$QS / \text{mm/s}$	$LW / \text{mm/s}$	$A / \%$
298	0.72 (1)	0.43 (2)	0.52 (3)	100
78	0.57 (1)	1.30 (1)	0.48 (3)	56 (2)
	1.23 (1)	2.38 (2)	0.39 (1)	44 (2)

$IS$  ; isomer shift,  $QS$  ; quadrupole splitting,  $LW$  ; line-width

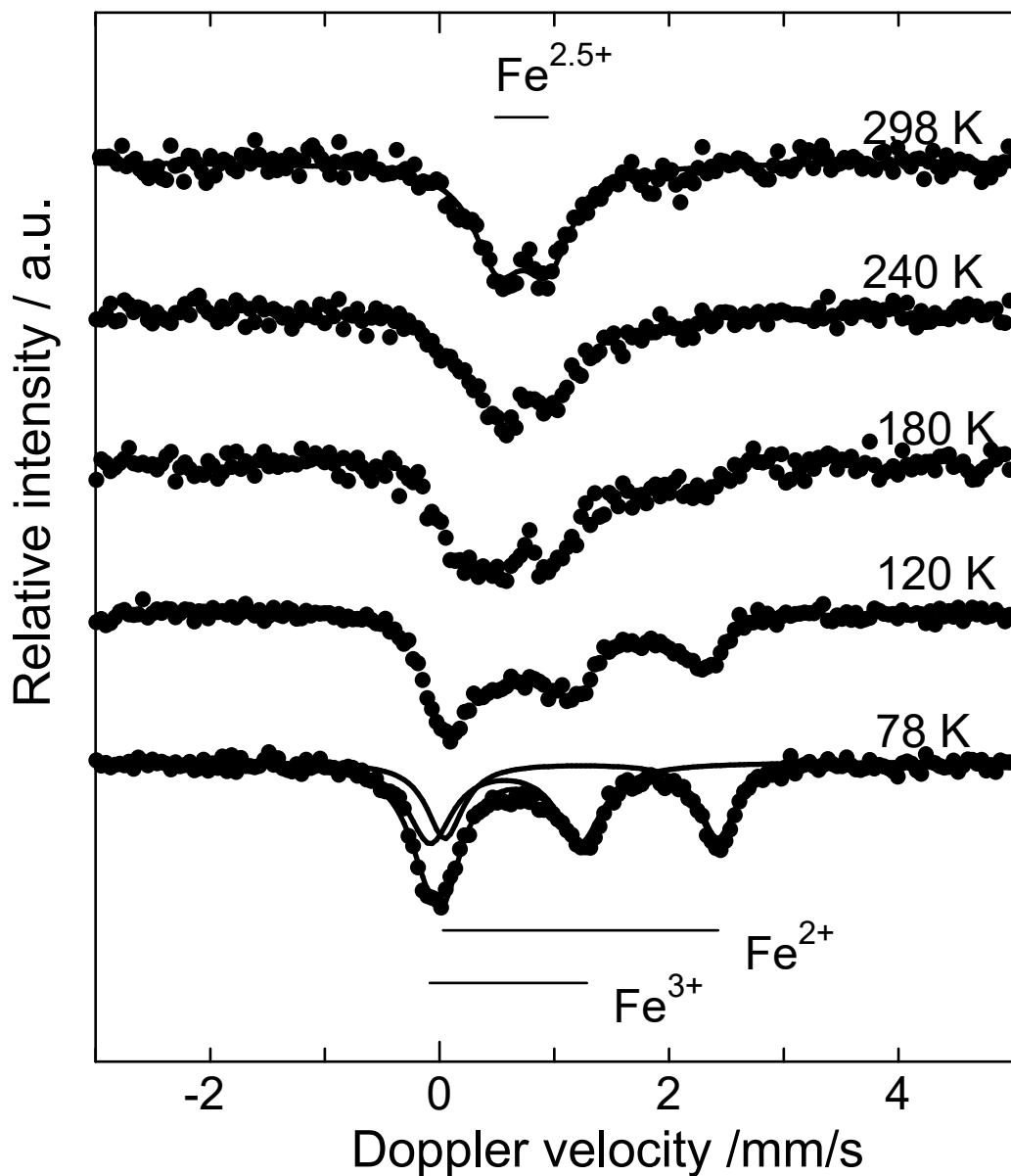


図 6-3 異種金属錯体のメスバウアーспекトル

78Kにおいては、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ の2つのダブルットで構成されている。温度が上昇すると、2つのダブルットから1つのダブルットに融合される。これは、78K から298Kへの温度上昇によって、異種金属錯体が原子価トラップ状態からデトラップ状態に変化したことを示唆している。異種の元素を含む混合原子価三核カルボン錯体の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー研究で、原子価揺動がこのようにはっきりと観測されたのは、本研究が初めてであり極めて重要な観測結果である。

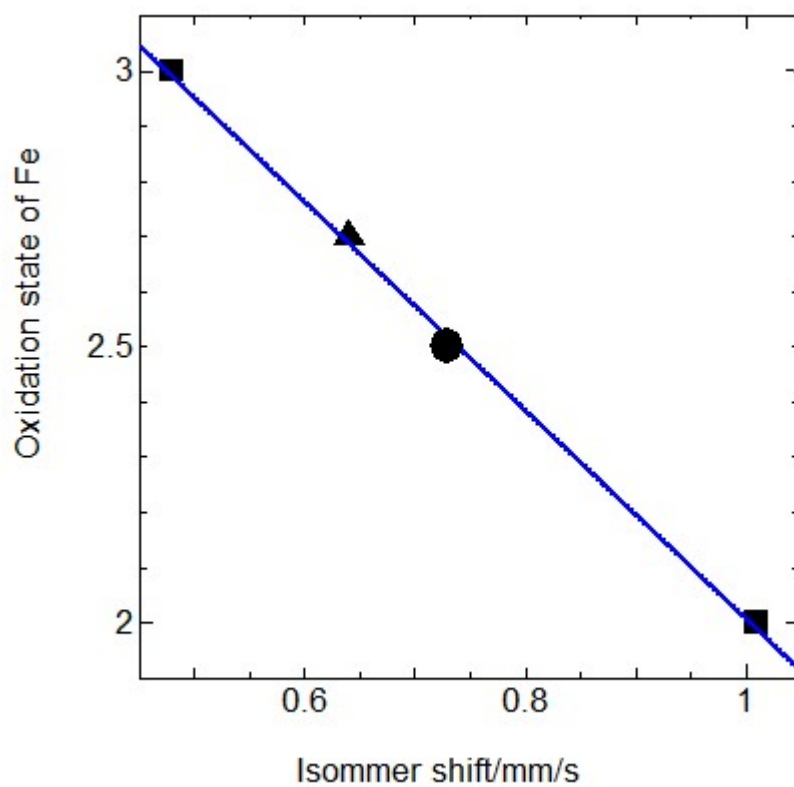


図 6-4 異種金属錯体、hexagonal 錯体、orthorhombic 錯体の室温での  $IS$  値と Fe の酸化状態(酸化数)の関係

■は orthorhombic 錯体の  $IS$  値 1.01, 0.48(mm/s)、▲は hexagonal 錯体の  $IS$  値 0.64(mm/s)、●は異種金属錯体の  $IS$  値 0.72(mm/s)である。3つの錯体のプロット位置は近似直線で結ぶことができる。つまり異種金属錯体の原子価が+2.5価であることを示唆している。



## 第 7 章 結論

本論文の第 1 章は研究の背景と目的について、第 2 章では測定方法などについて述べた。本章では第 3~6 章に記したことを中心に、本研究成果についてまとめる。また、本論文の研究に関連して外部に発表した査読付きの論文リストを P136 にまとめて記載した。

第 3 章では、ペンタフルオロ安息香酸を配位子とする三核鉄錯体では、結晶化条件を制御することによって 2 つの多形、hexagonal 錯体(六方晶系型)と orthorhombic 錯体(斜方晶系型)の存在を明らかにし、両者を作り分けられる手法を確立した。この 2 つは、化学組成が同じ化合物であるにも関わらず、メスバウアースペクトルにおいて顕著な違いを示す。hexagonal 錯体は、低温では電子的影響はなく原子価トラップ状態であるが、室温では原子価揺動現象が起こり原子価デトラップ状態となる。一方、orthorhombic 錯体のメスバウアースペクトルでは、低温から室温の温度範囲において原子価揺動は起こらず原子価トラップ状態となる。両錯体における原子価変動挙動の違いの要因は、結晶中での分子構造と結晶構造の違いにある。単結晶 X 線構造解析により、この三核鉄錯体の構造を明らかにした。hexagonal 錯体では、3 つの鉄イオンは正三角形で位置形成している。一方、orthorhombic 錯体では、3 つの鉄イオン間の位置角度は非等価で、二等辺三角形で位置形成している。3 つの鉄イオンが正三角形で等価な場合は、電子がホッピングするのに最適な位置となり、その結果、室温において原子価揺動現象を起こす。一方、3 つの鉄イオンが二等辺三角形で形成し、非等価な場合は原子価揺動が起きず、原子価トラップ状態となる。また 2 つの錯体は結晶構造においても大きな違いがあることを明らかにした。両錯体を比較すると、orthorhombic 錯体の方が結晶密度、デバイ温度、そして結晶溶媒分子の除去温度のすべてが大きい結果が得られた。これは orthorhombic 錯体の方が hexagonal 錯体よりも結晶充填が硬いことを示唆するものである。つまり本研究では、より緩やかな結晶充填は原子価揺動挙動に大きな影響を与えることを明らかにした。

第 4 章では、配位子であるペンタフルオロ安息香酸の F 原子を 1 つ H 原子に置き換えたテトラフルオロ安息香酸で合成を行い、2 種の F4 錯体の合成に成功

した。この F4 錯体は、F 原子が 1 つ減ると結晶溶媒分子が付かないという置換基効果を示した。また、F4 錯体と結晶溶媒分子を抜いた hexagonal 脱気錯体ではメスバウアースペクトルにおいて原子価揺動が起きない。これは結晶溶媒をもつ orthorhombic 錯体のメスバウアー挙動とも同様の現象である。また、F は電子求引性の強い置換基であるにもかかわらず、hexagonal 脱気錯体と F4 錯体とでは F と H の置換による  $IS$  値への影響はほとんど表れなかった。この結果から、フッ素置換安息香酸配位子からの電子吸引効果は、錯体のメスバウアー挙動に反映されないことが明らかとなった。

第 5 章では、hexagonal 脱気錯体の結晶溶媒分子が抜けた空のチャンネル構造について明らかにした。hexagonal 脱気錯体は、あるサイズの有機蒸気分子を取り込む性質を示す。その有機蒸気分子は hexagonal 脱気錯体の空のチャンネル内に保持される。その結果、結晶構造は膨らみ変形が生じる。それは 3 つの鉄イオンを等価な正三角形の部位へと配置し、電子が鉄イオン間でホッピングするのに最適な位置関係となる。その結果、室温で原子価揺動現象を起こす。再び有機蒸気分子を抜くと、充填されたチャンネル内に保持されていた空間は空のチャンネル空間となり変形する。それにより結晶構造もずれが生じ、その結果、3 つの鉄イオンは等価性を失った二等辺三角形となる。この場合は、電子のホッピングは起こらないことを明らかにした。

第 6 章では、骨格となる 3 つの鉄イオンの 1 つをクロム原子に置き換えた混合原子価異種金属錯体の合成に成功した。hexagonal 錯体は平均原子価が +2.7 価なのに対し、この異種金属錯体は +2.5 価となる。3 つの金属イオンの中で 2 つの鉄イオンとの間でのみ電子の移動が起き、クロムイオンはその電子移動に関わらない。このように、非常に稀な部分的原子価揺動現象の例を見出した。

本研究における混合原子価三核鉄錯体は、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光において極めて興味深い観測結果をいくつももたらした。この研究成果は、原子価揺動現象が結晶溶媒の有無に強く影響される。また、結晶構造の違いによっても原子価揺動現象に大きな違いとなってあらわれる。そして、副次的な成果として、原子価揺動現象をメスバウアースペクトルで観測することで、錯体の結晶に取り込んだ溶媒分子の有無を区別できる可能性も見出した。将来的にはガスセンサーなどへの応用が期待できる発見である。

## 参考文献

- 1 M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247.
- 2 B. N. Figgis, B. B. Robertson, *Nature* **1965**, *205*, 694.
- 3 D. Lupu, D. Barb, G. Filoti, M. Morariu, D. Tarină, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2803.
- 4 T. Sato, K. Ishisita, M. Katada, H. Sano, Y. Aratono, C. Segawa, M. Saeiki, *Chem. Lett.*, **1991**, 403
- 5 T. Sato, F. Ambe, K. Endo, M. Katada, H. Maeda, T. Nakamoto, H. Sano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3450.
- 6 S. M. Oh, D. N. Hendrickson, K. L. Hassett, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8009.
- 7 S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, D. Inniss, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1063.
- 8 S. M. Oh, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, D. Inniss, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1073.
- 9 Chi-Cheng Wu, S. A. Hunt, P. K. Gantzel P. Gütlich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4717.
- 10 S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, M. Sorai, K. Kaji, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5540.
- 11 M. Sorai, K. Kaji, D. N. Hendrickson, S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 702.
- 12 H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 173.
- 13 Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, H. G. Jang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1067.
- 14 S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, D. N. Hendrickson, D. Inniss, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2938.
- 15 H. G. Jang, R. J. Wittebort, M. Sorai, Y. Kaneko, M. Nakano, D. N. Hendrickson, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2265.
- 16 T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, *Chem. Lett.*, **1990**, 225.
- 17 T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, *Chem. Lett.*, **1991**, 1323.
- 18 T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 127.
- 19 T. Nakamoto, M. Katada, S. Kawata, S. Kitagawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, K. Endo, H. Sano, *Chem. Lett.*, **1993**, 1463.
- 20 T. Nakamoto, M. Hanaya, M. Katada, K. Endo, S. Kitagawa, H. Sano, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4347.

- 21 R. Wu, M. Poyraz, F. E. Sowrey, C. E. Anson, S. Wocadlo, A. K. Powell, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1913.
- 22 R. L. Mossbauer, *Z. Physik.* **1958**,151, 124.
- 23 N. N. Greenwood, T. C. Gibb, “*Mössbauer Spectroscopy*” Chapman and Hall, London ,**1972**.
- 24 佐野博敏、片田元己：「メスバウアー分光学—基礎と応用」 日本分光学会 測定法シリーズ **1996**
- 25 藤田英二（編）：「メスバウアー分光入門—その原理と応用」アグネ技術センター **1999**.
- 26 P. Gutlich, E. Bill, A. X. Trautwein, “*Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*”, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, **2011**.
- 27 Y. Yoshida, G. Langouche (Eds) “*Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*” Springer Heidelberg New York Dordrecht London, **2013**.
- 28 T. Nakamoto, M. Hanaya, M. Katada, K. Endo, S. Kitagawa, and H. Sano, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4347.
- 29 S. Matsubara, M. Katada, K. Sato, I. Motoyama, and H. Sano, *J. de Phys.***1979**,40, C2-363
- 30 M. Yoshida, T. Nakamoto, S. Kawata, M. Katada, and H. Sano, *Hyperfine Int.*,**1994**, 84, 583.
- 31 T. Nakamoto, M. Yoshida, S. Kitagawa, M. Katada, K. Endo, H. Sano, *Polyhedron*, **1996**, 15, 2131.
- 32 S. R. Madsen, H. P. Gunnlaugsson, S. A. Moggach, E. Eikeland, L.-C. Wu, O. Leupold, J. Overgaard, B. B. Iversen, *Chem.Eur. J.* **2016**, 22, 9616.
- 33 Oh, S.M., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**,106,7984.
- 34 Woehler, S.E., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**,109,1063.
- 35 M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* **2013**, 113, PR41; Section 8-1.
- 36 M. Inoue, H. Kawji, T. Tojo, T. Atake, *Netsu Sokutei*, **2007**, 34, 128.
- 37 日本化学会編（編集責任者：北川進、黒田一幸、西原寛）、「革新的な多孔質材料 空間をもつ機能性物質の創成」化学同人 **(2010)**.
- 38 S. Kitagawa, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2008** ,51,13.
- 39 R. F. Weinland and E. Gussmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.***1909**,42, 2997.
- 40 R. F. Weinland, H. Holtmeier, *Z. Anorg. Chem.***1928**,173,49.
- 41 K. S. Gavrilenko, A. Vertes, G. V. Vanko, L. F. Kiss, A. W. Addison, T. Weyhermüller, and V. Pavlishchuk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3347.

## 付録

以下に X 線構造解析における結晶学データを記載する。

付録 1-1 : hexagonal 錯体 (300K)

Table 1. Crystal data and structure refinement for test1.

Identification code	test1	
Empirical formula	C <sub>58</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>30</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>	
Formula weight	1772.20	
Temperature	300(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	P6(3)/m	
Unit cell dimensions	a = 13.5879(19) Å	α = 90°.
	b = 13.5879(19) Å	β = 90°.
	c = 21.083(6) Å	γ = 120°.
Volume	3371.1(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.746 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.862 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1744	
Crystal size	0.13 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.73 to 20.08°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	10885	
Independent reflections	1117 [R(int) = 0.0783]	
Completeness to theta = 20.08°	99.9 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9264 and 0.8962	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1117 / 4 / 187	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0941	
R indices (all data)	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1064	
Largest diff. peak and hole	0.524 and -0.346 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for test1.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	1056(1)	1592(1)	2500	46(1)
O(1)	0	0	2500	37(2)
O(2)	2083(3)	1517(3)	1806(2)	59(1)
O(3)	1733(3)	-265(3)	1804(2)	60(1)
N(1)	2312(5)	3415(5)	2500	48(2)
F(1)	2326(3)	1871(3)	464(2)	97(1)
F(2)	3899(3)	2373(4)	-436(2)	115(1)
F(3)	5532(3)	1839(4)	-277(2)	119(2)
F(4)	5581(4)	764(4)	785(2)	144(2)
F(5)	4007(4)	243(4)	1688(2)	122(2)
C(1)	2226(4)	728(5)	1616(2)	47(1)
C(2)	3110(4)	1038(4)	1110(2)	46(1)
C(3)	3127(5)	1594(5)	563(3)	59(2)
C(4)	3923(6)	1848(5)	96(3)	72(2)
C(5)	4742(6)	1582(6)	179(3)	77(2)
C(6)	4770(6)	1045(6)	712(4)	84(2)
C(7)	3948(5)	774(5)	1165(3)	69(2)
C(8)	2751(5)	3975(5)	1959(3)	54(2)
C(9)	3635(5)	5070(5)	1943(3)	62(2)
C(10)	4093(7)	5629(7)	2500	61(2)
Cl(1)	6667	3333	1971(9)	730(16)
C(11)	7940(30)	4830(30)	2500	169(19)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for test1.

Fe(1)-O(1)	1.9064(10)	Cl(1)-Cl(1)#3	2.23(4)
Fe(1)-O(3)#1	2.051(4)	C(11)-Cl(1)#3	2.20(3)
Fe(1)-O(3)#2	2.051(4)	C(11)-H(11A)	0.968(11)
Fe(1)-O(2)#3	2.059(4)	C(11)-H(11B)	0.968(11)
Fe(1)-O(2)	2.059(4)		
Fe(1)-N(1)	2.195(6)	O(1)-Fe(1)-O(3)#1	96.10(10)
O(1)-Fe(1)#4	1.9064(10)	O(1)-Fe(1)-O(3)#2	96.10(10)
O(1)-Fe(1)#2	1.9064(10)	O(3)#1-Fe(1)-O(3)#2	91.3(2)
O(2)-C(1)	1.247(6)	O(1)-Fe(1)-O(2)#3	95.06(10)
O(3)-C(1)	1.234(6)	O(3)#1-Fe(1)-O(2)#3	87.97(14)
O(3)-Fe(1)#4	2.051(4)	O(3)#2-Fe(1)-O(2)#3	168.82(14)
N(1)-C(8)#3	1.335(6)	O(1)-Fe(1)-O(2)	95.06(10)
N(1)-C(8)	1.335(6)	O(3)#1-Fe(1)-O(2)	168.82(14)
F(1)-C(3)	1.333(6)	O(3)#2-Fe(1)-O(2)	87.97(14)
F(2)-C(4)	1.338(6)	O(2)#3-Fe(1)-O(2)	90.5(2)
F(3)-C(5)	1.351(6)	O(1)-Fe(1)-N(1)	178.38(15)
F(4)-C(6)	1.344(7)	O(3)#1-Fe(1)-N(1)	85.02(14)
F(5)-C(7)	1.342(6)	O(3)#2-Fe(1)-N(1)	85.02(14)
C(1)-C(2)	1.501(7)	O(2)#3-Fe(1)-N(1)	83.80(14)
C(2)-C(7)	1.360(7)	O(2)-Fe(1)-N(1)	83.80(14)
C(2)-C(3)	1.372(7)	Fe(1)-O(1)-Fe(1)#4	120.0
C(3)-C(4)	1.372(8)	Fe(1)-O(1)-Fe(1)#2	120.0
C(4)-C(5)	1.342(8)	Fe(1)#4-O(1)-Fe(1)#2	120.0
C(5)-C(6)	1.351(9)	C(1)-O(2)-Fe(1)	132.2(3)
C(6)-C(7)	1.372(8)	C(1)-O(3)-Fe(1)#4	131.2(3)
C(8)-C(9)	1.367(8)	C(8)#3-N(1)-C(8)	117.4(7)
C(8)-H(8)	0.87(5)	C(8)#3-N(1)-Fe(1)	121.1(3)
C(9)-C(10)	1.368(7)	C(8)-N(1)-Fe(1)	121.1(3)
C(9)-H(9)	0.90(5)	O(3)-C(1)-O(2)	127.1(5)
C(10)-C(9)#3	1.368(7)	O(3)-C(1)-C(2)	117.2(5)
C(10)-H(10)	0.92(8)	O(2)-C(1)-C(2)	115.7(5)
Cl(1)-C(11)#5	2.20(3)	C(7)-C(2)-C(3)	115.6(5)
Cl(1)-C(11)	2.20(3)	C(7)-C(2)-C(1)	121.5(5)
Cl(1)-C(11)#6	2.20(3)	C(3)-C(2)-C(1)	122.9(5)



F(1)-C(3)-C(2)	119.7(5)	C(8)-C(9)-C(10)	119.4(6)
F(1)-C(3)-C(4)	118.0(6)	C(8)-C(9)-H(9)	121(4)
C(2)-C(3)-C(4)	122.3(6)	C(10)-C(9)-H(9)	119(4)
F(2)-C(4)-C(5)	119.8(6)	C(9)-C(10)-C(9)#3	118.3(8)
F(2)-C(4)-C(3)	120.5(7)	C(9)-C(10)-H(10)	120.8(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(6)	C(9)#3-C(10)-H(10)	120.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(6)	C(11)#5-Cl(1)-C(11)	96.6(9)
C(4)-C(5)-F(3)	119.8(7)	C(11)#5-Cl(1)-C(11)#6	96.6(9)
C(6)-C(5)-F(3)	119.9(7)	C(11)-Cl(1)-C(11)#6	96.6(9)
F(4)-C(6)-C(5)	119.8(6)	C(11)#5-Cl(1)-Cl(1)#3	59.5(7)
F(4)-C(6)-C(7)	121.2(6)	C(11)-Cl(1)-Cl(1)#3	59.5(7)
C(5)-C(6)-C(7)	119.0(6)	C(11)#6-Cl(1)-Cl(1)#3	59.5(7)
F(5)-C(7)-C(2)	119.8(5)	Cl(1)-C(11)-Cl(1)#3	61.0(14)
F(5)-C(7)-C(6)	117.1(6)	Cl(1)-C(11)-H(11A)	120.5(15)
C(2)-C(7)-C(6)	123.1(6)	Cl(1)#3-C(11)-H(11A)	120.5(15)
N(1)-C(8)-C(9)	122.7(6)	Cl(1)-C(11)-H(11B)	120.6(15)
N(1)-C(8)-H(8)	111(4)	Cl(1)#3-C(11)-H(11B)	120.6(15)
C(9)-C(8)-H(8)	126(4)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108(3)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y,x-y,-z+1/2    #2 -y,x-y,z    #3 x,y,-z+1/2  
 #4 -x+y,-x,z    #5 -x+y+1,-x+1,z    #6 -y+1,x-y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for test1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Fe(1)	45(1)	49(1)	46(1)	0	0	24(1)
O(1)	33(3)	33(3)	44(5)	0	0	17(1)
O(2)	60(3)	51(2)	69(3)	0(2)	20(2)	29(2)
O(3)	71(3)	47(3)	65(2)	13(2)	20(2)	32(2)
N(1)	50(4)	51(4)	46(4)	0	0	29(3)
F(1)	100(3)	137(3)	81(2)	39(2)	10(2)	80(3)
F(2)	133(3)	147(4)	59(2)	40(2)	17(2)	64(3)
F(3)	113(3)	137(4)	97(3)	17(3)	62(3)	55(3)
F(4)	126(4)	196(5)	171(4)	67(4)	72(3)	126(4)
F(5)	124(3)	183(4)	118(3)	81(3)	50(3)	121(3)
C(1)	49(4)	56(4)	43(3)	-1(3)	2(3)	33(3)
C(2)	51(4)	42(3)	48(4)	6(3)	4(3)	25(3)
C(3)	64(4)	60(4)	60(4)	2(3)	5(4)	35(3)
C(4)	86(5)	74(5)	47(4)	6(3)	4(4)	34(4)
C(5)	87(5)	75(5)	65(5)	9(4)	34(4)	38(4)
C(6)	86(5)	98(5)	92(5)	21(4)	33(5)	65(5)
C(7)	75(4)	85(5)	63(4)	25(4)	23(4)	53(4)
C(8)	61(4)	51(4)	51(4)	-4(3)	-1(3)	29(4)
C(9)	63(4)	53(4)	63(4)	10(3)	14(3)	25(4)
C(10)	58(6)	43(5)	75(7)	0	0	21(4)
Cl(1)	810(20)	810(20)	560(30)	0	0	407(11)
C(11)	80(30)	120(30)	290(60)	0	0	50(20)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for test1.

	x	y	z	U(eq)
H(8)	2450(40)	3530(40)	1640(20)	65
H(9)	3940(40)	5420(50)	1570(30)	74
H(10)	4690(70)	6370(70)	2500	73
H(11A)	7910(50)	5520(30)	2500	203
H(11B)	8730(30)	5030(50)	2500	203

付録 1-2 : hexagonal 錯体 (123K)

Table 1. Crystal data and structure refinement for c57h15f30fe3n3o13ch2cl2.

Identification code	c57h15f30fe3n3o13ch2cl2	
Empirical formula	C <sub>58</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>30</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub>	
Formula weight	1772.20	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	P63/m	
Unit cell dimensions	a = 13.458(1) Å	α = 90.0°.
	b = 13.458(1) Å	β = 90.0°.
	c = 20.967(1) Å	γ = 120.0°.
Volume	3288.7(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.790 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.884 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1744	
Crystal size	0.20 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.94 to 28.99°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	15970	
Independent reflections	2775 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 25.25°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9337 and 0.8970	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2775 / 0 / 174	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.986	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1406	
R indices (all data)	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1491	
Largest diff. peak and hole	1.108 and -0.948 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{c57h15f30fe3n3o13ch2cl2}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^j$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1503(2)	2257(2)	3388(1)	28(1)
C(2)	2096(2)	3151(2)	3901(1)	31(1)
C(3)	1536(2)	3146(2)	4461(1)	35(1)
C(4)	2087(2)	3953(2)	4934(1)	42(1)
C(5)	3207(3)	4789(2)	4850(1)	48(1)
C(6)	3786(2)	4826(3)	4304(1)	52(1)
C(7)	3228(2)	4009(2)	3839(1)	45(1)
C(8)	4007(2)	1235(2)	3049(1)	31(1)
C(9)	5127(2)	1457(2)	3068(1)	33(1)
C(10)	5691(3)	1552(3)	2500	35(1)
N(1)	3445(2)	1114(2)	2500	28(1)
O(1)	0	0	2500	24(1)
O(2)	2024(1)	1760(1)	3201(1)	36(1)
O(3)	562(1)	2113(1)	3202(1)	35(1)
F(1)	451(1)	2330(1)	4559(1)	52(1)
F(2)	1537(2)	3911(2)	5472(1)	63(1)
F(3)	3748(2)	5587(2)	5307(1)	67(1)
F(4)	4881(2)	5656(2)	4225(1)	89(1)
F(5)	3800(1)	4072(2)	3308(1)	76(1)
Cl(1)	3333	6667	3190(4)	385(5)
Fe(1)	1610(1)	545(1)	2500	29(1)
C(11)	2430(30)	5640(30)	2500	192(17)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for c57h15f30fe3n3o13ch2cl2.

C(1)-O(3)	1.243(2)	C(11)-Cl(1)#1	1.95(2)
C(1)-O(2)	1.249(2)	C(11)-H(11A)	0.9900
C(1)-C(2)	1.511(3)	C(11)-H(11B)	0.9900
C(2)-C(7)	1.383(3)	O(3)-C(1)-O(2)	128.2(2)
C(2)-C(3)	1.392(3)	O(3)-C(1)-C(2)	116.01(18)
C(3)-F(1)	1.333(3)	O(2)-C(1)-C(2)	115.82(18)
C(3)-C(4)	1.381(3)	C(7)-C(2)-C(3)	116.8(2)
C(4)-F(2)	1.335(3)	C(7)-C(2)-C(1)	121.4(2)
C(4)-C(5)	1.368(4)	C(3)-C(2)-C(1)	121.85(19)
C(5)-F(3)	1.348(3)	F(1)-C(3)-C(4)	118.2(2)
C(5)-C(6)	1.372(4)	F(1)-C(3)-C(2)	120.1(2)
C(6)-F(4)	1.342(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(2)
C(6)-C(7)	1.378(3)	F(2)-C(4)-C(5)	120.1(2)
C(7)-F(5)	1.332(3)	F(2)-C(4)-C(3)	120.4(2)
C(8)-N(1)	1.341(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.5(2)
C(8)-C(9)	1.383(3)	F(3)-C(5)-C(4)	119.9(3)
C(8)-H(8)	0.9500	F(3)-C(5)-C(6)	119.5(3)
C(9)-C(10)	1.383(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(2)
C(9)-H(9)	0.9500	F(4)-C(6)-C(5)	120.1(2)
C(10)-C(9)#1	1.383(3)	F(4)-C(6)-C(7)	120.7(2)
C(10)-H(10)	0.9500	C(5)-C(6)-C(7)	119.2(2)
N(1)-C(8)#1	1.341(3)	F(5)-C(7)-C(6)	118.3(2)
N(1)-Fe(1)	2.190(2)	F(5)-C(7)-C(2)	119.5(2)
O(1)-Fe(1)#2	1.9088(5)	C(6)-C(7)-C(2)	122.2(2)
O(1)-Fe(1)#3	1.9088(5)	N(1)-C(8)-C(9)	122.6(2)
O(1)-Fe(1)	1.9088(5)	N(1)-C(8)-H(8)	118.7
O(2)-Fe(1)	2.0569(15)	C(9)-C(8)-H(8)	118.7
O(3)-Fe(1)#2	2.0678(15)	C(10)-C(9)-C(8)	119.0(2)
Cl(1)-C(11)#4	1.95(2)	C(10)-C(9)-H(9)	120.5
Cl(1)-C(11)	1.95(2)	C(8)-C(9)-H(9)	120.5
Cl(1)-C(11)#5	1.95(2)	C(9)#1-C(10)-C(9)	118.8(3)
Fe(1)-O(2)#1	2.0569(15)	C(9)#1-C(10)-H(10)	120.6
Fe(1)-O(3)#6	2.0678(15)	C(9)-C(10)-H(10)	120.6
Fe(1)-O(3)#3	2.0678(15)	C(8)-N(1)-C(8)#1	118.2(3)

C(8)-N(1)-Fe(1)	120.75(13)	O(1)-Fe(1)-O(3)#3	95.48(4)
C(8)#1-N(1)-Fe(1)	120.75(13)	O(2)-Fe(1)-O(3)#3	87.84(7)
Fe(1)#2-O(1)-Fe(1)#3	120.0	O(2)#1-Fe(1)-O(3)#3	168.22(7)
Fe(1)#2-O(1)-Fe(1)	120.0	O(3)#6-Fe(1)-O(3)#3	90.74(9)
Fe(1)#3-O(1)-Fe(1)	120.0	O(1)-Fe(1)-N(1)	178.17(7)
C(1)-O(2)-Fe(1)	130.41(14)	O(2)-Fe(1)-N(1)	84.97(6)
C(1)-O(3)-Fe(1)#2	131.30(14)	O(2)#1-Fe(1)-N(1)	84.97(6)
C(11)#4-Cl(1)-C(11)	71.1(12)	O(3)#6-Fe(1)-N(1)	83.25(6)
C(11)#4-Cl(1)-C(11)#5	71.1(12)	O(3)#3-Fe(1)-N(1)	83.25(6)
C(11)-Cl(1)-C(11)#5	71.1(11)	Cl(1)-C(11)-Cl(1)#1	95.7(15)
O(1)-Fe(1)-O(2)	96.30(4)	Cl(1)-C(11)-H(11A)	112.6
O(1)-Fe(1)-O(2)#1	96.30(4)	Cl(1)#1-C(11)-H(11A)	112.6
O(2)-Fe(1)-O(2)#1	91.16(10)	Cl(1)-C(11)-H(11B)	112.6
O(1)-Fe(1)-O(3)#6	95.48(4)	Cl(1)#1-C(11)-H(11B)	112.6
O(2)-Fe(1)-O(3)#6	168.22(7)	H(11A)-C(11)-H(11B)	110.1
O(2)#1-Fe(1)-O(3)#6	87.84(7)		

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x, y, -z+1/2$     #2  $-y, x-y, z$     #3  $-x+y, -x, z$     #4  $-x+y, -x+1, z$   
#5  $-y+1, x-y+1, z$     #6  $-x+y, -x, -z+1/2$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for c57h15f30fe3n3o13ch2cl2. The anisotropic

displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	26(1)	29(1)	29(1)	1(1)	1(1)	14(1)
C(2)	28(1)	35(1)	34(1)	-4(1)	-2(1)	18(1)
C(3)	36(1)	36(1)	34(1)	2(1)	3(1)	19(1)
C(4)	60(2)	48(1)	27(1)	-4(1)	1(1)	34(1)
C(5)	52(2)	47(2)	44(2)	-18(1)	-17(1)	25(1)
C(6)	31(1)	54(2)	61(2)	-22(1)	-7(1)	12(1)
C(7)	31(1)	51(2)	46(2)	-15(1)	1(1)	15(1)
C(8)	32(1)	29(1)	31(1)	1(1)	0(1)	14(1)
C(9)	31(1)	33(1)	34(1)	0(1)	-3(1)	15(1)
C(10)	28(2)	30(2)	45(2)	0	0	13(1)
N(1)	29(1)	25(1)	28(1)	0	0	13(1)
O(1)	21(1)	21(1)	29(2)	0	0	10(1)
O(2)	28(1)	39(1)	42(1)	-10(1)	-3(1)	19(1)
O(3)	32(1)	36(1)	43(1)	-9(1)	-11(1)	21(1)
F(1)	46(1)	47(1)	48(1)	-1(1)	17(1)	12(1)
F(2)	92(1)	64(1)	33(1)	-3(1)	14(1)	38(1)
F(3)	78(1)	66(1)	54(1)	-33(1)	-27(1)	33(1)
F(4)	36(1)	83(1)	110(2)	-54(1)	-3(1)	2(1)
F(5)	37(1)	74(1)	79(1)	-37(1)	21(1)	0(1)
Cl(1)	477(8)	477(8)	201(6)	0	0	239(4)
Fe(1)	30(1)	27(1)	29(1)	0	0	15(1)
C(11)	230(40)	160(30)	95(19)	0	0	30(30)



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for c57h15f30fe3n3o13ch2cl2.

	x	y	z	U(eq)
H(8)	3621	1166	3440	37
H(9)	5503	1543	3464	40
H(10)	6453	1680	2500	42
H(11A)	1625	5468	2500	230
H(11B)	2454	4913	2500	230

付録 1-3 : orthorhombic 錯体データ (300K)

Table 1. Crystal data and structure refinement for test0.

Identification code	test0	
Empirical formula	$C_{58}H_{17}Cl_2F_{30}Fe_3N_3O_{13}$	
Formula weight	1772.20	
Temperature	300(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 12.7004(13) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 21.573(2) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 23.906(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6549.9(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.797 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.887 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3488	
Crystal size	0.35 x 0.24 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.70 to 21.79°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	24448	
Independent reflections	4028 [R(int) = 0.0266]	
Completeness to theta = 21.79°	99.7 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.8784 and 0.7465	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4028 / 2 / 542	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0770	
R indices (all data)	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0821	
Largest diff. peak and hole	0.392 and -0.389 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for test0.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	10973(1)	2500	4754(1)	34(1)
Fe(2)	8483(1)	2500	5188(1)	33(1)
Fe(3)	8972(1)	2500	3837(1)	34(1)
O(1)	9413(2)	2500	4587(1)	32(1)
O(2)	10868(2)	1812(1)	5387(1)	53(1)
O(3)	9178(2)	1824(1)	5644(1)	48(1)
O(4)	7493(2)	1838(1)	4863(1)	44(1)
O(5)	7815(2)	1835(1)	3941(1)	43(1)
O(6)	9934(2)	1802(1)	3579(1)	44(1)
O(7)	11296(2)	1794(1)	4169(1)	47(1)
N(1)	12677(3)	2500	4908(1)	39(1)
N(2)	7332(3)	2500	5884(1)	40(1)
N(3)	8478(3)	2500	2952(2)	40(1)
F(1)	10931(3)	446(1)	5431(1)	113(1)
F(2)	11308(3)	-435(1)	6205(1)	120(1)
F(3)	10920(2)	-203(1)	7294(1)	90(1)
F(4)	10100(2)	900(1)	7606(1)	104(1)
F(5)	9709(2)	1782(1)	6834(1)	90(1)
F(6)	7618(2)	514(1)	4957(1)	75(1)
F(7)	6351(2)	-472(1)	4838(1)	115(1)
F(8)	4698(2)	-416(1)	4133(2)	134(1)
F(9)	4302(2)	638(2)	3553(1)	126(1)
F(10)	5585(2)	1631(1)	3668(1)	85(1)
F(11)	10809(2)	1384(1)	2580(1)	73(1)
F(12)	11597(2)	368(1)	2096(1)	93(1)
F(13)	12357(2)	-569(1)	2727(1)	81(1)
F(14)	12373(2)	-471(1)	3851(1)	86(1)
F(15)	11634(2)	551(1)	4350(1)	78(1)
C(1)	10111(3)	1636(1)	5670(1)	39(1)
C(2)	10316(2)	1144(1)	6107(1)	42(1)
C(3)	10738(3)	573(2)	5967(2)	60(1)

C(4)	10935(3)	121(2)	6358(2)	68(1)
C(5)	10734(3)	237(2)	6908(2)	60(1)
C(6)	10316(3)	793(2)	7066(2)	62(1)
C(7)	10108(3)	1241(2)	6666(1)	52(1)
C(8)	7381(2)	1640(1)	4376(1)	35(1)
C(9)	6638(2)	1101(1)	4311(1)	37(1)
C(10)	6808(3)	559(2)	4607(1)	49(1)
C(11)	6167(3)	54(2)	4547(2)	71(1)
C(12)	5347(4)	77(2)	4195(2)	79(1)
C(13)	5132(3)	603(2)	3899(2)	74(1)
C(14)	5791(3)	1114(2)	3955(1)	54(1)
C(15)	10776(2)	1590(1)	3772(1)	36(1)
C(16)	11198(2)	1012(1)	3485(1)	36(1)
C(17)	11190(2)	940(2)	2912(1)	46(1)
C(18)	11599(3)	419(2)	2655(1)	55(1)
C(19)	11993(3)	-51(2)	2973(2)	54(1)
C(20)	11997(3)	-3(1)	3541(2)	51(1)
C(21)	11615(3)	528(2)	3790(1)	46(1)
C(22)	13215(3)	1971(2)	4955(2)	52(1)
C(23)	14286(3)	1955(2)	5034(2)	62(1)
C(24)	14830(4)	2500	5076(2)	64(2)
C(25)	6975(3)	1970(2)	6100(2)	59(1)
C(26)	6261(4)	1956(2)	6532(2)	88(1)
C(27)	5895(6)	2500	6750(3)	99(2)
C(28)	8431(4)	1970(2)	2666(2)	56(2)
C(29)	8303(4)	1952(3)	2089(2)	74(2)
C(30)	8230(8)	2500	1803(4)	71(3)
C(28B)	7404(12)	2500	2822(6)	43(4)
C(28C)	9151(11)	2500	2551(6)	40(4)
C(29B)	7086(12)	2500	2276(7)	55(5)
C(29C)	8853(16)	2500	1998(8)	59(5)
C(30B)	7805(14)	2500	1849(5)	71(3)
Cl(1)	2899(3)	1816(3)	6756(2)	396(3)
C(31)	2890(30)	2500	6385(7)	198(18)
C(31B)	2250(30)	2500	6630(20)	160(20)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for test0.

Fe(1)-O(1)	2.022(3)	F(3)-C(5)	1.345(4)
Fe(1)-O(7)	2.108(2)	F(4)-C(6)	1.339(4)
Fe(1)-O(7)#1	2.108(2)	F(5)-C(7)	1.335(4)
Fe(1)-O(2)#1	2.122(2)	F(6)-C(10)	1.329(4)
Fe(1)-O(2)	2.122(2)	F(7)-C(11)	1.350(5)
Fe(1)-N(1)	2.196(3)	F(8)-C(12)	1.355(4)
Fe(2)-O(1)	1.861(3)	F(9)-C(13)	1.342(5)
Fe(2)-O(3)#1	2.024(2)	F(10)-C(14)	1.335(4)
Fe(2)-O(3)	2.024(2)	F(11)-C(17)	1.334(4)
Fe(2)-O(4)	2.056(2)	F(12)-C(18)	1.341(4)
Fe(2)-O(4)#1	2.056(2)	F(13)-C(19)	1.345(4)
Fe(2)-N(2)	2.214(3)	F(14)-C(20)	1.340(4)
Fe(3)-O(1)	1.878(3)	F(15)-C(21)	1.338(4)
Fe(3)-O(6)#1	2.035(2)	C(1)-C(2)	1.512(4)
Fe(3)-O(6)	2.035(2)	C(2)-C(7)	1.377(5)
Fe(3)-O(5)	2.068(2)	C(2)-C(3)	1.385(5)
Fe(3)-O(5)#1	2.068(2)	C(3)-C(4)	1.375(5)
Fe(3)-N(3)	2.207(4)	C(4)-C(5)	1.362(6)
O(2)-C(1)	1.236(4)	C(5)-C(6)	1.364(5)
O(3)-C(1)	1.254(3)	C(6)-C(7)	1.386(5)
O(4)-C(8)	1.248(4)	C(8)-C(9)	1.507(4)
O(5)-C(8)	1.249(4)	C(9)-C(14)	1.372(4)
O(6)-C(15)	1.252(3)	C(9)-C(10)	1.383(4)
O(7)-C(15)	1.236(3)	C(10)-C(11)	1.367(5)
N(1)-C(22)#1	1.334(4)	C(11)-C(12)	1.340(6)
N(1)-C(22)	1.334(4)	C(12)-C(13)	1.364(6)
N(2)-C(25)#1	1.333(4)	C(13)-C(14)	1.391(5)
N(2)-C(25)	1.333(4)	C(15)-C(16)	1.522(4)
N(3)-C(28C)	1.285(14)	C(16)-C(21)	1.380(4)
N(3)-C(28)	1.333(5)	C(16)-C(17)	1.380(4)
N(3)-C(28)#1	1.333(5)	C(17)-C(18)	1.381(5)
N(3)-C(28B)	1.398(15)	C(18)-C(19)	1.362(5)
F(1)-C(3)	1.332(4)	C(19)-C(20)	1.362(5)
F(2)-C(4)	1.339(4)	C(20)-C(21)	1.379(4)

C(22)-C(23)	1.374(5)	O(1)-Fe(1)-O(7)	93.41(8)
C(22)-H(22)	0.9300	O(1)-Fe(1)-O(7)#1	93.41(8)
C(23)-C(24)	1.367(4)	O(7)-Fe(1)-O(7)#1	92.52(12)
C(23)-H(23)	0.9300	O(1)-Fe(1)-O(2)#1	94.57(8)
C(24)-C(23)#1	1.367(4)	O(7)-Fe(1)-O(2)#1	171.81(9)
C(24)-H(24)	0.9300	O(7)#1-Fe(1)-O(2)#1	88.85(9)
C(25)-C(26)	1.375(5)	O(1)-Fe(1)-O(2)	94.57(8)
C(25)-H(25)	0.9300	O(7)-Fe(1)-O(2)	88.85(9)
C(26)-C(27)	1.365(5)	O(7)#1-Fe(1)-O(2)	171.81(9)
C(26)-H(26)	0.9300	O(2)#1-Fe(1)-O(2)	88.67(13)
C(27)-C(26)#1	1.365(5)	O(1)-Fe(1)-N(1)	178.22(12)
C(27)-H(27)	0.9300	O(7)-Fe(1)-N(1)	85.37(9)
C(28)-C(29)	1.390(7)	O(7)#1-Fe(1)-N(1)	85.37(9)
C(28)-H(28)	0.9300	O(2)#1-Fe(1)-N(1)	86.70(9)
C(29)-C(30)	1.369(8)	O(2)-Fe(1)-N(1)	86.70(9)
C(29)-H(29)	0.9300	O(1)-Fe(2)-O(3)#1	98.01(8)
C(30)-C(29)#1	1.369(8)	O(1)-Fe(2)-O(3)	98.01(8)
C(30)-H(30)	0.9300	O(3)#1-Fe(2)-O(3)	92.26(13)
C(28B)-C(29B)	1.37(2)	O(1)-Fe(2)-O(4)	95.51(8)
C(28B)-H(28B)	0.9300	O(3)#1-Fe(2)-O(4)	166.26(9)
C(28C)-C(29C)	1.37(2)	O(3)-Fe(2)-O(4)	88.24(9)
C(28C)-H(28C)	0.9300	O(1)-Fe(2)-O(4)#1	95.51(8)
C(29B)-C(30B)	1.369(18)	O(3)#1-Fe(2)-O(4)#1	88.24(9)
C(29B)-H(29B)	0.9300	O(3)-Fe(2)-O(4)#1	166.26(9)
C(29C)-C(30B)	1.378(18)	O(4)-Fe(2)-O(4)#1	88.05(12)
C(29C)-H(29C)	0.9300	O(1)-Fe(2)-N(2)	178.08(12)
C(30B)-H(30B)	0.9300	O(3)#1-Fe(2)-N(2)	83.31(9)
Cl(1)-C(31B)	1.717(12)	O(3)-Fe(2)-N(2)	83.31(9)
Cl(1)-C(31)	1.722(9)	O(4)-Fe(2)-N(2)	83.12(9)
C(31)-Cl(1)#1	1.722(9)	O(4)#1-Fe(2)-N(2)	83.12(9)
C(31)-H(31A)	0.9700	O(1)-Fe(3)-O(6)#1	96.31(8)
C(31)-H(31B)	0.9700	O(1)-Fe(3)-O(6)	96.31(8)
C(31B)-Cl(1)#1	1.717(12)	O(6)#1-Fe(3)-O(6)	95.41(12)
C(31B)-H(31C)	0.9700	O(1)-Fe(3)-O(5)	95.56(8)
C(31B)-H(31D)	0.9700	O(6)#1-Fe(3)-O(5)	167.50(9)
		O(6)-Fe(3)-O(5)	87.16(8)

O(1)-Fe(3)-O(5)#1	95.56(8)	O(3)-C(1)-C(2)	115.1(3)
O(6)#1-Fe(3)-O(5)#1	87.16(8)	C(7)-C(2)-C(3)	116.4(3)
O(6)-Fe(3)-O(5)#1	167.50(9)	C(7)-C(2)-C(1)	122.0(3)
O(5)-Fe(3)-O(5)#1	87.80(12)	C(3)-C(2)-C(1)	121.6(3)
O(1)-Fe(3)-N(3)	179.14(12)	F(1)-C(3)-C(4)	118.3(3)
O(6)#1-Fe(3)-N(3)	83.11(9)	F(1)-C(3)-C(2)	119.2(3)
O(6)-Fe(3)-N(3)	83.11(9)	C(4)-C(3)-C(2)	122.5(3)
O(5)-Fe(3)-N(3)	85.06(9)	F(2)-C(4)-C(5)	119.7(3)
O(5)#1-Fe(3)-N(3)	85.06(9)	F(2)-C(4)-C(3)	120.9(4)
Fe(2)-O(1)-Fe(3)	123.24(14)	C(5)-C(4)-C(3)	119.4(4)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	117.98(13)	F(3)-C(5)-C(4)	120.0(4)
Fe(3)-O(1)-Fe(1)	118.78(13)	F(3)-C(5)-C(6)	119.8(4)
C(1)-O(2)-Fe(1)	130.87(19)	C(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)
C(1)-O(3)-Fe(2)	132.2(2)	F(4)-C(6)-C(5)	120.0(3)
C(8)-O(4)-Fe(2)	131.24(19)	F(4)-C(6)-C(7)	120.4(4)
C(8)-O(5)-Fe(3)	130.33(19)	C(5)-C(6)-C(7)	119.7(3)
C(15)-O(6)-Fe(3)	132.20(19)	F(5)-C(7)-C(2)	119.8(3)
C(15)-O(7)-Fe(1)	131.43(19)	F(5)-C(7)-C(6)	118.3(3)
C(22)#1-N(1)-C(22)	117.6(4)	C(2)-C(7)-C(6)	121.9(3)
C(22)#1-N(1)-Fe(1)	121.22(19)	O(4)-C(8)-O(5)	127.7(3)
C(22)-N(1)-Fe(1)	121.22(19)	O(4)-C(8)-C(9)	115.5(3)
C(25)#1-N(2)-C(25)	118.0(4)	O(5)-C(8)-C(9)	116.8(3)
C(25)#1-N(2)-Fe(2)	121.0(2)	C(14)-C(9)-C(10)	117.2(3)
C(25)-N(2)-Fe(2)	121.0(2)	C(14)-C(9)-C(8)	122.5(3)
C(28C)-N(3)-C(28)	69.3(4)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(3)
C(28C)-N(3)-C(28)#1	69.3(4)	F(6)-C(10)-C(11)	118.0(3)
C(28)-N(3)-C(28)#1	118.0(5)	F(6)-C(10)-C(9)	120.2(3)
C(28C)-N(3)-C(28B)	118.9(9)	C(11)-C(10)-C(9)	121.8(3)
C(28)-N(3)-C(28B)	80.9(4)	C(12)-C(11)-F(7)	119.3(4)
C(28)#1-N(3)-C(28B)	80.9(4)	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(4)
C(28C)-N(3)-Fe(3)	121.8(6)	F(7)-C(11)-C(10)	120.8(4)
C(28)-N(3)-Fe(3)	120.3(3)	C(11)-C(12)-F(8)	120.9(4)
C(28)#1-N(3)-Fe(3)	120.3(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.8(4)
C(28B)-N(3)-Fe(3)	119.3(6)	F(8)-C(12)-C(13)	118.3(4)
O(2)-C(1)-O(3)	127.5(3)	F(9)-C(13)-C(12)	121.5(4)
O(2)-C(1)-C(2)	117.5(3)	F(9)-C(13)-C(14)	119.2(4)

C(12)-C(13)-C(14)	119.3(4)	C(26)-C(25)-H(25)	118.8
F(10)-C(14)-C(9)	119.4(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.5(4)
F(10)-C(14)-C(13)	119.6(3)	C(27)-C(26)-H(26)	120.3
C(9)-C(14)-C(13)	121.0(3)	C(25)-C(26)-H(26)	120.3
O(7)-C(15)-O(6)	127.6(3)	C(26)#1-C(27)-C(26)	118.5(6)
O(7)-C(15)-C(16)	116.7(3)	C(26)#1-C(27)-H(27)	120.7
O(6)-C(15)-C(16)	115.7(3)	C(26)-C(27)-H(27)	120.7
C(21)-C(16)-C(17)	116.3(3)	N(3)-C(28)-C(29)	122.6(5)
C(21)-C(16)-C(15)	121.2(3)	N(3)-C(28)-H(28)	118.7
C(17)-C(16)-C(15)	122.6(3)	C(29)-C(28)-H(28)	118.7
F(11)-C(17)-C(16)	120.8(3)	C(30)-C(29)-C(28)	118.7(6)
F(11)-C(17)-C(18)	117.1(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.7
C(16)-C(17)-C(18)	122.0(3)	C(28)-C(29)-H(29)	120.7
F(12)-C(18)-C(19)	119.7(3)	C(29)#1-C(30)-C(29)	119.4(8)
F(12)-C(18)-C(17)	120.6(3)	C(29)#1-C(30)-H(30)	120.3
C(19)-C(18)-C(17)	119.7(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.3
F(13)-C(19)-C(20)	119.9(3)	C(29B)-C(28B)-N(3)	120.0(13)
F(13)-C(19)-C(18)	120.0(3)	C(29B)-C(28B)-H(28B)	120.0
C(20)-C(19)-C(18)	120.1(3)	N(3)-C(28B)-H(28B)	120.0
F(14)-C(20)-C(19)	119.6(3)	N(3)-C(28C)-C(29C)	122.3(13)
F(14)-C(20)-C(21)	120.9(3)	N(3)-C(28C)-H(28C)	118.8
C(19)-C(20)-C(21)	119.5(3)	C(29C)-C(28C)-H(28C)	118.8
F(15)-C(21)-C(20)	117.2(3)	C(28B)-C(29B)-C(30B)	121.0(14)
F(15)-C(21)-C(16)	120.4(3)	C(28B)-C(29B)-H(29B)	119.5
C(20)-C(21)-C(16)	122.4(3)	C(30B)-C(29B)-H(29B)	119.5
N(1)-C(22)-C(23)	122.6(3)	C(28C)-C(29C)-C(30B)	121.0(15)
N(1)-C(22)-H(22)	118.7	C(28C)-C(29C)-H(29C)	119.5
C(23)-C(22)-H(22)	118.7	C(30B)-C(29C)-H(29C)	119.5
C(24)-C(23)-C(22)	119.3(3)	C(29B)-C(30B)-C(29C)	116.8(13)
C(24)-C(23)-H(23)	120.4	C(29B)-C(30B)-H(30B)	121.6
C(22)-C(23)-H(23)	120.4	C(29C)-C(30B)-H(30B)	121.6
C(23)-C(24)-C(23)#1	118.6(4)	C(31B)-Cl(1)-C(31)	34.1(14)
C(23)-C(24)-H(24)	120.7	Cl(1)#1-C(31)-Cl(1)	118.0(10)
C(23)#1-C(24)-H(24)	120.7	Cl(1)#1-C(31)-H(31A)	107.8
N(2)-C(25)-C(26)	122.3(4)	Cl(1)-C(31)-H(31A)	107.8
N(2)-C(25)-H(25)	118.8	Cl(1)#1-C(31)-H(31B)	107.8



Cl(1)-C(31)-H(31B)	107.8	Cl(1)-C(31B)-H(31C)	107.7
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.1	Cl(1)#1-C(31B)-H(31D)	107.7
Cl(1)#1-C(31B)-Cl(1)	118.5(13)	Cl(1)-C(31B)-H(31D)	107.7
Cl(1)#1-C(31B)-H(31C)	107.7	H(31C)-C(31B)-H(31D)	107.1

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x, -y+1/2, z$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for test0. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Fe(1)	34(1)	32(1)	36(1)	0	1(1)	0
Fe(2)	33(1)	31(1)	34(1)	0	-1(1)	0
Fe(3)	34(1)	32(1)	35(1)	0	1(1)	0
O(1)	29(1)	35(2)	33(2)	0	-2(1)	0
O(2)	39(1)	58(2)	62(2)	25(1)	4(1)	2(1)
O(3)	41(1)	53(1)	50(1)	17(1)	4(1)	11(1)
O(4)	47(1)	44(1)	41(1)	-8(1)	4(1)	-13(1)
O(5)	46(1)	45(1)	39(1)	2(1)	0(1)	-11(1)
O(6)	43(1)	47(1)	43(1)	-7(1)	-7(1)	12(1)
O(7)	44(1)	45(1)	52(1)	-14(1)	-8(1)	7(1)
N(1)	37(2)	36(2)	43(2)	0	-1(2)	0
N(2)	39(2)	41(2)	39(2)	0	2(2)	0
N(3)	38(2)	43(2)	40(2)	0	-5(2)	0
F(1)	187(3)	73(2)	81(2)	19(1)	61(2)	57(2)
F(2)	153(3)	72(2)	136(2)	45(2)	56(2)	61(2)
F(3)	76(2)	95(2)	101(2)	63(2)	-21(1)	-9(1)
F(4)	159(3)	108(2)	45(1)	11(1)	-14(2)	-22(2)
F(5)	154(2)	61(1)	57(1)	-7(1)	5(1)	13(2)
F(6)	76(2)	59(1)	90(2)	23(1)	-20(1)	1(1)
F(7)	131(2)	49(1)	165(3)	29(2)	9(2)	-22(2)
F(8)	128(2)	102(2)	172(3)	-24(2)	4(2)	-79(2)
F(9)	85(2)	165(3)	128(2)	-3(2)	-47(2)	-54(2)
F(10)	69(1)	99(2)	86(2)	27(1)	-32(1)	-7(1)
F(11)	98(2)	78(1)	43(1)	5(1)	-2(1)	31(1)
F(12)	121(2)	109(2)	49(1)	-27(1)	3(1)	33(2)
F(13)	83(2)	61(1)	99(2)	-35(1)	11(1)	18(1)
F(14)	113(2)	53(1)	91(2)	4(1)	-3(1)	36(1)
F(15)	126(2)	63(1)	47(1)	3(1)	-5(1)	35(1)
C(1)	43(2)	33(2)	41(2)	1(1)	-3(2)	3(2)
C(2)	35(2)	45(2)	47(2)	9(2)	0(1)	2(2)
C(3)	66(2)	58(2)	57(2)	17(2)	18(2)	16(2)

C(4)	61(2)	51(2)	92(3)	28(2)	18(2)	19(2)
C(5)	43(2)	67(3)	70(3)	35(2)	-11(2)	-3(2)
C(6)	68(3)	76(3)	43(2)	13(2)	-13(2)	-18(2)
C(7)	60(2)	46(2)	50(2)	5(2)	-8(2)	-2(2)
C(8)	31(2)	32(2)	42(2)	-1(2)	-3(2)	2(1)
C(9)	37(2)	38(2)	36(2)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(10)	51(2)	41(2)	55(2)	-2(2)	5(2)	-8(2)
C(11)	83(3)	46(2)	83(3)	5(2)	11(2)	-14(2)
C(12)	84(3)	60(3)	92(3)	-11(2)	12(3)	-35(3)
C(13)	48(2)	105(4)	68(3)	-18(3)	-12(2)	-29(2)
C(14)	47(2)	65(2)	50(2)	0(2)	-6(2)	-6(2)
C(15)	38(2)	34(2)	36(2)	-1(1)	4(2)	-3(2)
C(16)	33(2)	36(2)	40(2)	-5(1)	0(1)	1(1)
C(17)	45(2)	49(2)	45(2)	-2(2)	-3(2)	6(2)
C(18)	58(2)	65(2)	41(2)	-18(2)	5(2)	6(2)
C(19)	46(2)	44(2)	72(3)	-23(2)	7(2)	5(2)
C(20)	51(2)	36(2)	67(3)	-4(2)	-3(2)	10(2)
C(21)	51(2)	47(2)	41(2)	-4(2)	0(2)	6(2)
C(22)	46(2)	39(2)	69(2)	1(2)	-3(2)	0(2)
C(23)	43(2)	53(2)	89(3)	-2(2)	-8(2)	11(2)
C(24)	33(3)	71(4)	88(4)	0	-6(3)	0
C(25)	61(2)	52(2)	64(2)	14(2)	18(2)	4(2)
C(26)	91(3)	90(3)	83(3)	29(3)	39(3)	0(3)
C(27)	93(5)	123(6)	80(5)	0	48(4)	0
C(28)	53(3)	65(3)	50(3)	-11(3)	-9(2)	-7(3)
C(29)	63(4)	97(5)	62(4)	-29(4)	-12(3)	-8(4)
C(30)	62(9)	114(7)	38(4)	0	-7(5)	0
C(28B)	46(10)	53(10)	30(8)	0	-14(7)	0
C(28C)	30(8)	61(10)	29(9)	0	-2(7)	0
C(29B)	41(9)	48(10)	77(13)	0	-16(9)	0
C(29C)	63(13)	77(15)	37(12)	0	-1(10)	0
C(30B)	62(9)	114(7)	38(4)	0	-7(5)	0
Cl(1)	229(4)	559(8)	400(6)	263(5)	-130(4)	-156(5)
C(31)	98(18)	460(60)	36(9)	0	3(9)	0
C(31B)	110(20)	130(18)	250(40)	0	-100(30)	0

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for test0.

	x	y	z	U(eq)
H(22)	12849	1598	4934	62
H(23)	14638	1578	5058	74
H(24)	15555	2500	5132	77
H(25)	7219	1597	5954	71
H(26)	6029	1579	6675	106
H(27)	5406	2500	7040	118
H(28)	8486	1598	2860	67
H(29)	8267	1575	1901	89
H(30)	8132	2500	1417	86
H(28B)	6907	2500	3108	52
H(28C)	9865	2500	2637	48
H(29B)	6371	2500	2193	66
H(29C)	9367	2500	1720	71
H(30B)	7596	2500	1476	86
H(31A)	3499	2500	6140	237
H(31B)	2270	2500	6148	237
H(31C)	2026	2500	6245	195
H(31D)	1615	2500	6860	195

付録 1-4 : orthorhombic 錯体データ (123K)

Table 1. Crystal data and structure refinement for test\_pnma.

Identification code	test_pnma	
Empirical formula	$C_{58}H_{17}Cl_2F_{30}Fe_3N_3O_{13}$	
Formula weight	1772.20	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 12.5112(11) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 21.4898(19) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 23.678(2) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6366.1(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.849 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.913 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3488	
Crystal size	0.35 x 0.24 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.72 to 27.30°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 27, -30 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	38972	
Independent reflections	7362 [R(int) = 0.0371]	
Completeness to theta = 27.30°	99.9 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.8752 and 0.7406	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7362 / 0 / 538	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0919	
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0997	
Largest diff. peak and hole	1.283 and -1.168 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for test\_pnma.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	10986(1)	7500	4762(1)	14(1)
Fe(2)	8472(1)	7500	5206(1)	13(1)
Fe(3)	8949(1)	7500	3841(1)	14(1)
N(1)	12702(2)	7500	4915(1)	17(1)
N(2)	7306(2)	7500	5905(1)	18(1)
N(3)	8449(2)	7500	2950(1)	18(1)
O(1)	9391(2)	7500	4591(1)	15(1)
O(2)	10889(1)	8195(1)	5406(1)	25(1)
O(3)	9163(1)	8180(1)	5665(1)	22(1)
O(4)	7461(1)	8163(1)	4881(1)	19(1)
O(5)	7770(1)	8162(1)	3944(1)	19(1)
O(6)	9906(1)	8198(1)	3574(1)	20(1)
O(7)	11305(1)	8214(1)	4169(1)	21(1)
F(1)	10981(2)	9557(1)	5430(1)	51(1)
F(2)	11356(2)	10457(1)	6200(1)	52(1)
F(3)	10927(1)	10249(1)	7305(1)	37(1)
F(4)	10057(2)	9153(1)	7637(1)	43(1)
F(5)	9668(2)	8249(1)	6869(1)	39(1)
F(6)	7630(1)	9479(1)	4986(1)	29(1)
F(7)	6378(2)	10492(1)	4870(1)	44(1)
F(8)	4695(2)	10464(1)	4152(1)	53(1)
F(9)	4252(1)	9414(1)	3554(1)	50(1)
F(10)	5513(1)	8399(1)	3665(1)	34(1)
F(11)	10799(1)	8606(1)	2559(1)	33(1)
F(12)	11616(1)	9621(1)	2060(1)	39(1)
F(13)	12393(1)	10571(1)	2696(1)	32(1)
F(14)	12398(1)	10485(1)	3833(1)	38(1)
F(15)	11625(1)	9465(1)	4346(1)	35(1)
C(1)	10114(2)	8371(1)	5690(1)	17(1)
C(2)	10316(2)	8875(1)	6125(1)	19(1)
C(3)	10757(2)	9443(1)	5971(1)	28(1)

C(4)	10961(2)	9905(1)	6362(1)	31(1)
C(5)	10732(2)	9801(1)	6924(1)	26(1)
C(6)	10292(2)	9244(1)	7089(1)	26(1)
C(7)	10084(2)	8789(1)	6691(1)	23(1)
C(8)	7349(2)	8361(1)	4387(1)	16(1)
C(9)	6612(2)	8914(1)	4325(1)	16(1)
C(10)	6800(2)	9452(1)	4632(1)	21(1)
C(11)	6169(2)	9975(1)	4572(1)	29(1)
C(12)	5317(2)	9960(1)	4207(1)	33(1)
C(13)	5094(2)	9428(1)	3905(1)	32(1)
C(14)	5745(2)	8910(1)	3960(1)	23(1)
C(15)	10769(2)	8417(1)	3768(1)	16(1)
C(16)	11188(2)	8993(1)	3474(1)	17(1)
C(17)	11186(2)	9057(1)	2888(1)	20(1)
C(18)	11610(2)	9577(1)	2627(1)	24(1)
C(19)	12015(2)	10057(1)	2943(1)	23(1)
C(20)	12012(2)	10013(1)	3525(1)	23(1)
C(21)	11616(2)	9484(1)	3782(1)	21(1)
C(22)	13244(2)	8037(1)	4963(1)	21(1)
C(23)	14340(2)	8054(1)	5049(1)	25(1)
C(24)	14895(3)	7500	5091(2)	26(1)
C(25)	6935(2)	8034(1)	6122(1)	27(1)
C(26)	6189(2)	8054(2)	6553(1)	40(1)
C(27)	5808(4)	7500	6770(2)	46(1)
C(28)	8397(2)	8036(2)	2658(1)	24(1)
C(29)	8286(3)	8054(2)	2074(1)	31(1)
C(30)	8225(5)	7500	1782(3)	32(1)
C(28B)	7364(9)	7500	2799(5)	19(2)
C(29B)	7038(11)	7500	2250(5)	26(3)
C(28C)	9145(9)	7500	2548(5)	18(2)
C(29C)	8879(12)	7500	1976(5)	23(3)
C(30B)	7797(14)	7500	1825(9)	32(1)
Cl(1)	2854(2)	6794(2)	6769(1)	273(2)
C(31)	2807(6)	7500	6387(3)	66(2)
C(31B)	2273(14)	7500	6893(6)	66(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for test\_pnma.

---

Fe(1)-O(1)	2.036(2)	F(3)-C(5)	1.343(3)
Fe(1)-O(7)#1	2.1189(16)	F(4)-C(6)	1.345(3)
Fe(1)-O(7)	2.1189(16)	F(5)-C(7)	1.339(3)
Fe(1)-O(2)	2.1364(16)	F(6)-C(10)	1.336(3)
Fe(1)-O(2)#1	2.1364(16)	F(7)-C(11)	1.344(3)
Fe(1)-N(1)	2.178(3)	F(8)-C(12)	1.340(3)
Fe(2)-O(1)	1.856(2)	F(9)-C(13)	1.342(3)
Fe(2)-O(3)	2.0138(16)	F(10)-C(14)	1.334(3)
Fe(2)-O(3)#1	2.0138(16)	F(11)-C(17)	1.335(3)
Fe(2)-O(4)#1	2.0551(15)	F(12)-C(18)	1.347(3)
Fe(2)-O(4)	2.0551(15)	F(13)-C(19)	1.337(3)
Fe(2)-N(2)	2.206(3)	F(14)-C(20)	1.339(3)
Fe(3)-O(1)	1.861(2)	F(15)-C(21)	1.335(3)
Fe(3)-O(6)	2.0199(15)	C(1)-C(2)	1.517(3)
Fe(3)-O(6)#1	2.0199(15)	C(2)-C(7)	1.382(3)
Fe(3)-O(5)#1	2.0627(15)	C(2)-C(3)	1.388(3)
Fe(3)-O(5)	2.0627(15)	C(3)-C(4)	1.382(3)
Fe(3)-N(3)	2.200(3)	C(4)-C(5)	1.378(4)
N(1)-C(22)	1.342(3)	C(5)-C(6)	1.374(4)
N(1)-C(22)#1	1.342(3)	C(6)-C(7)	1.383(3)
N(2)-C(25)	1.341(3)	C(8)-C(9)	1.511(3)
N(2)-C(25)#1	1.341(3)	C(9)-C(10)	1.385(3)
N(3)-C(28C)	1.290(12)	C(9)-C(14)	1.387(3)
N(3)-C(28)#1	1.346(3)	C(10)-C(11)	1.381(3)
N(3)-C(28)	1.346(3)	C(11)-C(12)	1.372(4)
N(3)-C(28B)	1.404(12)	C(12)-C(13)	1.376(4)
O(2)-C(1)	1.240(3)	C(13)-C(14)	1.385(3)
O(3)-C(1)	1.261(3)	C(15)-C(16)	1.514(3)
O(4)-C(8)	1.252(3)	C(16)-C(21)	1.389(3)
O(5)-C(8)	1.251(3)	C(16)-C(17)	1.393(3)
O(6)-C(15)	1.264(3)	C(17)-C(18)	1.382(3)
O(7)-C(15)	1.241(3)	C(18)-C(19)	1.371(3)
F(1)-C(3)	1.334(3)	C(19)-C(20)	1.379(3)
F(2)-C(4)	1.341(3)	C(20)-C(21)	1.383(3)



C(22)-C(23)	1.387(3)	O(1)-Fe(1)-O(7)#1	93.03(6)
C(22)-H(22)	0.9500	O(1)-Fe(1)-O(7)	93.03(6)
C(23)-C(24)	1.382(3)	O(7)#1-Fe(1)-O(7)	92.78(9)
C(23)-H(23)	0.9500	O(1)-Fe(1)-O(2)	94.98(6)
C(24)-C(23)#1	1.382(3)	O(7)#1-Fe(1)-O(2)	171.76(6)
C(24)-H(24)	0.9500	O(7)-Fe(1)-O(2)	88.74(7)
C(25)-C(26)	1.382(4)	O(1)-Fe(1)-O(2)#1	94.98(6)
C(25)-H(25)	0.9500	O(7)#1-Fe(1)-O(2)#1	88.74(7)
C(26)-C(27)	1.381(4)	O(7)-Fe(1)-O(2)#1	171.76(6)
C(26)-H(26)	0.9500	O(2)-Fe(1)-O(2)#1	88.63(10)
C(27)-C(26)#1	1.381(4)	O(1)-Fe(1)-N(1)	178.04(9)
C(27)-H(27)	0.9500	O(7)#1-Fe(1)-N(1)	85.62(6)
C(28)-C(29)	1.389(5)	O(7)-Fe(1)-N(1)	85.62(6)
C(28)-H(28)	0.9500	O(2)-Fe(1)-N(1)	86.42(7)
C(29)-C(30)	1.378(5)	O(2)#1-Fe(1)-N(1)	86.42(6)
C(29)-H(29)	0.9500	O(1)-Fe(2)-O(3)	99.04(6)
C(30)-C(29)#1	1.378(5)	O(1)-Fe(2)-O(3)#1	99.04(6)
C(30)-H(30)	0.9500	O(3)-Fe(2)-O(3)#1	92.95(10)
C(28B)-C(29B)	1.362(17)	O(1)-Fe(2)-O(4)#1	94.99(6)
C(28B)-H(28B)	0.9500	O(3)-Fe(2)-O(4)#1	165.62(7)
C(29B)-C(30B)	1.38(2)	O(3)#1-Fe(2)-O(4)#1	87.91(7)
C(29B)-H(29B)	0.9500	O(1)-Fe(2)-O(4)	94.99(6)
C(28C)-C(29C)	1.395(17)	O(3)-Fe(2)-O(4)	87.91(7)
C(28C)-H(28C)	0.9500	O(3)#1-Fe(2)-O(4)	165.62(7)
C(29C)-C(30B)	1.40(2)	O(4)#1-Fe(2)-O(4)	87.76(9)
C(29C)-H(29C)	0.9500	O(1)-Fe(2)-N(2)	176.84(9)
C(30B)-H(30B)	0.9500	O(3)-Fe(2)-N(2)	83.11(7)
Cl(1)-C(31B)	1.708(8)	O(3)#1-Fe(2)-N(2)	83.11(7)
Cl(1)-C(31)	1.767(4)	O(4)#1-Fe(2)-N(2)	82.74(6)
C(31)-Cl(1)#1	1.767(4)	O(4)-Fe(2)-N(2)	82.74(6)
C(31)-H(31A)	0.9900	O(1)-Fe(3)-O(6)	97.01(6)
C(31)-H(31B)	0.9900	O(1)-Fe(3)-O(6)#1	97.01(6)
C(31B)-Cl(1)#1	1.708(8)	O(6)-Fe(3)-O(6)#1	95.84(9)
C(31B)-H(31C)	0.9900	O(1)-Fe(3)-O(5)#1	95.73(6)
C(31B)-H(31D)	0.9900	O(6)-Fe(3)-O(5)#1	166.47(6)
		O(6)#1-Fe(3)-O(5)#1	87.09(6)

O(1)-Fe(3)-O(5)	95.73(6)	O(3)-C(1)-C(2)	115.00(19)
O(6)-Fe(3)-O(5)	87.09(6)	C(7)-C(2)-C(3)	117.1(2)
O(6)#1-Fe(3)-O(5)	166.47(6)	C(7)-C(2)-C(1)	121.9(2)
O(5)#1-Fe(3)-O(5)	87.13(9)	C(3)-C(2)-C(1)	121.0(2)
O(1)-Fe(3)-N(3)	179.22(9)	F(1)-C(3)-C(4)	118.2(2)
O(6)-Fe(3)-N(3)	82.47(6)	F(1)-C(3)-C(2)	119.9(2)
O(6)#1-Fe(3)-N(3)	82.47(6)	C(4)-C(3)-C(2)	121.9(2)
O(5)#1-Fe(3)-N(3)	84.83(7)	F(2)-C(4)-C(5)	119.7(2)
O(5)-Fe(3)-N(3)	84.83(7)	F(2)-C(4)-C(3)	120.8(2)
C(22)-N(1)-C(22)#1	118.4(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.5(2)
C(22)-N(1)-Fe(1)	120.78(14)	F(3)-C(5)-C(6)	120.4(2)
C(22)#1-N(1)-Fe(1)	120.78(14)	F(3)-C(5)-C(4)	119.7(2)
C(25)-N(2)-C(25)#1	117.7(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.9(2)
C(25)-N(2)-Fe(2)	121.14(14)	F(4)-C(6)-C(5)	119.3(2)
C(25)#1-N(2)-Fe(2)	121.14(14)	F(4)-C(6)-C(7)	120.8(2)
C(28C)-N(3)-C(28)#1	69.7(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119.9(2)
C(28C)-N(3)-C(28)	69.7(3)	F(5)-C(7)-C(2)	120.1(2)
C(28)#1-N(3)-C(28)	117.8(3)	F(5)-C(7)-C(6)	118.2(2)
C(28C)-N(3)-C(28B)	117.7(8)	C(2)-C(7)-C(6)	121.7(2)
C(28)#1-N(3)-C(28B)	79.8(3)	O(5)-C(8)-O(4)	128.4(2)
C(28)-N(3)-C(28B)	79.8(3)	O(5)-C(8)-C(9)	116.36(18)
C(28C)-N(3)-Fe(3)	121.0(6)	O(4)-C(8)-C(9)	115.28(18)
C(28)#1-N(3)-Fe(3)	120.48(17)	C(10)-C(9)-C(14)	117.7(2)
C(28)-N(3)-Fe(3)	120.48(17)	C(10)-C(9)-C(8)	120.04(19)
C(28B)-N(3)-Fe(3)	121.2(5)	C(14)-C(9)-C(8)	122.3(2)
Fe(2)-O(1)-Fe(3)	124.45(11)	F(6)-C(10)-C(11)	118.2(2)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	116.78(10)	F(6)-C(10)-C(9)	119.9(2)
Fe(3)-O(1)-Fe(1)	118.77(10)	C(11)-C(10)-C(9)	121.8(2)
C(1)-O(2)-Fe(1)	130.14(15)	F(7)-C(11)-C(12)	120.1(2)
C(1)-O(3)-Fe(2)	131.87(14)	F(7)-C(11)-C(10)	120.5(2)
C(8)-O(4)-Fe(2)	130.89(14)	C(12)-C(11)-C(10)	119.4(2)
C(8)-O(5)-Fe(3)	129.50(14)	F(8)-C(12)-C(11)	119.6(3)
C(15)-O(6)-Fe(3)	132.02(14)	F(8)-C(12)-C(13)	120.2(2)
C(15)-O(7)-Fe(1)	131.24(14)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(2)
O(2)-C(1)-O(3)	127.8(2)	F(9)-C(13)-C(12)	119.9(2)
O(2)-C(1)-C(2)	117.19(19)	F(9)-C(13)-C(14)	120.1(3)

C(12)-C(13)-C(14)	120.0(2)	C(26)-C(25)-H(25)	118.5
F(10)-C(14)-C(13)	119.0(2)	C(27)-C(26)-C(25)	118.8(3)
F(10)-C(14)-C(9)	120.1(2)	C(27)-C(26)-H(26)	120.6
C(13)-C(14)-C(9)	120.9(2)	C(25)-C(26)-H(26)	120.6
O(7)-C(15)-O(6)	127.5(2)	C(26)#1-C(27)-C(26)	119.0(4)
O(7)-C(15)-C(16)	116.87(19)	C(26)#1-C(27)-H(27)	120.5
O(6)-C(15)-C(16)	115.65(19)	C(26)-C(27)-H(27)	120.5
C(21)-C(16)-C(17)	116.6(2)	N(3)-C(28)-C(29)	122.7(3)
C(21)-C(16)-C(15)	120.78(19)	N(3)-C(28)-H(28)	118.6
C(17)-C(16)-C(15)	122.58(19)	C(29)-C(28)-H(28)	118.6
F(11)-C(17)-C(18)	117.7(2)	C(30)-C(29)-C(28)	118.7(4)
F(11)-C(17)-C(16)	120.7(2)	C(30)-C(29)-H(29)	120.7
C(18)-C(17)-C(16)	121.6(2)	C(28)-C(29)-H(29)	120.7
F(12)-C(18)-C(19)	119.3(2)	C(29)-C(30)-C(29)#1	119.5(5)
F(12)-C(18)-C(17)	120.3(2)	C(29)-C(30)-H(30)	120.3
C(19)-C(18)-C(17)	120.4(2)	C(29)#1-C(30)-H(30)	120.3
F(13)-C(19)-C(18)	120.8(2)	C(29B)-C(28B)-N(3)	122.1(10)
F(13)-C(19)-C(20)	119.7(2)	C(29B)-C(28B)-H(28B)	118.9
C(18)-C(19)-C(20)	119.5(2)	N(3)-C(28B)-H(28B)	118.9
F(14)-C(20)-C(19)	119.4(2)	C(28B)-C(29B)-C(30B)	119.2(14)
F(14)-C(20)-C(21)	120.7(2)	C(28B)-C(29B)-H(29B)	120.4
C(19)-C(20)-C(21)	119.8(2)	C(30B)-C(29B)-H(29B)	120.4
F(15)-C(21)-C(20)	117.5(2)	N(3)-C(28C)-C(29C)	123.7(11)
F(15)-C(21)-C(16)	120.4(2)	N(3)-C(28C)-H(28C)	118.1
C(20)-C(21)-C(16)	122.0(2)	C(29C)-C(28C)-H(28C)	118.1
N(1)-C(22)-C(23)	122.3(2)	C(28C)-C(29C)-C(30B)	118.6(14)
N(1)-C(22)-H(22)	118.8	C(28C)-C(29C)-H(29C)	120.7
C(23)-C(22)-H(22)	118.8	C(30B)-C(29C)-H(29C)	120.7
C(24)-C(23)-C(22)	119.0(2)	C(29B)-C(30B)-C(29C)	118.6(18)
C(24)-C(23)-H(23)	120.5	C(29B)-C(30B)-H(30B)	120.7
C(22)-C(23)-H(23)	120.5	C(29C)-C(30B)-H(30B)	120.7
C(23)#1-C(24)-C(23)	119.0(3)	C(31B)-Cl(1)-C(31)	46.5(5)
C(23)#1-C(24)-H(24)	120.5	Cl(1)#1-C(31)-Cl(1)	118.3(4)
C(23)-C(24)-H(24)	120.5	Cl(1)#1-C(31)-H(31A)	107.7
N(2)-C(25)-C(26)	122.9(3)	Cl(1)-C(31)-H(31A)	107.7
N(2)-C(25)-H(25)	118.5	Cl(1)#1-C(31)-H(31B)	107.7

Cl(1)-C(31)-H(31B)	107.7	Cl(1)-C(31B)-H(31C)	106.0
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.1	Cl(1)#1-C(31B)-H(31D)	106.0
Cl(1)#1-C(31B)-Cl(1)	125.3(10)	Cl(1)-C(31B)-H(31D)	106.0
Cl(1)#1-C(31B)-H(31C)	106.0	H(31C)-C(31B)-H(31D)	106.3

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x, -y+3/2, z$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for test\_pnma. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Fe(1)	12(1)	14(1)	15(1)	0	-1(1)	0
Fe(2)	13(1)	13(1)	14(1)	0	0(1)	0
Fe(3)	13(1)	14(1)	14(1)	0	0(1)	0
N(1)	16(1)	16(1)	18(1)	0	0(1)	0
N(2)	17(1)	19(1)	18(1)	0	0(1)	0
N(3)	16(1)	21(1)	19(1)	0	-2(1)	0
O(1)	13(1)	17(1)	16(1)	0	-1(1)	0
O(2)	18(1)	27(1)	29(1)	-11(1)	2(1)	0(1)
O(3)	19(1)	25(1)	23(1)	-7(1)	2(1)	-6(1)
O(4)	20(1)	19(1)	18(1)	4(1)	1(1)	5(1)
O(5)	20(1)	20(1)	18(1)	0(1)	0(1)	6(1)
O(6)	19(1)	22(1)	20(1)	3(1)	-3(1)	-5(1)
O(7)	19(1)	22(1)	24(1)	7(1)	-4(1)	-3(1)
F(1)	86(1)	33(1)	34(1)	-10(1)	31(1)	-28(1)
F(2)	64(1)	33(1)	58(1)	-20(1)	28(1)	-29(1)
F(3)	31(1)	39(1)	42(1)	-26(1)	-10(1)	6(1)
F(4)	69(1)	43(1)	17(1)	-4(1)	-5(1)	11(1)
F(5)	67(1)	25(1)	24(1)	4(1)	3(1)	-5(1)
F(6)	31(1)	23(1)	34(1)	-8(1)	-8(1)	-2(1)
F(7)	51(1)	19(1)	64(1)	-11(1)	3(1)	7(1)
F(8)	53(1)	40(1)	66(1)	7(1)	1(1)	32(1)
F(9)	37(1)	65(1)	48(1)	-1(1)	-19(1)	23(1)
F(10)	29(1)	40(1)	34(1)	-12(1)	-13(1)	5(1)
F(11)	47(1)	35(1)	19(1)	-3(1)	-2(1)	-17(1)
F(12)	52(1)	48(1)	17(1)	10(1)	1(1)	-15(1)
F(13)	34(1)	24(1)	39(1)	15(1)	5(1)	-7(1)
F(14)	54(1)	24(1)	35(1)	-3(1)	-1(1)	-19(1)
F(15)	59(1)	29(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	-18(1)
C(1)	20(1)	15(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(2)	16(1)	20(1)	22(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C(3)	30(1)	27(1)	26(1)	-7(1)	9(1)	-7(1)

C(4)	26(1)	26(1)	42(2)	-12(1)	9(1)	-10(1)
C(5)	18(1)	29(1)	32(1)	-16(1)	-6(1)	4(1)
C(6)	28(1)	32(1)	20(1)	-4(1)	-6(1)	10(1)
C(7)	25(1)	20(1)	24(1)	0(1)	-4(1)	3(1)
C(8)	13(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(9)	16(1)	17(1)	16(1)	3(1)	4(1)	3(1)
C(10)	22(1)	20(1)	22(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(11)	34(1)	18(1)	34(1)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(12)	33(1)	26(1)	40(2)	7(1)	6(1)	16(1)
C(13)	23(1)	46(2)	27(1)	6(1)	-3(1)	13(1)
C(14)	21(1)	28(1)	18(1)	0(1)	0(1)	4(1)
C(15)	18(1)	13(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(16)	14(1)	15(1)	20(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(17)	19(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(18)	24(1)	29(1)	18(1)	5(1)	1(1)	-2(1)
C(19)	19(1)	20(1)	30(1)	10(1)	4(1)	-1(1)
C(20)	21(1)	18(1)	30(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(21)	23(1)	22(1)	16(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(22)	19(1)	18(1)	27(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(23)	20(1)	22(1)	34(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
C(24)	15(2)	31(2)	31(2)	0	-2(1)	0
C(25)	27(1)	25(1)	28(1)	-8(1)	5(1)	-1(1)
C(26)	40(2)	43(2)	38(2)	-14(1)	15(1)	2(1)
C(27)	42(2)	61(3)	35(2)	0	22(2)	0
C(28)	21(2)	26(2)	23(2)	3(1)	-2(1)	4(1)
C(29)	23(2)	46(2)	24(2)	12(2)	-2(1)	1(2)
C(30)	25(4)	54(3)	16(2)	0	-3(4)	0
C(28B)	20(6)	16(5)	21(6)	0	4(4)	0
C(29B)	30(7)	21(6)	28(7)	0	-8(5)	0
C(28C)	20(6)	17(5)	18(6)	0	4(4)	0
C(29C)	26(7)	28(7)	16(6)	0	-1(6)	0
C(30B)	25(4)	54(3)	16(2)	0	-3(4)	0
Cl(1)	143(2)	426(5)	249(3)	245(3)	-116(2)	-163(3)
C(31)	51(4)	130(7)	17(3)	0	-8(3)	0
C(31B)	51(4)	130(7)	17(3)	0	-8(3)	0

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for test\_pnma.

	x	y	z	U(eq)
H(22)	12863	8418	4937	26
H(23)	14703	8441	5079	30
H(24)	15647	7500	5148	31
H(25)	7196	8416	5974	32
H(26)	5943	8441	6696	48
H(27)	5292	7500	7064	55
H(28)	8438	8418	2858	28
H(29)	8253	8440	1880	37
H(30)	8142	7500	1384	38
H(28B)	6840	7500	3090	23
H(29B)	6298	7500	2161	31
H(28C)	9881	7500	2647	22
H(29C)	9420	7500	1694	28
H(30B)	7588	7500	1440	38
H(31A)	3411	7500	6117	79
H(31B)	2141	7500	6161	79
H(31C)	1595	7500	6677	79
H(31D)	2070	7500	7297	79

## 謝辞

本研究は酒井陽一教授指導のもとに 2011 年 4 月から 2017 年 8 月まで、大同大学において行われたものであります。

本研究を行うに当たり、丁寧かつ熱心にご指導くださいました大同大学の酒井陽一教授に心から感謝の意を表し、お礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、有益かつ率直なご指導を承りました大同大学の高山努教授に感謝の意を表し、お礼申し上げます。

混合原子価錯体について、東レリサーチセンターの中本忠宏博士に多くのご助言と励ましを頂き、深く感謝致します。

共同研究者として、東邦大学の高橋正教授、北澤孝史教授、川崎武志博士、日本大学の尾関智二教授には結晶構造解析など多くのご支援と貴重なご助言を頂き、深く感謝致します。

有機化学の研究分野へと導いて下さった学部時代の恩師である名古屋工業大学齋藤勝裕名誉教授と大学院時代の恩師である名古屋大学田中政志名誉教授には、研究者としての基本を教えて頂き感謝致します。また、大同大学での研究活動へ機会をつくって頂いたパナソニックの齋藤元治博士に感謝致します。

最後に本研究において、これまでの多くの貴重な経験を伝授頂きご指導頂いた名古屋工業大学尾中証名誉教授に深く感謝の意を表します。

2017 年 9 月 小木曾 了



## 論文リスト

“Mössbauer spectroscopic study on valence-detrapping and trapping of mixed-valence trinuclear iron(III, III, II) fluorine-substituted benzoate complexes”

Yoichi Sakai, Satoru Onaka, Masashi Takahashi, Ryo Ogiso, Tsutomu Takayama, Tadahiro Nakamoto

*Hyperfine Interactions*, Vol.205 ,2012, pp.1-5.

“Observation of iron-valence detrapping in mixed-valence trinuclear heterometal-pentafluorobenzoate cluster complex

$\text{Cr}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  by  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Spectroscopy”

Ryo Ogiso, Yoichi Sakai, Satoru Onaka, Tadahiro Nakamoto, Tsutomu Takayama, Masashi Takahashi

*Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, Vol.13 ,2013, pp. N1-N3.

“Synthesis, structure and valence-trapping vs. detrapping for new trinuclear iron pentafluorobenzoate complexes: possible recognition of organic molecules by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy”

Satoru Onaka, Yoichi Sakai, Tomoji Ozeki, Tadahiro Nakamoto, Yusuke Kobayashi, Masashi Takahashi, Ryo Ogiso, Tsutomu Takayama, Michito Shiotsuka

*Dalton Transactions*, Vol.43 ,2014, pp. 6711–6719.

“Mixed-valence states of orthorhombic  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  characterized by X-ray crystallography and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy: comparison with a hexagonal polymorph”

Yoichi Sakai, Ryo Ogiso, Takeshi Kawasaki, Takafumi Kitazawa, Tadahiro Nakamoto, Tsutomu Takayama, Masashi Takahashi

*Bulletin of the Chemical Society of Japan* ,Vol.90 ,2017, pp. 237–243.