

3C05

酸性プロトン対アニオンを有する新規鉄(II)錯体の構造と物性

(東大物性研¹, 慶大理工²)

○高橋一志¹, 森 初果¹, 松田真生¹, 田島裕之¹, 栄長泰明²

【序】近年、複合機能性スピントロニクスオーバー (SCO) 錯体の開発が盛んに行われている。我々は大きな構造変化に伴う SCO 現象に注目し、金属ジチオレン錯体からなる分子性導体に対して鉄(III) SCO カチオンを組み込み、その化学圧効果による伝導性の双安定状態の実現や光誘起スピン転移の観測、またそのカップリングのメカニズムを明らかにしてきた[1]。この方法論をさらに拡張し、誘電性やプロトン伝導性といったプロトンの介在する固体物性、プロトニクスと SCO とのカップリングを

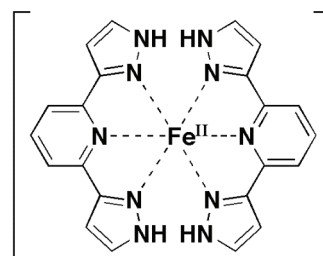


図1 Fe(bpp)₂の分子構造

目指し双極子を持つプロトン性アニオンとして硫酸水素イオン (HSO₄⁻) を鉄(III)錯体へ導入することを検討したところ、強い酸性を示すアニオンであるにもかかわらず鉄(III)錯イオンを分解することなく、新規鉄(III)SCO錯体 [Fe^{III}(qsal)₂](HSO₄)·CH₃OH [qsalH = *N*-(8-quinoyl)salicylalimine]として単離することに成功した[2]。この鉄(III)SCO錯体において硫酸水素イオンは二量体を形成し、Fe(qsal)₂カチオンの形成するチャンネル内に孤立した状態で存在することが分かった。そこで、今回さらにプロトン性アニオン間の水素結合の次元性向上を目指すため鉄(II)錯体への展開を検討したところ、鉄(II)錯イオン Fe^{II}(bpp)₂²⁺ [bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine]へ HSO₄⁻を導入した錯体の合成に成功したので、その結晶構造と磁氣的性質について報告する。

【実験】配位子 bpp は文献[3]に従って合成した。鉄(II)錯体は FeCl₄·4H₂O と bpp をメタノール中で反応させた溶液に TBA·HSO₄ を過剰量加え、エーテルを拡散することで濃紫色板状結晶として得た。X線構造解析からこの錯体は [Fe^{II}(bpp)₂](HSO₄)₂·2CH₃OH **1** であることが明らかとなった。さらに、**1** をアルゴン雰囲気下 DMF に溶解し、エーテルを拡散させることで、オレンジ色の薄片状結晶を得た。この錯体は元素分析から [Fe^{II}(bpp)₂](HSO₄)₂·2DMF·2H₂O·CH₃OH **2** と判明した。磁化測定は Quantum Design MPMS を用い、1 T で温度範囲として 300-350 K で 1 K min⁻¹ で

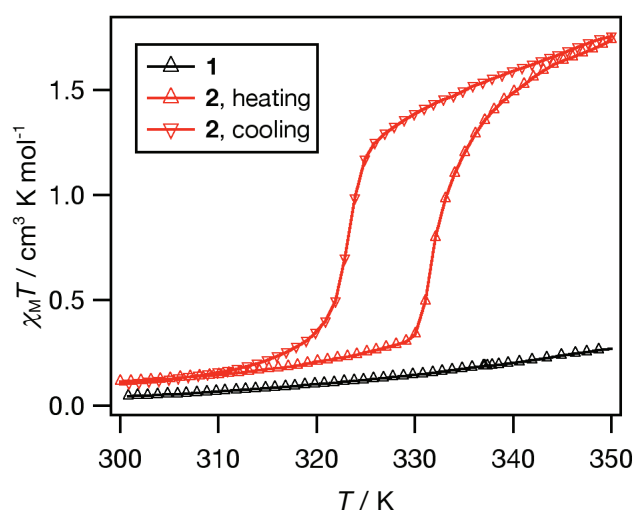


図2 錯体 **1** と **2** の磁氣的性質

測定した。TG-DTA は MAC Science TG-DTA2000 を用い、室温から 523 K まで 10 K min⁻¹ で測定した。X線単結晶構造解析は Rigaku CMF007 Mercury CCD システムを用い、293 K において測定を行った。

【結果】鉄(II)錯体 **1** と **2** はそれぞれ室温で安定な錯体として得られた。磁化率を測定したところ、300 K において錯体 **1** と **2** は共にほぼ低スピン状態であることが明らかとなった。TG-DTA 測定を行ったところ、錯体 **1** は 370 K、錯体 **2** は 365 K 付近から重量減少が始まり、それぞれ溶媒分子分の重量減少が観測された。そこで、350 K 以下で磁化率の測定をしたところ (図 2)、錯体 **1** は低スピン状態を保つことに対し、錯体 **2** は約 10 K の温度ヒステリシスを伴うスピン転移を示すことが明らかとなった。錯体 **1** に関しては単結晶 X 線構造解析に成功した (図 3, 4) [Crystal Data for **1**: C₂₄H₂₆FeN₁₀O₁₀S₂, *T* = 293 K, triclinic *P* $\bar{1}$, *a* = 8.4649(12), *b* = 13.5469(16), *c* = 14.309(3) Å, α = 76.530(19), β = 80.80(2), γ = 76.189(16)°, *V* = 1540.1(4) Å³, *Z* = 2, *R* = 0.0604, *R*_w = 0.1407 (*I* > 2 σ (*I*))]。Fe(bpp)₂ 分子は文献[4]に報告されている低スピン錯体と類似した構造であった。硫酸水素イオンは図 4 に示すように *a* 軸方向に水素結合に一次元鎖を形成していた (O⋯O 間距離: 2.551(5), 2.689(6) Å)。また、配位子 bpp の N-H 水素との水素結合も存在し (N⋯O 間距離: 2.707(6), 2.816(6) Å)、鉄錯イオンを通して水素結合の梯子状ネットワークを形成していることが明らかとなった。誘電率測定や **2** の単結晶構造解析、誘導体の錯体の性質についても合わせて報告する予定である。

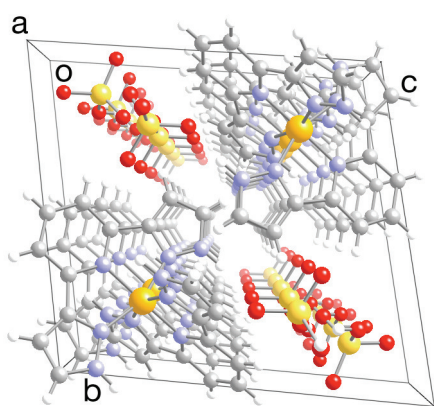


図 3 錯体 **1** の結晶構造

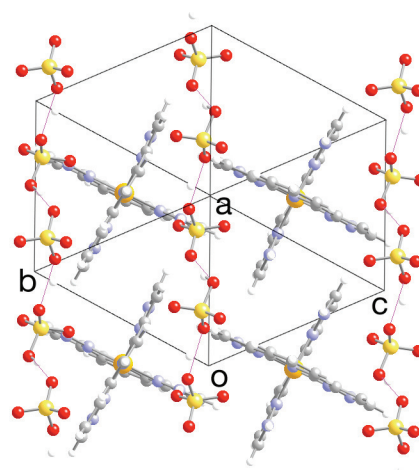


図 4 一次元水素結合 (紫線) 鎖

【参考文献】

- [1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5739; K. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6688.
- [2] 高橋他、日本化学会第 88 春季年会 2D1-42; 高橋他、日本化学会第 89 春季年会 2K2-24.
- [3] Y. I. Lin et al., *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 345.
- [4] K. H. Sugiyarto et al., *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 869.