

## 2P024

### 三方両錘型配位構造をもつ銅(II)錯体の磁気的カップリング

(電通大量子物質) ○小山 将正、石田 尚行、野上 隆、小金 民造

【序】我々はピリジン、ピリミジン、イミダゾールなど、またその誘導体を含む複素環類と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  から多核錯体を合成し、これらの錯体の構造を明らかにしてきた。それらの多核錯体の磁性を測定し、構造と磁性の観点からある規則性を発見している。例えば、ピリミジンの窒素原子と Octahedral (Oh) 構造の銅イオンが  $\text{ax-N}_2\text{Oh}$ ,  $\text{trans-eq-N}_2\text{Oh}$ ,  $\text{ax-eq-N}_2\text{Oh}$  配位する立体構造であるとそれぞれ銅イオン間の相互作用が常磁性、反強磁性、強磁性的となる (Fig. 1)。今回、Trigonal bipyramidal (TBP) 構造におかれた銅イオンはどのように相互作用するか検討するため新規 TBP 型銅(II) 二核錯体を合成し、構造と磁性を明らかにした。また TBP 構造におかれた銅イオンと Oh 構造のアキシャル配位をうけた銅イオンがどのような相互作用するか比較するため、Oh 型銅イオンを対称心とし、両端に TBP 型構造をもつ三核錯体 (TBP-Oh-TBP 型銅(II) 三核錯体) の構造と磁性も明らかにした。

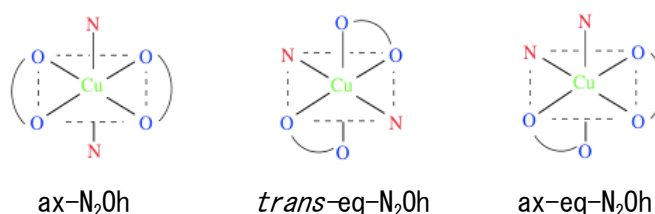


Fig. 1 立体配置模式図

【実験】 TBP 型銅(II) 二核錯体の合成：溶媒となるペンタンに 2,3,5,6-tetramethylpyrazine と銅(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート ( $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ) を mol 比 1 : 2 で溶解させ、さらに加熱して錯体を得た (収率 82%)。

TBP-Oh-TBP 型銅(II) 三核錯体の合成：2,3,5-trimethylpyrazine と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  を mol 比 1 : 1 で石油エーテルに溶解させ、加熱して錯体を得た。<sup>1)</sup>

以上のようにして合成された錯体の X 線結晶構造解析を行った。また、直流磁気測定を SQUID を用いて行った。

【構造】 TBP 型銅(II) 二核錯体は、分子の 1/4 が独立で残りは二回軸で対称づけられている。銅イオンに hfac とピラジン環上の窒素が配位しており、結合長が  $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$  2.066 Å,  $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$  2.101 Å,  $\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$  1.920 Å であった (Fig. 2)。

TBP-Oh-TBP 型銅(II) 三核錯体は、 $\text{Cu}(1)$  が TBP 構造で、 $\text{Cu}(2)$  が Oh 構造である。結合長が、 $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$  2.02 Å,  $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$  1.926 Å,  $\text{Cu}(1)-\text{O}(2)$  2.054 Å,  $\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$  2.073 Å,  $\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$  1.922 Å さらに、 $\text{Cu}(2)-\text{N}(2)$  2.443 Å,  $\text{Cu}(2)-\text{O}(5)$  1.950 Å,  $\text{Cu}(2)-\text{O}(6)$  1.957 Å であった (Fig. 3)。

【磁性】 Singlet-TripletモデルによってTBP型銅(II)二核錯体から得られた磁気データ (Fig. 4) を解析すると、TBP-TBP構造における銅イオン間の相互作用は、 $J/k_B = -3.59(2)$  Kであった。また、分子間の相互作用が  $\theta = 0.02(3)$  K と小さい値を示したので、分子間の相互作用がないものとしてデータ解析を行うと、 $J/k_B = -3.583(6)$  K となった。

TBP-0h-TBP型銅(II)三核錯体から得られた磁気データ (Fig. 5) を分子内に3個の  $S = 1/2$  のスピン源が直線に並ぶモデルによって解析を行うと、分子間相互作用が比較的無視できるとして、TBP-0h構造における銅イオン間の相互作用は  $J/k_B = -0.121(4)$  K であった。

【考察】 実験よりTBP-TBP構造における銅イオン間の反強磁性的相互作用の方が、TBP-0h構造であるときよりも強いことが明らかとなった。これは、TBP構造の銅イオンのSOMOは、ピラジン環N原子ローンペアと有効に重なり、環上にSOMOを非局在化することができるが、アキシナル配位をうけた銅イオンはできない。なぜなら、0h型銅イオンのそれは、エカトリアル位に向いているからである。これは、DFT分子軌道計算からも裏付けられた。

【参考文献】

1) T. Kogane et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 1, 13

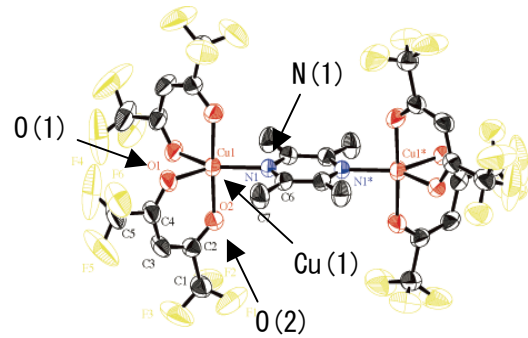


Fig. 2 TBP 型銅(II)二核錯体の Ortep 図

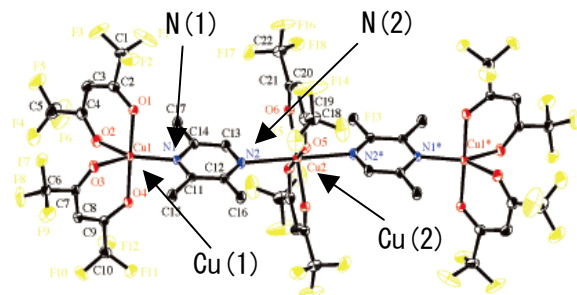


Fig. 3 TBP-0h-TBP 型銅(II)三核錯体の Ortep 図

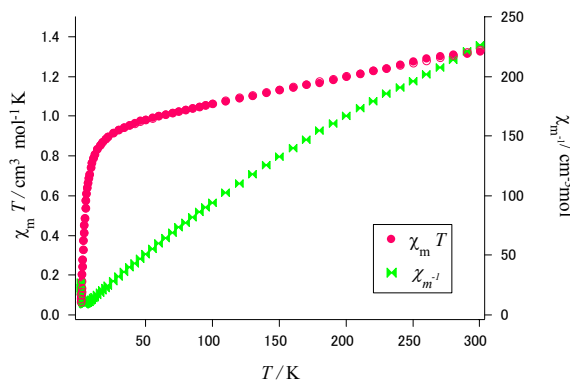


Fig. 4 TBP 型銅(II)二核錯体の直流磁気測定

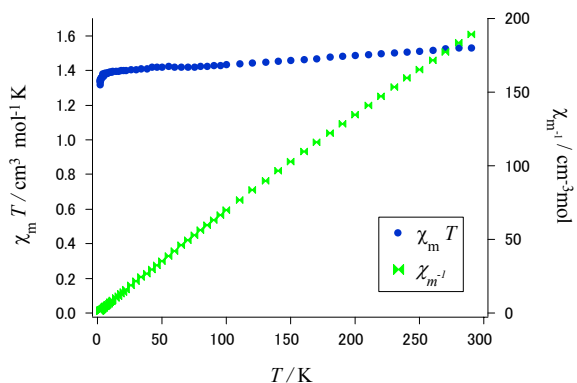


Fig. 5 TBP-0h-TBP 型銅(II)三核錯体の直流磁気測定