

1C18

TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 8 核キューブ型錯体の電子状態変換

(¹筑波大院数物、²茨城大院理) ○三ツ元清孝¹, 西川浩之², 大塩寛紀¹

【序】磁性と電気伝導性の共存する分子性物質に関する研究は、負の磁気抵抗効果や磁場誘起超伝導などの興味深い物性の発現が期待されるため盛んに研究されている。我々はこれまでにテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に直接金属イオンが配位した物質の開発を行っており、半導体挙動を示す部分酸化塩 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2](\text{PF}_6)$ (HsaeTTF = (4-(2-salicylidene iminoethylthio-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF))¹ や TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 Fe-Ni8 核錯体 $\{\text{Na} \subset [\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L})_4]\}(\text{BF}_4)_2(\text{BPh}_4)$ (**1**, tp = trispyrazolylborate, 図 1)² について報告した。**1** は 8 つの遷移金属イオンを立方体の頂点にもつキューブ型錯体であり Fe イオンは 3 価/2 価の混合原子価状態であることをメスbauer測定より明らかにしている。今回、**1** の酸化還元プロファイルについて

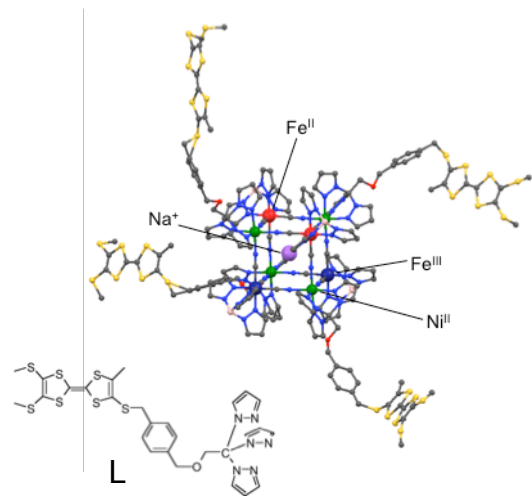


図 1. 配位子 L および **1** の結晶構造をもとにした分子モデル. コア構造: 結晶構造解析, TTF 部位: 分子モデル. Parameter: Cubic $Pn3m$, $a = 63.217(1) \text{ \AA}$, $V = 250560(120) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.26$.

より詳細に評価するために、電解紫外可視吸収スペクトルを測定した。また同様のキューブ骨格をもち、4 つの Fe イオンが 3 価である 8 核錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{pztp})_4(\text{L})_4](\text{PF}_6)_4$ (**2**, pztp = tetrakispyrazolylborate, 図 4) を新たに合成し、構造、電気化学ならびに **1** との磁性の比較を行った。

【結果と考察】 **1** の DPV (図 2) は酸化側・還元側にそれぞれ 2 つずつの電流ピークが観測される。1.2 V, -0.4 V vs. SCE におけるバルク電解より移動電子数を見積もると、酸化側で 10.1 電子、還元側で 1.67 電子であった。このことより、酸化側は 4 つの TTF および 2 つの Fe^{II} イオンの酸化による 10 電子移動過程、還元側は 2 つの Fe^{II} イオンの還元による 2 電子移動過程であると帰属される。また、**1** の近赤外領域の吸収スペクトルより 1200 nm 付近に $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の IVCT に対応するブロードな吸収帯 (remote IVCT) が観測され、電子カップリングの大きさから弱くカップルした

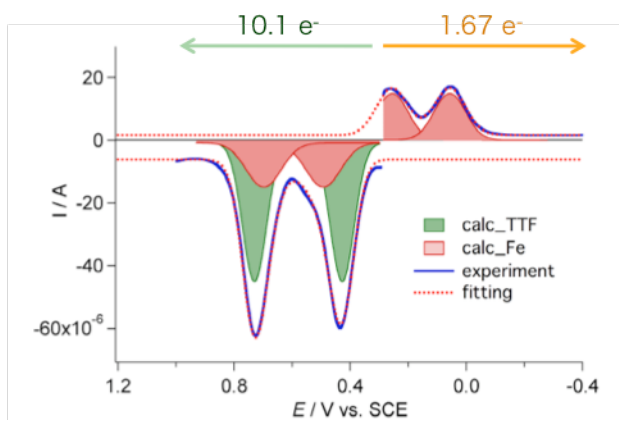


図 2. **1** の DPV とその解析およびバルク電解により見積もられた移動電子数

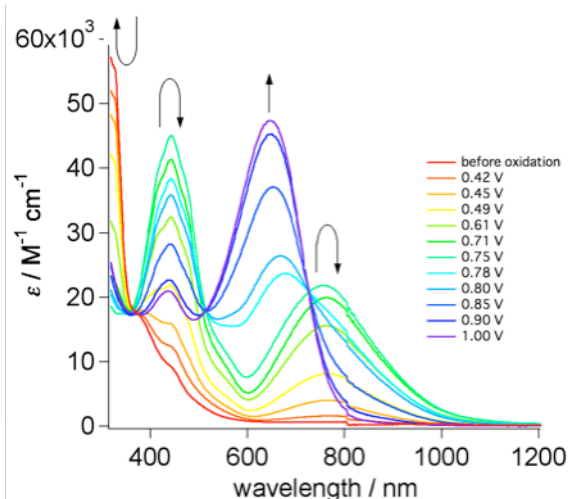


図 3. **1** の電解紫外可視吸収スペクトル

Class II 混合原子価錯体であるとわかった。酸化側における電解紫外可視吸収スペクトル (図 3) では、5 電子酸化過程 (4 つの TTF と 1 つの Fe^{II} イオンの酸化過程)において、 Fe^{III} LMCT (420 nm) の増加と TTF^{+2} 量体 (756 nm, 412 nm) に由来する吸収帯の増加が見られた。 TTF^{+2} 量体に由来する遷移が観測されたことから、5 電子酸化体 $\{\text{Na} \llbracket [\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L})_4] \rrbracket^{8+}$ は、溶液中で TTF^{+} 部位の π -スタックによる多量体を形成していると考えられる。10 電子酸化過程 (4 つの TTF^{+} と 1 つの Fe^{II} イオンの酸化過程) では TTF^{+} 由来の吸収帯の減少と TTF^{2+} 由来の強い吸収帯 (640 nm) の増加が等吸収点をもって観測され、 Fe^{III} LMCT 吸収帯が始状態に比べ 2 倍に増加していた。この結果は **1** の 5 電子酸化体、10 電子酸化体の酸化状態がそれぞれ $\{\text{Na} \llbracket [\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L}^{+})_4] \rrbracket^{8+}$, $\{\text{Na} \llbracket [\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L}^{2+})_4] \rrbracket^{13+}$ であるという DPV からの考察に対応している。

錯体 **2** の合成は Na イオンをキューブ内に内包させない条件で行った。エタノール/アセトン溶液から結晶化させた **2** の X 線構造解析結果を図 4 に示す。**2** は 4 つの Fe^{III} イオンと 4 つの Ni^{II} イオンが 12 個の CN で架橋されたキューブコアをもつが、**1** と違い Na イオンをキューブ骨格内に内包していない。また、 PF_6^- アニオンと錯体カチオンの交互積層によりタワー状に積層したパッキング構造をもつ。**2** の電子状態はメスバウアー測定および **1** との吸収スペクトルの比較から、すべての Fe イオンが 3 価であることが明らかとなった。

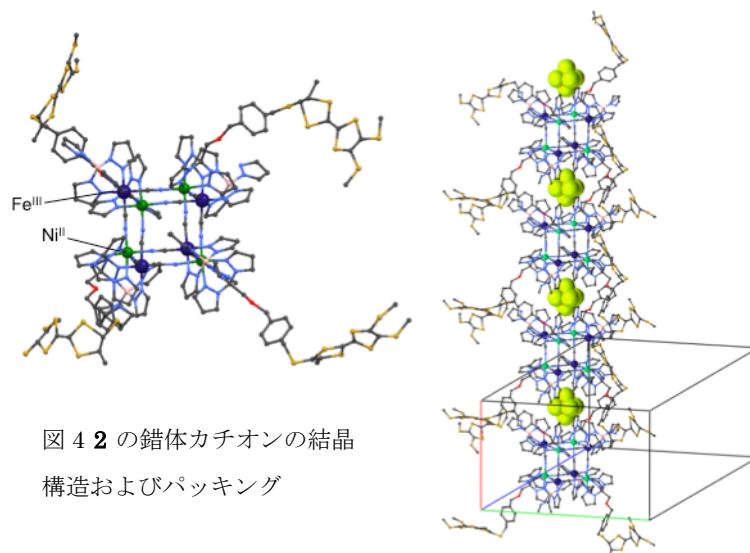


図 4 **2** の錯体カチオンの結晶構造およびパッキング

1, 2 の磁化率の温度依存性を図 5 に示す。**1, 2** の室温における $\chi_m T$ 値は電子状態から予想される値をそれぞれ示し温度の低下とともに増加した。このことより、**1, 2** は Fe^{III} , Ni^{II} イオン間に CN を介した強磁性的相互作用が働くと考えられる。また、極低温の交流磁化率測定では **1** において周波数に依存する虚部の応答を示すが **2** では示さない。解析の結果 **1** が基底スピン状態 $S=5$ 、活性化障壁 11.2 K の単分子磁石であるとわかった。単分子磁石挙動の発現には高い磁気異方性が必要とされる。このような違いは、磁気異方性が **2** において等方的であるのに対し、**1** が常磁性 Fe^{III} 種の部分的欠損によって異方的であるためと考えられる。

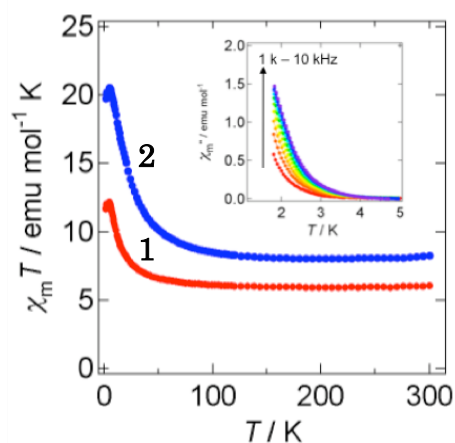


図 5. **1, 2** の $\chi_m T$ vs. T plots と (inset) **1** の交流磁化率

1. 西川 第 3 回分子科学討論会 3P058.
2. 三ツ元 日本化学会第 90 回春季年会 3C1-38.