

1P037

ニトロニルニトロキシドラジカルを導入したサリチリデンアニリン およびそのニトリドクロム(V)錯体の構造と磁気特性

(慶應大理工) ○中込森, 三浦洋平, 吉岡直樹

Magneto-Structural Correlation in Salicylidene-4-(nitronyl nitroxide)aniline and Its Chromium(V) Nitride Complex

(Keio Univ) ○Shin Nakagome, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

【緒言】 V=O および Cr≡N ユニットを含むシッフ塩基錯体は、エカトリアル位に位置するシッフ塩基配位子の構造に依存して、アキシアル配位を経由して多量化することが知られている^[1,2]。一次元鎖構造を形成する Cr(V)N 錯体はこれまで四座キレート配位錯体のみ報告されているが、当研究室では、4 位にハロゲンを置換したサリチリデンアニリンを配位子とする二座配位 Cr(V)N 錯体が、同様の多量体構造をとることを見出した^[3](Figure 1)。

本研究では、分子間・分子内でのスピン相互作用を期待し、ハロゲン同様電子吸引性のニトロニルニトロキシドラジカルを配位子に導入した Cr(V)N 錯体 **1**(Scheme 1)を合成した。この配位子および錯体の構造と磁気特性について検討した。

【実験】 Scheme 2 に従い **1**, **2** を合成した。既報^[4]の、窒素原子移動反応を利用して Cr≡N ユニットを導入し、**1** を合成した。

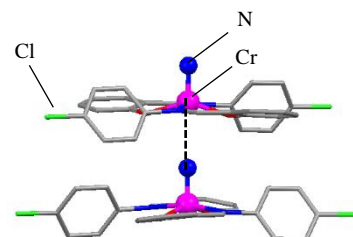
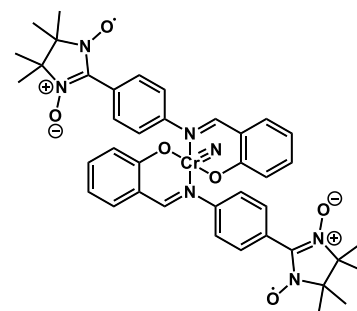
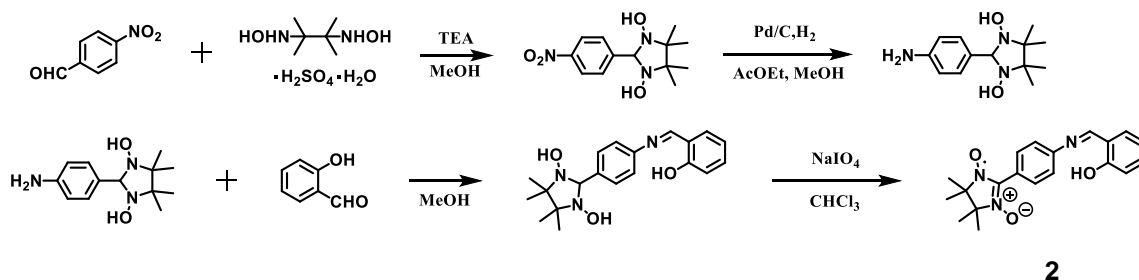


Figure 1 Crystal packing of bidentate Cr(V)N complex.



1

Scheme 1



2

Scheme 2

1

【結果と考察】 X線構造解析より **1** は多量体を形成せず、モノマー構造をとっていた(**Figure 2**)。NONO 配位平面から Cr の浮き上がり距離は 0.497 Å であり(**Figure 3**)、連鎖形成する Cr(V)N 錯体(≒ 0.400 Å)よりも長く、単核構造(≒ 0.490 Å)をとる Cr(V)N 錯体と近かった。また、ニトロニルニトロキシドのテトラメチル部位水素が、負の大きなスピン密度を有するアキシアル窒素と接近しているため、分子間反強磁性的相互作用が予想される。一方、**2** はニトロニルニトロキシドの NO 部位が、テトラメチル部位水素と接近しているため(**Figure 4**)、分子間で強磁性的なスピン整列が予測される。

SQUID 磁気測定より、**1** では反強磁性的相互作用が存在することが示された(**Figure 5**)。このことから、分子内における金属-ラジカル間スピン相互作用が支配的であることが示唆された。また DFT 計算 (ULSDA/6-311G** for Cr and 6-31G* for other atoms) からも、二重項状態の方が安定であり、分子内の反強磁性的に相互作用が示唆された。一方、**2** では分子間で強磁性的相互作用を発現していることが示された。このことは、分子の接近から予測される結果と一致した。

【結論】

- ・ニトロニルニトロキシドを導入した二座配位シッフ塩基 Cr(V)N 錯体 **1** を合成した。
- ・X線構造解析より、**1** はモノマー構造をとっていた。
- ・SQUID 磁気測定の結果、**1** は反強磁性的相互作用が支配的であったが、**2** では分子間の強磁性的相互作用が示唆された。

【参考文献】

- [1] (a) M.Mathew, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3197 (1970). (b) M.Tsuchimoto, N. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 115 (1998).
 [2] M.Tsuchimoto, N. Yoshioka, S. Ohba, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1045 (2001).
 [3] 中込 他, 第25回基礎有機化学討論会, 2P060 (2014年9月, 仙台)
 [4] B. Torben, J. Bendix, *Inorg. Chem.*, **42**, 7609 (2003).

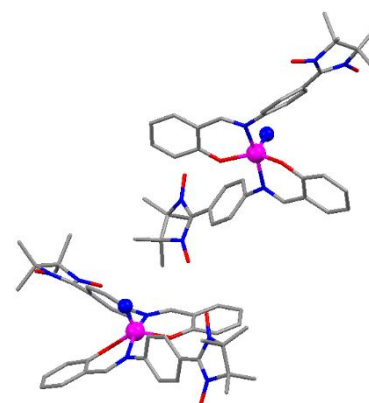


Figure 2. Crystal packing of **1**

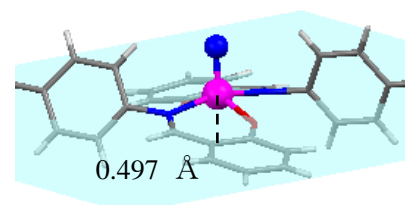


Figure 3. Crystal structure of **1**

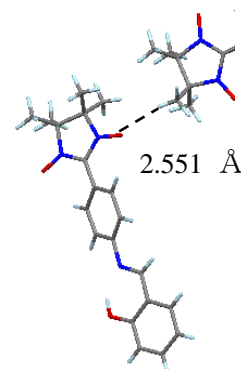


Figure 4. Crystal structure of **2**

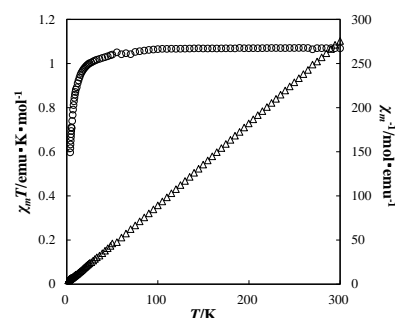


Figure 5 Temperature dependence of $\chi_m T$ (\circ) and χ_m (\triangle) for **1** under the applied field of 5000 Oe (1.8 – 300 K)