

## ヘキサキス DMF 金属錯体の構造比較

○阿部啓太<sup>1</sup>、鈴木遼<sup>2</sup>、千葉友香子<sup>3</sup>、山口亮<sup>3</sup>、崎山博史<sup>2</sup><sup>1</sup>和洋国府台女子高等学校 (〒272-8533 千葉県市川市国府台 2-3-1)<sup>2</sup>山形大学理学部物質生命化学科 (〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)<sup>3</sup>山形大学大学院理工学研究科 (〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)

## 【緒言】

磁気的性質に大きな影響を与える零磁場分裂は、金属イオン周りのわずかな構造ひずみによって変化する。そこで構造ひずみの要因を解明し、自在に制御できれば磁性体開発に役立つ。これまでにヘキサキス DMF ニッケル(II)錯体 (DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド) が配位子間水素結合によってニッケル(II)イオン周りに三回軸方向の圧縮ひずみを起こしていることを解明した (図1) [1]。本研究ではニッケル以外のヘキサキス DMF 金属錯体の構造特性とその制御要因を解明することを目的として、密度汎関数法による計算をおこなった。

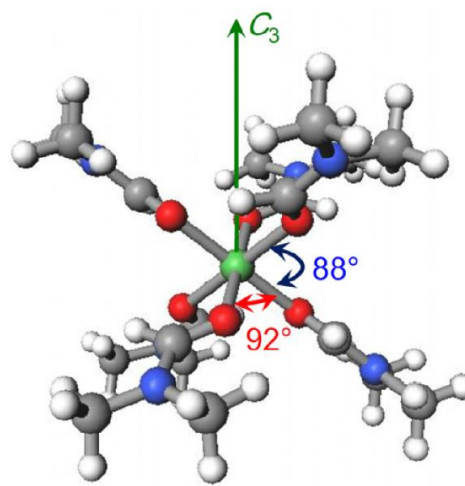


図1 三回軸方向に圧縮されたヘキサキス DMF ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$

## 【方法】

構造最適化には密度汎関数法を用い、LC-BOP/6-31G\*で GAMESS を用いておこなった。

## 【結果】

ニッケル以外の二価イオンとして、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、亜鉛、ベリリウム、マグネシウム、カルシウムの二価イオンを中心金属として持つヘキサキス DMF 金属錯体の構造最適化をおこなった。いずれの場合にも、ニッケル錯体同様の配位子間水素結合がみられ、三つの DMF 分子が水素結合によって結びついた九員環構造 (図2) を形成していることが分かった。また、ほとんどの錯体がニッケル錯体同様に三回軸方向の圧縮ひずみを示したのに対し、イオン半径が大きなカルシウムイオンだけは、三回軸方向の伸長ひずみを示した。

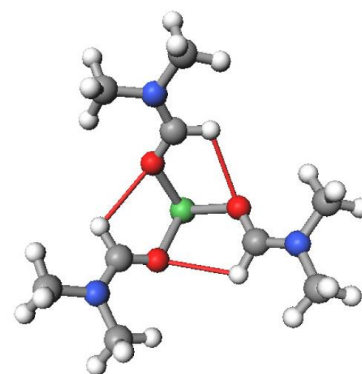


図2 水素結合によって作られた九員環構造

## 参考文献

[1] K. Abe, Y. Chiba, R. Yamaguchi, H. Sakiyama, *J. Comp. Chem., Jpn.*, **2013**, *12*, 168-171.