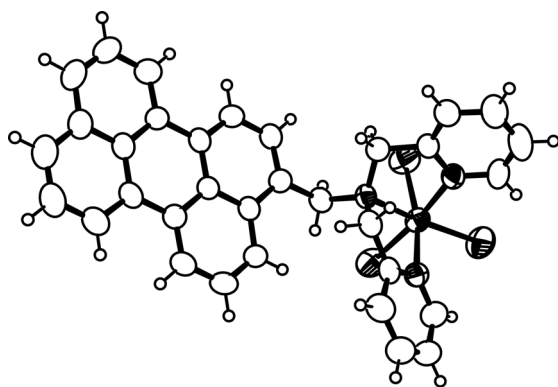
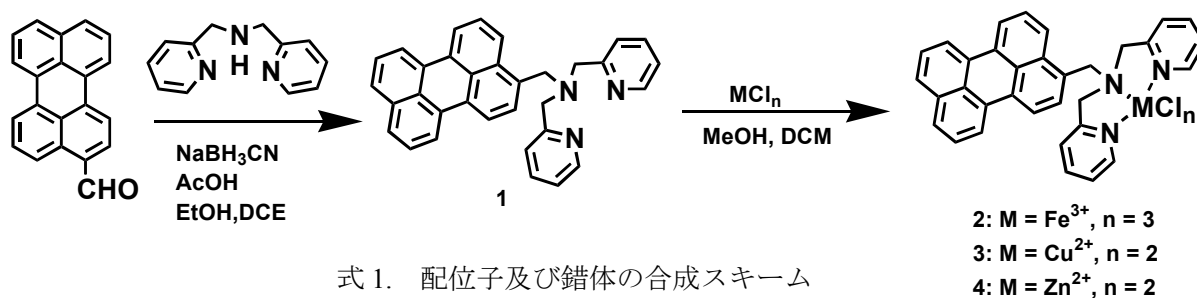
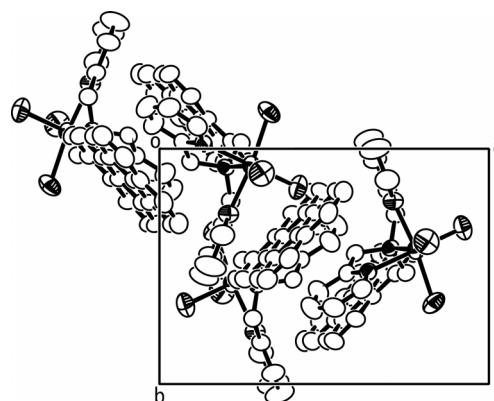


新規配位子ドナーperbpaを用いた遷移金属錯体の合成、構造、物性

(京大院理) ○萩原潤, 斎藤軍治

【序】近年、遷移金属の局在 d スピンの磁性と有機導電体の遍歴 π 電子の導電性が、共存、競合、協奏する π -d 系が盛んに研究されてきた。特に有機導電体の低次元性に起因する金属-絶縁体転移と、局在スピンの磁性が相関する物質系は、巨大磁気抵抗の発現が報告されており、興味深い研究対象である。今回我々は、1次元の導電成分であるペリレンを化学修飾した新規の配位子ドナーperbpaを合成した。本発表では、配位子 perbpa およびその鉄(III)、銅(II)、亜鉛(II)錯体の合成、構造、物性について報告する。

【実験】配位子 perbpa (**1**)は 3-perylenecarbaldehyde 及び 2,2'-dipicolylamine から合成した。**(1)**のジクロロメタン溶液と塩化鉄(III)六水和物のメタノール溶液を拡散することにより、鉄錯体[Fe(perbpa)Cl₃] (**2**)を黄色板状結晶として得た。**(1)**のジクロロメタン溶液と塩化銅(II)二水和物のメタノール溶液を混合後、溶液を自然濃縮することにより銅錯体[Cu(perbpa)Cl₂] \cdot 0.5H₂O (**3**)を黄緑色板状結晶として得た。同様の方法で**(1)**と塩化亜鉛(II)から亜鉛錯体[Zn(perbpa)Cl₂] (**4**)を黄色板状結晶として得た (式 1)。得られた配位子及び錯体について結晶構造解析、サイクリックボルタンメトリー、磁化率測定を行った。

図 1. **2** の分子構造図 2. **2** の c 軸投影図

【結果と考察】鉄錯体 **2** の分子構造を図 1 に示した。配位構造は octahedral の 6 配位であり、組成及び結合長 ($\text{Fe-N}_{\text{av}} = 2.235(4)$ Å) から鉄イオンは 3 価高スピン状態であることが示唆された。**2** の c 軸投影図を図 2 に示した。ペリレン部位はダイマーを形成しており、ダイマーはヘリングボーン状の二次元シートを ab 面方向に形成していた。一方亜鉛錯体 **4** は歪んだ square pyramidal の 5 配位構造を持っており (図 3)、ペリレン部位はダイマーを形成し a 軸方向に 1 次元のリボンを形成していた (図 4)。配位子 **1** のサイクリックボルタモグラムを図 5 に示した。**1** は準可逆な酸化還元波 ($\text{ap.} = 0.997$ V vs. Ag / AgCl) を持ち、ペリレンと同程度のドナー性を持つことが明らかになった。鉄錯体 **2** と銅錯体 **3** について静磁化率の温度依存性を測定した結果 (図 6)、**2** は $C = 4.27$ emu mol⁻¹ K, $\theta = -0.77$ K、**3** は $C = 0.419$ emu mol⁻¹ K, $\theta = -1.89$ K の, Curie-Weiss 的挙動を示し、**2** は Fe(III)高スピン種 ($S=5/2$)、**3** は Cu(II)種 ($S=1/2$) と同定された。

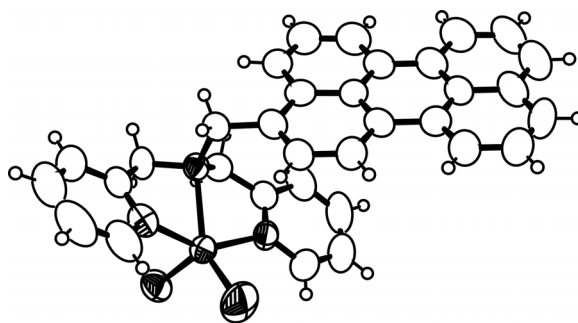


図 3. **4** の分子構造

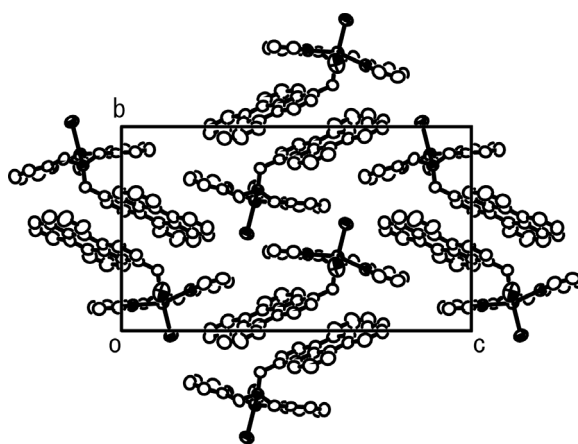


図 4. **4** の a 軸投影図

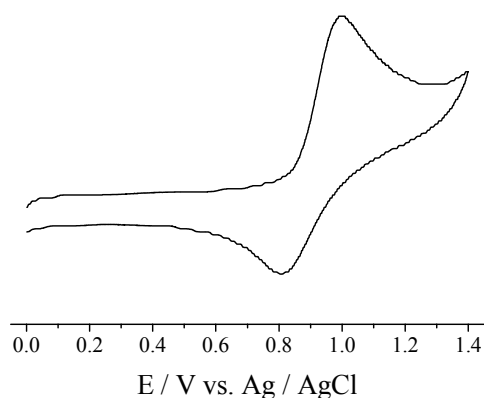


図 5. **1** のサイクリックボルタモグラム

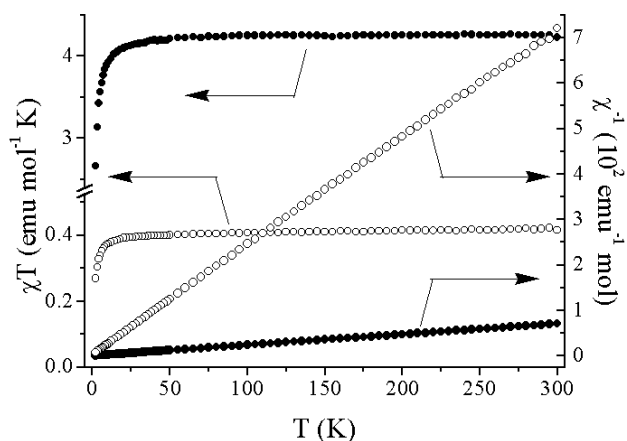


図 6. 静磁化率の温度依存性 (● **2**, ○ **3**)