4P071

プロトンドナー性配位子を用いた鉄(II)錯体の構造と物性

(神戸大院理 [1],神戸大研究基盤セ [2],神戸大分子フォト [3])
○加藤 佑 [1], 高橋 一志 [1], 櫻井 敬博 [2], 太田 仁 [3]

Structures and Properties of Ferrous Complexes from a Proton Donor Ligand

(Graduate School of Science Kobe Univ[1], CSREA. Kobe Univ.[2], MPRC. Kobe Univ.[3])
○Yu Kato[1], Kazuyuki Takahashi[1], Takahiro Sakurai[2], Hitoshi Ohta[3]

【序論】近年プロトン移動や変位に基づく伝導性、誘電性やプロトン－電子結合系についての研究が盛んにおこなわれている。その中でもイミダゾール誘導体は比較的高い酸性度と架橋水素結合能を持ち、多孔性配位高分子中で高いプロトン伝導性を担うこと[1]や単一分子での強誘電性の発現[2]が報告されている。イミダゾール環を導入した配位子からなる金属錯体では、金属錯体の機能性にプロトン関連の機能性を付加することで新たな機能性が創出されることが期待される。本研究では、金属錯体の機能性として外場により高スピンと低スピン状態を可逆的に変化するスピンクロスオーバー現象に着目した。これまでイミダゾール含有配位子 **L2** 誘導体からなる鉄(II)錯体は室温固体状態では低スピンであり、配位子場が強いことが想定された。そこで、配位子場を弱くするため、中心のピリジンに対してイミダゾールの 5 位を結合し、さらに立体障害として 2 位にメチル基を導入した新規イミダゾール配位子 **L1**（Figure 1）を設計した。今回、新規配位子 **L1** の合成、さらに配位子 **L1** を用いた鉄(II)錯体[Fe(**L1**)$_2$]X_2·solv (**1**: X = BF_4, solv = EtOH, **2**: X =ClO_4, , solv = EtOH, **3**: X = PF_6, , solv = acetone, **4**; X = PF_6, solv = none)の構造と性質について報告する。

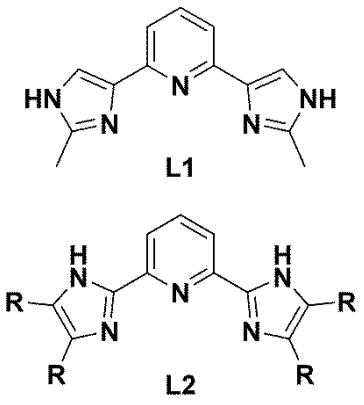
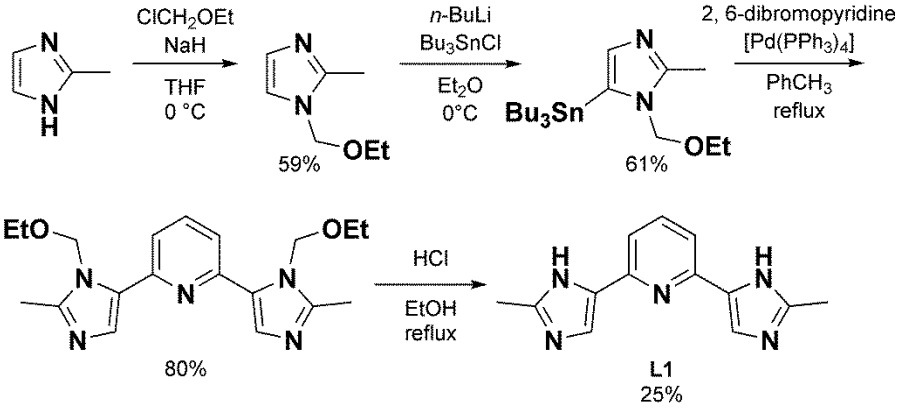


Figure 1. L1, L2 の構造式

【実験】配位子 **L1** の合成は Scheme 1 に従った。錯体 **1 - 4** の合成は配位子 **L1** とそれぞれ対応する鉄(II)塩もしくは複分解反応で合成した。単結晶 X 線構造解析は Bruker APEX II Ultra を用いて行い、磁化率は Quantum Design MPMS-XL を用い 2 – 300 K の温度範囲で測定した。

【結果と考察】新規配位子**L1**はScheme 1 に従い 4 ステップで合成した。配位子 **L1** からなる鉄(II)錯体を合成したところ、錯体 **1, 2** は赤色針状晶、錯体 **3** は橙色プレート状晶、錯体 **4** は黄色ブロック状晶とし



Scheme 1. 配位子 **L1** の合成

て単離した。関連する鉄(II)錯体の色は低スピンで赤色、高スピンで黄色であるため、新規配位子 **L1** が低スピン錯体と高スピン錯体を与えることが示唆された。

錯体 **1 - 4** の磁化率の温度変化を測定した結果を Fig 2.に示す。錯体 **1, 2** の$\chi_M T$の値は 300 K でそれぞれ 0.705, 0.603 $cm^3\ mol^{-1}$ K であり、250 K 以下では$\chi_M T$の値が 0 であることから、ほぼ低スピン状態である。一方、錯体 **4** は 300 K で$\chi_M T$の値が 3.62 $cm^3\ mol^{-1}$ K であり、ほぼ高スピン状態と考えられる。それぞれの錯体のスピン状態は錯体の色から予想されるスピン状態と一致している。錯体 **3** は 300 K で$\chi_M T$の値が 1.97 $cm^3\ mol^{-1}$ K から 90 K ではほぼ 0 になっており、スピンクロスオーバーしているものと考えられる。

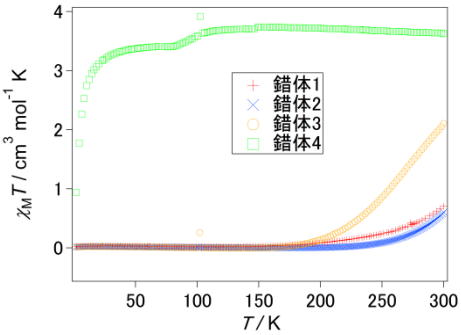


Fig. 2. 磁化率の温度依存性

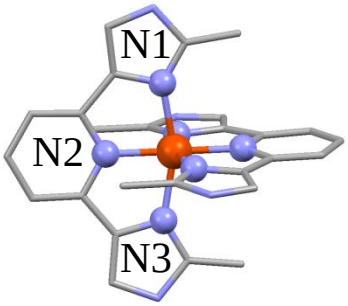


Fig. 3. [Fe(**L1**)$_2$]の構造

単結晶 X 線構造解析の結果、錯体 **1, 2, 3** はいずれも Hexagonal $P3_221$ でありいずれも同形であることが明らかになった。一方、錯体 **4** は Hexagonal $P3_121$ であるが、格子定数が大きく異なっていた。いずれの錯体も単位格子中に独立な配位子 **L1** は一分子であり、**L1** はほぼ直交する形で中心鉄(II)イオンに配位していた。Fe–N 間の配位結合長を Table 1 に示す。錯体 **1, 2** の配位結合長は 1.923-2.021 Å であり、低スピンであることが示唆された。一方、錯体 **4** の配位結合長は 2.145-2.223 Å であり高スピン状態であることが示唆された。錯体 **3** では 273 K の 2.018–2.072 Å から 90 K の 1.926-2.003 Å へ温度変化により短くなっていた。このように錯体 **3** では室温以下で部分的な SCO が起きていることが明らかとなった。

錯体 **1 – 4** の結晶中での分子配列や他の対アニオンを用いた鉄(II)錯体の構造と物性についても合わせて報告する予定である。

	1		**2**	**3**		**4**	
温度 (K)	100	273	90	90	273	90	273
Fe-N1 (Å)	1.995(2)	2.017(4)	1.993(3)	1.989(5)	2.072(5)	2.227(2)	2.223(4)
Fe-N2 (Å)	1.923(2)	1.938(4)	1.926(3)	1.926(5)	2.018(5)	2.145(2)	2.147(3)
Fe-N3 (Å)	1.998(2)	2.021(4)	2.003(3)	2.004(5)	2.072(5)	2.189(2)	2.197(4)

Table 1. [Fe(**L1**)$_2$]の配位結合長

[1] D. Umeyama et al., *J. Am. Chem.Soc.*, **2013**, *135*, 11345-11350.

[2] S. Horiuchi et al., *Nature Commun.*, **2012**, *3*,1308 (6 pages).

[3] W. Linert et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1523-1531.

[4] R. Boca et al., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3025-3033.