

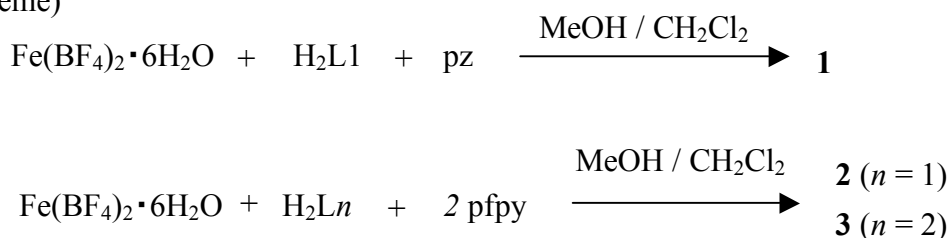
# 1P001 bis-Schiff 塩基配位子を有する Fe(II)SCO 錯体の構造と物性

(近畿大理工) ○鍋井 淳宏, 大久保 貴志, 前川 雅彦, 宗像 恵, 黒田 孝義

【序】スイッチング素子への応用が期待される分子双安定性の代表的な例である spin crossover (SCO)現象は、d 軌道に電子を 4~7 個もつ第一遷移金属錯体に限って観測されるもので、温度、圧力、光、pH などの物理的・外部条件の変化に対応して 2 つのスピンの状態 (high spin(HS)状態と low spin (LS)状態) 間を転移する現象のことである。この現象は錯体分子間で協同効果が起こることで、急激な SCO とヒステリシスが得られることがわかっている。本研究では HS 状態と LS 状態のスピンの量子数の差が大きい  $3d^6$  の Fe(II) (HS: $S=2$  及び LS: $S=0$ ) を用い、配位子として  $\pi$  系の拡がった平面 4 座配位子 (Fig. 2)、軸配位子として pyrazine (pz) 及び pentafluoropyridine (pfp) を用いて新規な Fe(II)SCO 錯体を合成し、その構造および磁気特性を検討することを目的とした。

【実験方法】次の Scheme で合成を行った。

(Scheme)



トリエチルアミンを 2 倍量加え脱プロトン化した配位子  $\text{L1}^{2-}$  と pz のジクロロメタン溶液をガラス管に入れ、上から  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の MeOH 溶液を静かに加えて、 $-5^\circ\text{C}$  で一週間静置することで黒褐色レンガ状結晶 **1** を得た。2, 3 についても同様の方法で合成を行い、それぞれ黒赤色結晶及び黒色針状結晶を得た。

【結果】**1** の 120 K における単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Fe}(\text{L1})(\text{pz})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  であった。これらの錯体は配位子アニオンが中心金属である Fe(II)イオンに平面的に配

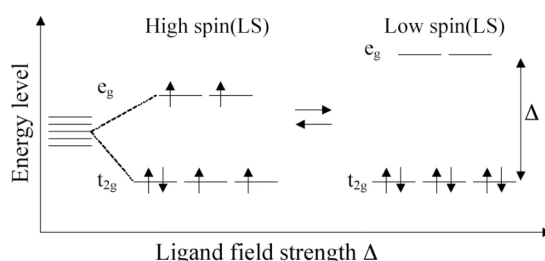


Fig. 1 Electron configurations for a  $d^6$   $[\text{Fe}^{\text{II}}]$  ion in the LS and HS states.

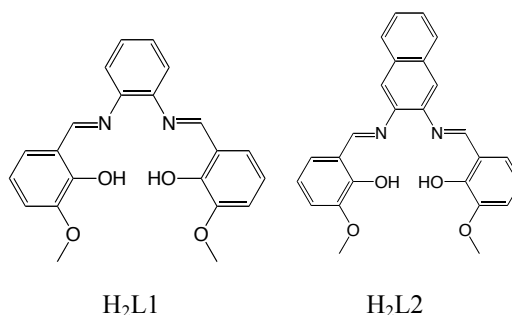


Fig. 2 Tetradentate bis-Schiff base ligands.

位し、軸方向から pz が配位した一次元鎖構造を形成していた(Fig. 3, Fig. 4)。また 280 K においても単結晶 X 線構造解析に成功し、同様の構造であることが分かった。120 K 及び 280 K での構造解析で得られた中心金属の Fe(II)イオン周りの結合距離を Fig. 5 に示した。この結果、280 K での測定における軸方向及びエカトリアル方向の Fe-N 結合の距離は 120 K で測定した距離よりそれぞれ 0.21 Å 及び 0.15 Å 伸びていることが明らかになった。このことから中心金属の Fe(II)イオンは 120 K では LS 状態、280 K においては HS 状態であると考えられる。

2、3 に関しては単結晶 X 線構造解析には成功しておらず、IR スペクトルと元素分析を用いて同定し、組成を [Fe(L1)(pfpy)] · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2)、[Fe(L2)(pfpy)] · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(3) と決定した。

磁化率の温度依存性を測定した結果、1 は 100 K よりなだらかに  $\chi_M T$  値が増加し、205 K よりわずかなヒステリシスを伴う急激な SCO が 2 段階で観測された ( $T_{1/2} = 206$  K 及び  $T_{1/2} = 217$  K)(Fig. 6)。この 2 段階の SCO の原因については現在検討中であり、中間の 210 K での結晶構造解析を行う予定である。2、3 の磁化率測定を行った結果、両錯体ともに SCO が観測されず、Fe(II) HS 状態の常磁性を示した。これは、軸配位子として用いた pfpy の鉄への配位が弱いためであると考えられる。

今後、2、3 の結晶構造を明らかにするとともに磁化率の詳細な解析を行っていく予定である。また pyridine などを軸配位子に用いた類縁体についても現在検討中であり、詳細については当日報告する。

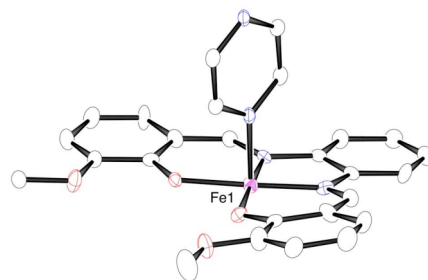


Fig. 3 Crystal structure of 1.

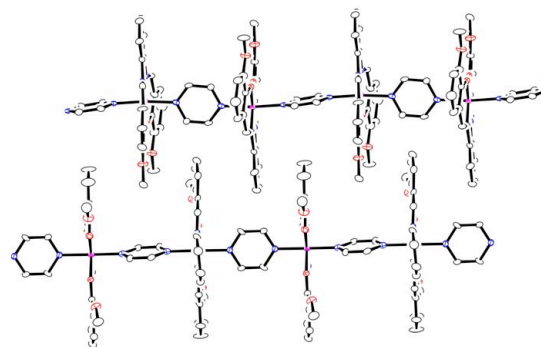


Fig. 4 Packing structure of 1.

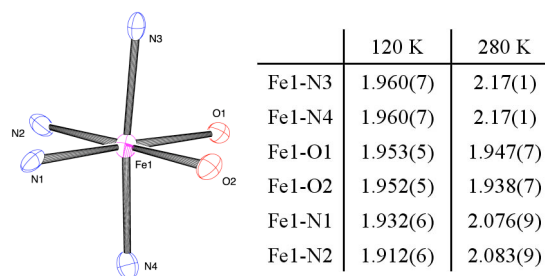


Fig. 5 Coordination geometry of Fe(II) ion

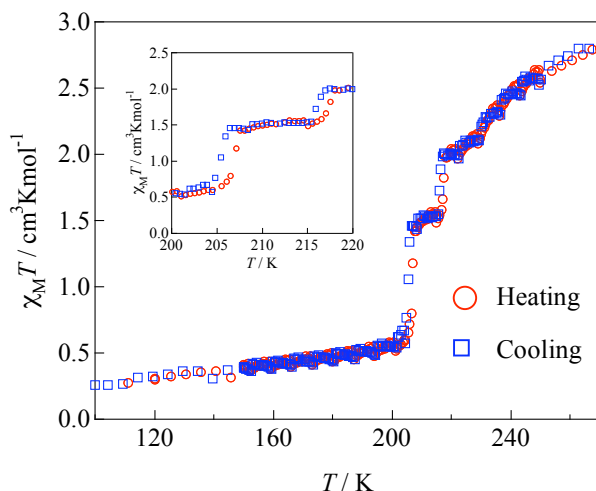


Fig. 6 SCO behavior of 1.