

ビピリジンを骨格にもつビラジカル四座キレート錯体の構造と磁性

(電通大・量子物質) ○小出 和也, 石田 尚行

【序】

ラジカルを配位子に用いた錯体では、ラジカル-金属スピン間に分子内強磁性的相互作用が得られたり、またイオン選択性を持つ宿主分子にラジカル部位を導入することで磁気イオンセンサーとしての役割を持たせたりすることができる。

【分子設計】

tert-ブチル-2-ピリジルニトロキシドは遷移金属イオンに対して良好なキレート配位子である^{1,2)}。本研究ではキレート性配位子として有名な 2,2'-ビピリジンの 6,6' 位にニトロキシドラジカルを導入したビラジカル配位子であるビピリジル-ビス-*tert*-ブチルニトロキシド(bpybNO)を設計した。この配位子は特定の金属イオンに対し四座配位することが期待される。金属イオン包接前後の磁性や構造の変化を利用することにより磁性スイッチとして機能するような超分子磁性複合材料を目指した。

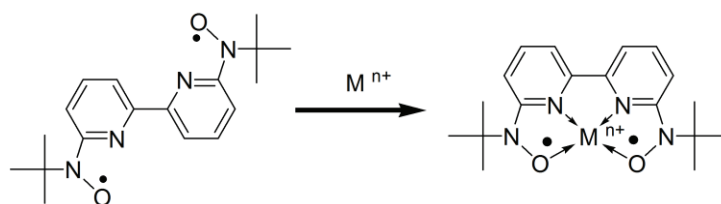


図 1. 金属イオンの選択的包接による配位子の構造変化

【合成】

2-ブromo-6-リチオピリジンと臭化銅(I)による cuprate の酸化的カップリング³⁾にて 6,6'-ジブromo-2,2'-ビピリジンを合成した。その後常法により bpybNOH を合成し酸化銀(I)で酸化することによりビラジカルを得た。ラジカルは ESR にて同定し、トルエン溶媒中室温でスペクトルは典型的なビラジカルの超微細構造である quintet 示し、 $g = 2.0061$, $a_N = 5.21 \text{ G}$ であった。

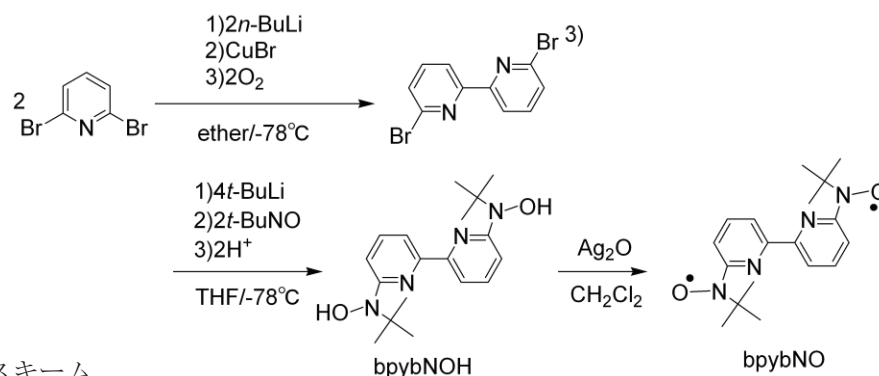


図 2. 合成スキーム

【結果と考察】

配位子の X 線結晶構造解析を行った結果、ラジカル同士はピリジン-ピリジン結合中心を対称心にしたアンチ型に配置された構造をとっていることが分かった(図 3)。また磁化率の測定も行ったところ、一重項三重項モデルより $2J/k_B = -52(3) \text{ K}$, $\theta = -18(3) \text{ K}$, $g = 2.069(12)$ であり反強磁性的相互作用が認められた(理論式を下に示す)。これはスピン分極則に照らし合わせて矛盾はない。

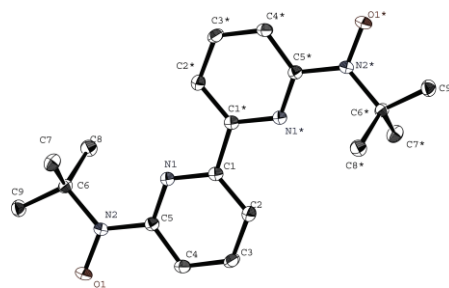


図 3. bpybNO の ortep 図

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B(T-\theta)} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)} \dots(1)$$

さらにこの配位子と La^{3+} との錯形成を行ったところ配位子：金属イオン = 1 : 1 の錯体を得ることができた。この錯体は配位子がシン型となり金属イオンに対し四座でキレートする構造をしていた(図 4)。

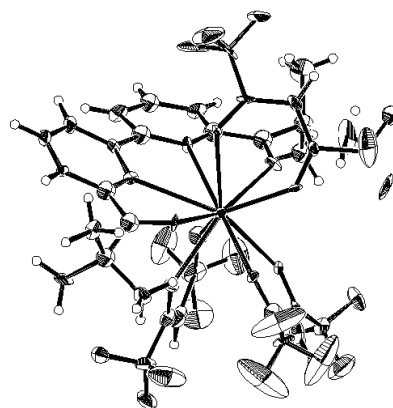


図 4. $[\text{La}(\text{hfac})_3(\text{bpybNO})]$ の ortep 図

配位子だけで磁化率を測定したものと La 錯体の磁化率の比較を図 5 に示した。配位子が非磁性の金属イオンを取り込む前後で磁性が変化していることが分かる。特に 100 K 付近では大きな差が見られる。式(1)を用いて $g = 2.069$ とし分子内のラジカル同士の相互作用の大きさを求めたところ $2J/k_B = -94.4(7) \text{ K}$, $\theta = -5(3) \text{ K}$ となり、包接前後で $2J$ の値は約 40 K 程度大きくなっていることが確認できた。

La^{3+} は $4f^0$ イオンであるため反磁性だが上図のように変化が見られた。この原因として配位子の錯形成に伴う架橋数の変化が考えられる。配位子だけの 경우에는 ラジカル同士の相互作用はビピリジンを介した一経路だけであるが、 La^{3+} と錯体を形成することによってビピリジン架橋以外に、 O-La-O 架橋を介した超交換相互作用が働いていると考えられる。

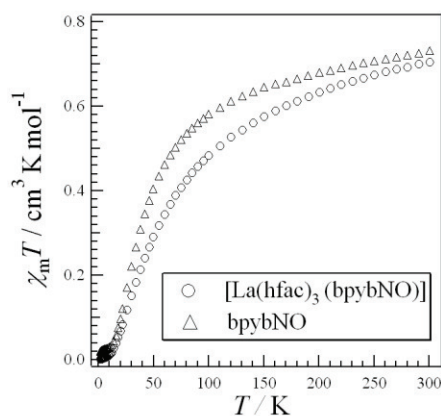


図 5. bpybNO と $[\text{La}(\text{hfac})_3(\text{bpybNO})]$ の磁化率の比較

[文献]

- 1) Okazawa, A. et al. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2733.
- 2) Osanai, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14008.
- 3) Garber, T. et al. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1233.