

Structural Determination of a One-dimensional Cyanide-bridged Fe-Co complex

飯島史周¹, 志賀拓也¹, 関根良博¹, 熊井玲児², 村上洋一², 二瓶雅之¹, 大塩寛紀^{1,*}¹筑波大学数理物質系, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Fumichika Iijima¹, Takuya Shiga¹, Yoshihiro Sekine¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Masayuki Nihei¹ and Hiroki Oshio^{1,*}¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

鉄イオンとコバルトイオンがシアニ化物イオンで架橋されたバルク化合物であるプルシアンブルー類似体($K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$)は、スピン転移を伴う電子移動に基づく相転移(Electron Transfer Coupled Spin Transition: ETCST)を示し、低温においては光磁化挙動を示す。我々は、バルクプルシアンブルー類似体のユニット構造を分子として切り出すことで、孤立分子特有の物性発現について検討してきた。その結果、 $[Fe_2Co_2]$ 環状四核錯体における多段階ETCST挙動や、 $[Fe_4Co_2]$ 六核錯体における光誘起単分子磁性などを見出してきた。さらに近年、矩形一次元鎖構造をもつ $[Co(R-pabn)][Fe(tp)(CN)_3](BF_4) \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ ($1R \cdot MeOH \cdot 2H_2O$) ($tp = \text{hydrotris}(\text{pyrazol-1-yl})\text{borate}$, $R-pabn = (R)\text{-}N(2),N(2')\text{-bis}(\text{pyridine-2-ylmethyl})\text{-}1,1'\text{-binaphthyl-}2,2'\text{-diamine}$)が、光誘起 ETCST に伴う光誘起単一次元鎖磁性と電気伝導性のスイッチ挙動を示すことを明らかにした。本研究では、矩形型一次元鎖錯体の示す特異な物性に対するキラリティーの寄与を明らかにするため、 $1R \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ の鏡像異性体である $[Co(R-pabn)][Fe(tp)(CN)_3](BF_4) \cdot 2MeOH$ ($1S \cdot 2MeOH$) の合成と単結晶構造解析を行った。

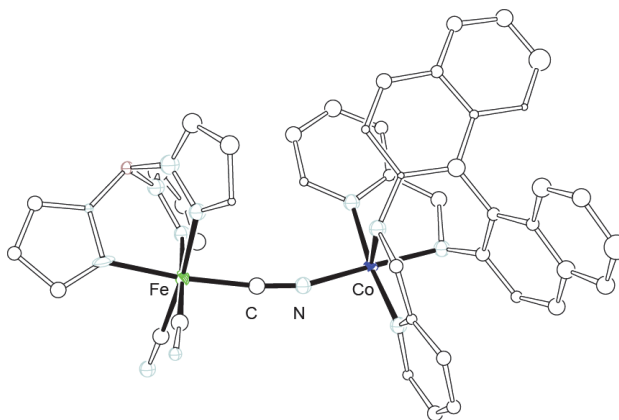
2 実験

鉄(III)トリシアノ錯体 $(Bu_4N)[Fe(III)(CN)_3(tp)]$ と $Co(II)(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ および S 配座をもつキラル二座配位子(S)- $pabn$ をメタノール中で反応させることで、 $1S \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ を緑色針状結晶として得た。単結晶 X 線回折実験には BL-8A の IP 回折計を用いた。測定は 100 K で行い、放射光の波長は 1.00 \AA をもちいた。

3 結果および考察

コバルトイオンに対する補助配位子として、 S 配座をもつキラル二座配位子(S)- $pabn$ をもちいることで、 $1R \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ と同様の矩形型一次元鎖構造をもつ錯体 $1S \cdot 2MeOH$ を得た。100 K で得られた単結晶構造を図 1 に示す。 $1S \cdot 2MeOH$ はキラルな空間群 $P2_12_1$ で結晶化し、鉄イオンとコバルトイオンがシアニ化物イオンで交互に架橋された矩形一次元鎖を形成していた。 $[Fe(CN)_3(tp)]$ の 3 つのシアニ化物イ

オンのうち、2 つが隣接するコバルトイオンに配位することで、一次元鎖状構造をとっている。コバルトイオンにはキラルな四座配位子(S)- $pabn$ が配位し、 $[Fe(CN)_3(tp)]$ のシアニ化物イオンが cis 位から 2 つ配位することで歪んだ六配位八面体構造を持っていた。コバルトイオン中心は Δ 型絶対配置をもっており、ホモキラルな構造をもつ。他の物性測定から、 $1S \cdot 2MeOH$ は $1R \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ とまったく同様の性質を示すことが明らかとなった。

図 1 $1S \cdot 2MeOH$ の ORTEP 図

4 まとめ

以上、本研究では、ホモキラルな構造をもつ矩形一次元鎖錯体の物性に対するキラリティーの寄与を明らかにするため、鏡像異性体を新たに合成し、その構造を明らかにした。

参考文献

- [1] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592 (2011).
- [2] M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I. P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6361 (2012).
- [3] N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.* **4**, 921 (2012).

* oshio@chem.tsukuba.ac.jp