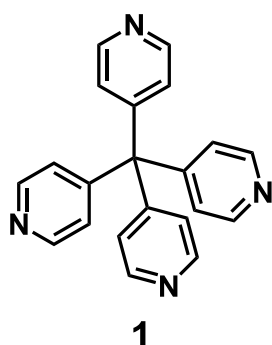


2P034

テトラキス(4-ピリジル)メタンを架橋配位子に用いた 金属錯体の結晶構造と磁氣的性質

(阪大院理)○猪口大輔・松本幸三・平尾泰一・蔵田浩之・久保孝史

【序】近年、機能性配位高分子について盛んに研究が行われている。配位高分子は金属イオン・配位子の形によって様々なトポロジーを与えることができ、そのトポロジーを基盤として様々な物性を引き出すことができると期待される。例えばダイヤモンド型の配位高分子は反転中心を有さないため、非線形光学材料への応用などが期待される。このように、望むトポロジーを有する結晶を得るためには、配位子の構造が重要な要素になると考えられる。



我々は最近理想的な正四面体型配位子として、テトラキス(4-ピリジル)メタン **1**:4Py₄C を設計・合成を行った。¹⁾ **1** は比較的剛直な構造を有しているため、その結晶構造は比較的予測しやすい。期待されたように **1** の銀(I)錯体はダイヤモンド型のネットワークを構築した。このような背景のもと、我々は金属イオンと **1** を用いて特徴的なトポロジーを持つ配位高分子の合成を目指し研究を行った。今回、我々は **1** を架橋配位子として用い、磁性金属イオン間を架橋することによって一次元鎖の構築を行い、その磁氣的挙動を調べたので報告する。

【結果と考察】**1** の鉄(II)錯体 ($[(2\text{H}\cdot 4\text{Py}_4\text{C})_2 \text{FeCl}_2]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^- \cdot (\text{MeOH})_4$; **2**) とコバルト(II)錯体($[(2\text{H}\cdot 4\text{Py}_4\text{C})_2 \cdot \text{CoCl}_2]^{4+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot (\text{MeOH})_4$; **3**) を H 字管中で **1** と金属塩化物のメタノール溶液をゆっくり混合させることにより合成した。鉄(II)錯体 **2** の結晶構造を **Figure 1** に示す。

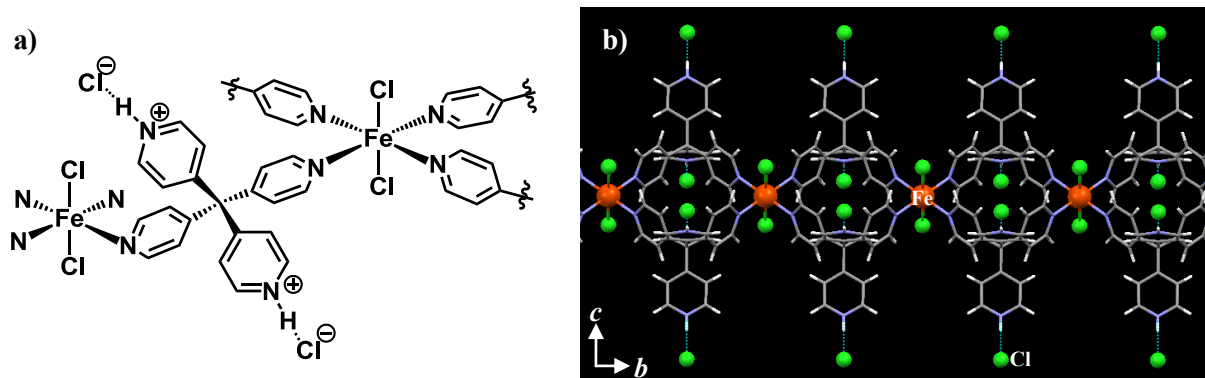


Figure 1. Structure of the iron(II) complex **2**. a) Schematic diagram of **2**, b) 1D chain structure of **2**. Orange and green balls show iron(II) and chloride ions, respectively.

鉄(II)錯体 **2** は二分子のテトラキス(4-ピリジル)メタン **1** が二つの鉄(II)イオンを架橋している構造をとっており、一次元鎖を構築していた。一次元鎖内の Fe \cdots Fe 間距離は 9.661 Å であり、一次元鎖間の Fe \cdots Fe 間距離は 9.456 Å であった。このことから鉄(II)イオン間の相互作用は小さいと考えられる。一方、**1** の配位に関与していないピリジン環はプロトン化されており、塩化物イオンと水素結合を形成していた。興味深いことに、一次元鎖間は電荷によって相互作用していると考

えられ、プロトン化しているピリジン環の窒素原子上に他の一次元鎖由来の塩化物イオンが存在していた。その N⋯Cl 間距離は 3.520 Å であった(**Figure 2**)。

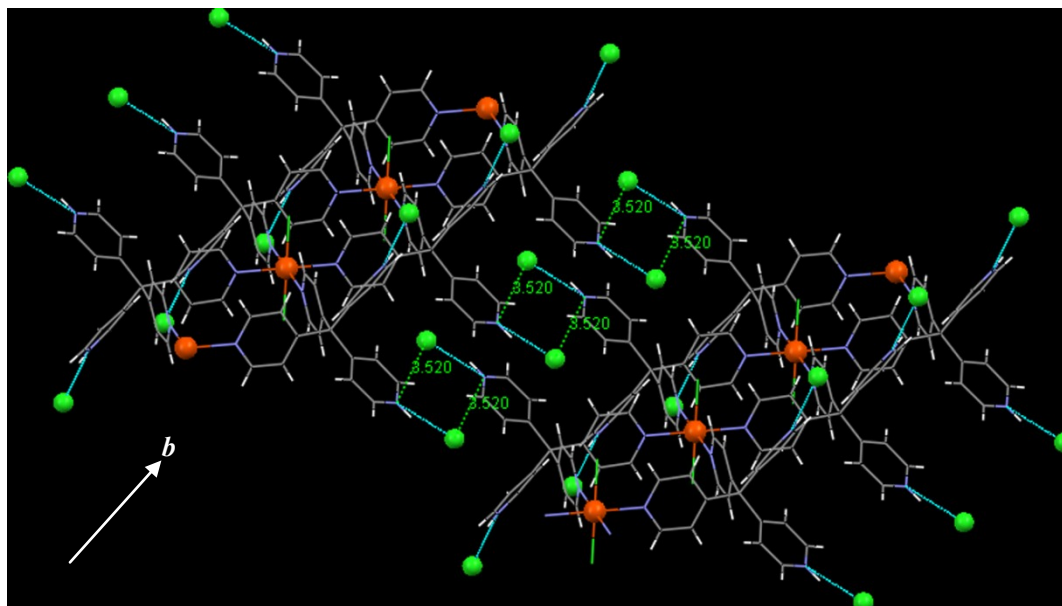


Figure 2. Packing structure of crystal **2**.

一方、**1** のコバルト(II)錯体 **3** の結晶構造も鉄(II)錯体 **2** と同様のネットワークを構築していた。コバルト(II)錯体 **3** の一次元鎖内での Co⋯Co 間の距離は 9.617 Å であり、一次元鎖間での Co⋯Co 間の距離は 9.408 Å であった。少し鉄(II)錯体よりも短かったが、やはりコバルト間の磁氣的相互作用は弱いと考えられる。また、鉄(II)錯体と同様、一次元鎖間が電荷によって相互作用していた。

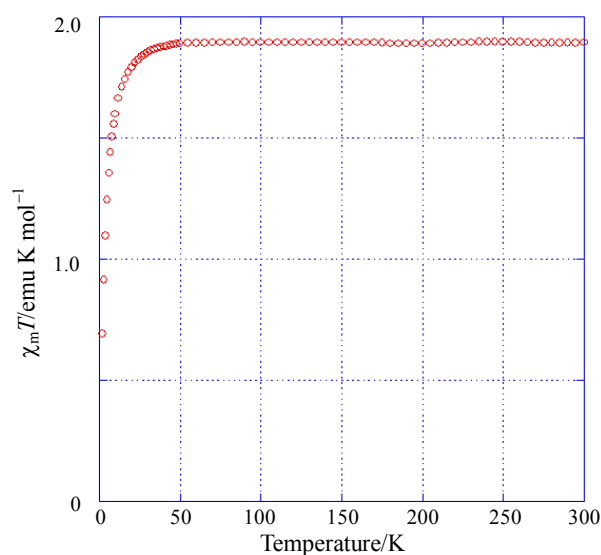


Figure 3. Temperature dependence of χT product for Iron(II) complex **2**.

【参考文献】

- 1) K. Matsumoto, M. Kannami, D. Inokuchi, H. Kurata, T. Kawase, M. Oda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2903.

これらの金属錯体の磁気挙動を調べるため磁化率測定を 2–300 K の範囲で行った (**Figure 3**)。鉄(II)錯体の χT - T プロットの結果から、低温下で Fe⋯Fe 間に弱い反強磁性相互作用が働いていることがわかった ($\theta = -1.16$ K)。この領域では交換相互作用のみならず、鉄(II)イオンの磁気双極子モーメントによる磁気双極子相互作用が無視できない領域であると考えられる。

一方、コバルト(II)錯体の磁化率測定は鉄(II)錯体と異なる挙動を示した。これについては現在検討中である。