

## 4C15

ピリジンやピリミジンを含む新規ニトロキシドキレート錯体の合成と性質

(電通大院先進理工<sup>1</sup>、東大院総合<sup>2</sup>) 本間 雄太<sup>1</sup>、岡澤 厚<sup>2</sup>、石田 尚行<sup>1</sup>

### Synthesis and Properties of Novel Nitroxide-Coordinated Complexes Involving Pyrimidine or Pyridine

(The University of Electro-Communications<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>) Yuta Homma<sup>1</sup>,

Atsushi Okazawa<sup>2</sup>, Takayuki Ishida<sup>1</sup>

【導入】 我々はこれまでにピリジン部位を含むラジカル配位子 (phpyNO; 図1) を報告しており、銅(II)やニッケル(II)にキレート配位して基底高スピン分子を与えやすいことを明らかにしている。その交換相互作用は室温級にもなる [1]。また、ラジカル-金属間で強磁性的カップリングと反強磁性的カップリングをスイッチする固相-固相相転移物質も見だし、エントロピー駆動型のスピנקロスオーバーに似た現象であることを明らかにした [2]。

また、ピリミジンの4位と6位にニトロキシド部位を有する基底三重項ビラジカルを報告したが [3]、錯形成の試みでは金属イオンと配位子が瞬時にポリマーを形成するため粉末で得られることが多かった。そこで、結晶性をよくするためにピリミジンの4位に *tert*-ブチルニトロキシド、6位に2-ピリジルあるいはフェニル基を導入した、新規な配位子の合成を検討した。

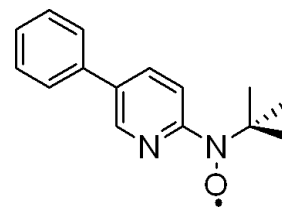


図1 phpyNO の構造式

【実験と結果】 phpyNO を配位させる金属として、いままで Cu(II) ( $S = 1/2$ ) が中心に行われていたので、Ni(II) ( $S = 1$ )での錯体の合成を試みた。その結果、 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  との組み合わせでは強磁性的な相互作用を示す錯体を得られた (図2左)。予備的なデータから錯体の構造が金属イオンを中心とした対称性のある構造をしていると考えられる (図2右)。それを加味して三中心直線モデル ( $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ ) で解析したところ  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$  では  $2J/k_B = 236(10)$  K、 $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  との組み合わせからなる物質では  $2J/k_B = 260(8)$  Kであった。

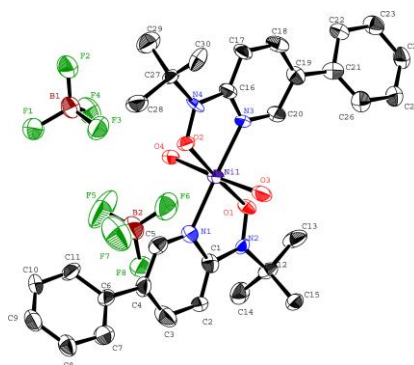
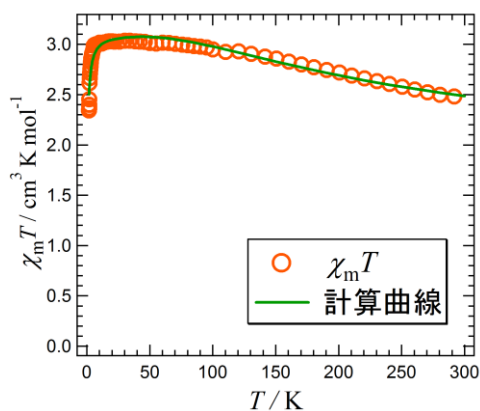


図2  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$  の直流磁気測定 (左) と結晶構造の Ortep 図 (右)

一方で  $\text{NiCl}_2$  との錯体では反強磁性的相互作用を示す錯体  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot \text{Cl}_2]$  が得られた (図 3 左)。これは  $\text{phpyNO}$  がアキシナル-エカトリアルに配位しており、その各々で反強磁性的相互作用を示していると考えられる。表 1 にキレート平面内の二軸捻じれ角および金属イオン-ラジカル間距離を示す。捻じれ角は  $15^\circ$  以上あり、これまでの構造磁性相関 [1,4] に照らし合わせて反強磁性的カップリングが予想される。実際、直流磁気測定の結果 (図 3 右) からどちらのラジカル-ニッケル結合も、強い反強磁性的相互作用をしているものと考えられる。三中心直線モデル ( $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ ) で解析を試みたところうまくフィッティングできなかった。この原因および他のカウンターアニオンを持つ錯体等の調査も進めていく予定である。

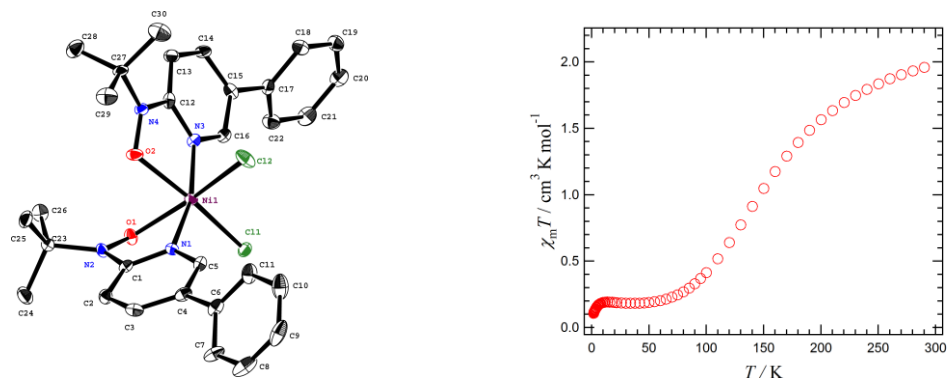


図 3  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot \text{Cl}_2]$  の結晶構造の Ortep 図 (左) と直流磁気測定結果 (右)

表 1. 結晶構造のパラメータ

Torsion Angles	O1-N2-C1-N1: $21.7(4)^\circ$	O2-N4-C12-N3: $15.5(4)^\circ$
Bond lengths (Å)	Ni1-O1: 2.105(3)	Ni1-O2: 2.067(3)

また新規配位子 4-(2-pyridyl)pyrimidine 誘導体の合成については図 4 にある 2 つの経路を検討している。まず 4,6-dichloropyrimidine を  $\text{PBr}_3$  によりブロモ化し、続いて Stille カップリングまたは鈴木カップリングで 4-bromo-6-(2-pyridyl)pyrimidine および 4-bromo-6-phenylpyrimidine を得た。それぞれ収率が 4%、18% であった。別経路として 4,6-dichloropyrimidine を用いて先にカップリングさせ、その後  $\text{PBr}_3$  を用いて塩素原子を臭素原子に置換することを検討中である。

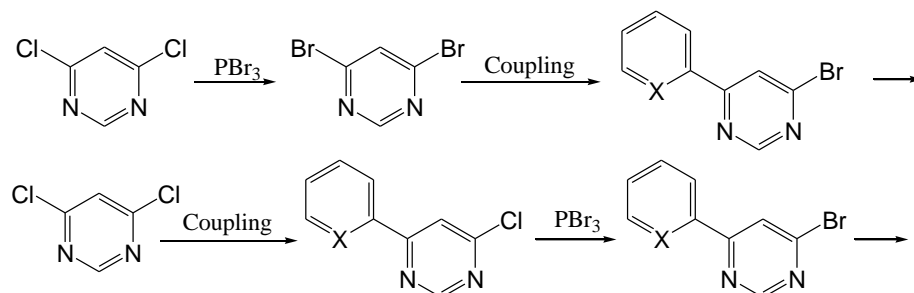


図 4 当初の合成ルート (上) および新しく考案中のルート (下) (X = N, CH)

#### 【参考文献】

- [1] A. Okazawa, Y. Nagaichi, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8859.
- [2] A. Okazawa, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10144.
- [3] 本間雄太, 岡澤 厚, 石田尚行, SEST 2011 第 50 回 電子スピンスイエンズ学会年会 1P-43.
- [4] A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1917.