

常磁性ビス(ピラゾリル)ピリジン鉄(II)錯体の構造及び磁気特性

(電通大院情報理工¹⁾) ○野口 義正¹・高野 莉奈¹・石田 尚行¹

Structures and Magnetic Properties of Iron(II) SCO Complexes with Paramagnetic Bis(pyrazolyl)pyridine Ligands (¹*The University of Electro-Communications*) ○Yoshimasa Noguchi,¹ Rina Takano,¹ Takayuki Ishida¹

Paramagnetic spin crossover (SCO) ligands have potential applications not only because their Fe^{2+} complexes induce SCO, but also because their SCO-specific structural and magnetic changes can be used to create new switching devices. In this study, we synthesized Fe^{2+} complexes with introducing nitroxide into 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (**1-bpp-4-NO**). The ESR measurement showed that the larger hyperfine on pyridine N than that of the previous work¹⁾ (Figure 1). The crystallographic analysis clarified the formula $[\text{Fe}(\text{1-bpp-4-NO})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (Figure 2). Magnetic susceptibility measurements showed radical-radical antiferromagnetic interaction $2J/k_B = -16.4(11)$ K with $g = 1.993(3)$ and Fe^{2+} SCO behavior at $T_{1/2} = 382.1(6)$ K (Figure 3). The LIESST phenomenon was also observed with green or UV light irradiation at 5 K.

Keywords: spin crossover; nitroxide radical; magnetic interaction; aminoxyl

常磁性配位子を用いた Fe^{2+} スピנקロスオーバー(SCO)錯体は、それらの Fe^{2+} イオンが SCO を引き起こすだけでなく、SCO 特有の構造変化を利用した新たなスイッチングデバイスへの応用が期待できる。本研究では、2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (**1-bpp**) にニトロキシドを導入した常磁性 SCO 配位子(**1-bpp-4-NO**)及びその Fe^{2+} 錯体を合成した。**1-bpp-4-NO** の ESR 測定ではピリジン N に関わる超微細結合定数 $a_{\text{Npy}} = 0.111$ mT が、ベンゼン環スパーサーを余分に持つ先行研究の配位子¹⁾のものよりも大きかったため (Figure 1)、錯形成後には常磁性配位子スピンと Fe^{2+} イオン間のより大きな相互作用が期待される。 Fe^{2+} 錯体の X 線結晶構造解析の結果、 $[\text{Fe}(\text{1-bpp-4-NO})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (**A**) の組成であることがわかり、300 K では Fe-N 結合長が 1.947(37) Å であったため低スピンであることが示された (Figure 2)。磁化率測定によりラジカル-ラジカル間反強磁性的相互作用 $2J/k_B = -16.4(11)$ K ($g = 1.993(3)$) と求められた。SCO 挙動が途中から急峻になっていることを考慮し、100-360 K で van't Hoff 式を適用して $T_{1/2} = 382.1(6)$ K と求められた (Figure 3)。この錯体では 5 K にて緑色光又は紫外光の照射により LIESST 現象が観測された。以上のことから本系は 2p-3d ヘテロスピンの磁気的カップリングが導入された SCO 系であることを明らかにした。

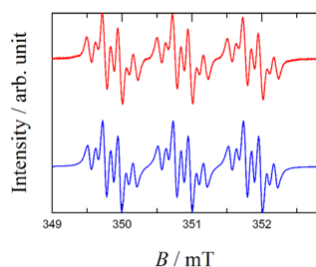


Figure 1. **1-bpp-4-NO** の ESR スペクトル

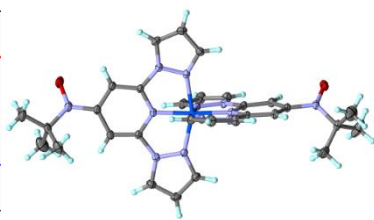


Figure 2. **A** の ORTEP 図
(MeOH、対イオンは省略)

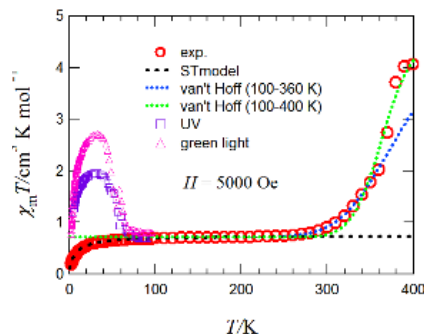


Figure 3. **A** の磁化率測定

Reference 1) A. Ondo et al., *Crystals* **2018**, *8*, 155.