

遷移金属アセチリド錯体を用いた磁性体の開発

(分子研) ○西條 純一, 西 信之

【研究の背景】遷移金属アセチリド錯体は、磁性源となる遷移金属イオンに対しエチニル基が配位した $M-C\equiv C-R$ という配位結合を持つ物質群である。本物質群は、数多くの分子性磁性体を与えているニトリル錯体 $M-N\equiv C-R$ の等電子体であるが、大気中で不安定な錯体がほとんどであるため磁性体の開発はほとんど行われていなかった。しかし近年、酸素・水の存在下でも安定な磁性遷移金属アセチリド錯体が開発され始めたことから、我々はそういった安定な錯体からなる分子性磁性体の開発を試み、遷移金属アセチリド錯体としては初の磁性体となる $[CrCyclam(C\equiv C-3-Thiophene)_2][Ni(mdt)_2]$ (フェリ磁性体) および $[CrCyclam(C\equiv C-Ph)_2][Ni(mdt)_2](H_2O)$ (弱強磁性体) を構築、昨年のも分子科学討論会にて報告した。

しかし残念ながら、これらの磁性体においては分子間相互作用の主役を担うのは Cyclam 環での分子間接触であり、アセチリド部位を介しての相互作用は補助的な役割にとどまっていた。そこで今回、アセチリド部位が分子間相互作用の中心となるような系を構築し、アセチリド化合物というものが分子性磁性体構築のうえでどの程度有用なものであるのかを明らかにすべく物質開発およびその特性評価を行った。

【方針と結晶構築】安定な遷移金属アセチリド錯体 $[CrCyclam(C\equiv C-R)_2]^+$ をカチオンに用いた磁性物質においては、対アニオンがカチオン中のアセチリド部位 ($-C\equiv C-R$) を避け、Cyclam 環に近い位置に配置する結晶構造をとることがほとんどであった。これはアセチリド部位が負電荷を持ち、対アニオンとの間に静電反発が生じることが原因であると考えられる。そこで静電反発の効果を押さえるためにアセチリド上での負電荷の非局在性を増すこと、また対アニオンとの間の軌道の重なりを増やしアニオンとの接触を安定化するという観点から、広い π 電子系を持つ 2-Ethynyl-6-methoxynaphthalene を配位子として利用した。対アニオンとしては、アセチリド部位の負電荷を受け入れやすいよう、電子親和力が強くかつ π 系をもつアニオンとして TCNQ を選択した (図 1)。結晶は複分解により作成し、 $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2](CF_3SO_3)$ の 1,2-dichloroethane (DCE) 溶液と $Bu_4N-TCNQ$ の DCE 溶液からは $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2](TCNQ)(DCE)$ (1) の単結晶を、 $Bu_4N-TCNQ$ 溶液に中性の TCNQ 分子をあらかじめ加えておくことにより $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2](TCNQ)_2(DCE)$ (2) の単結晶を得た。

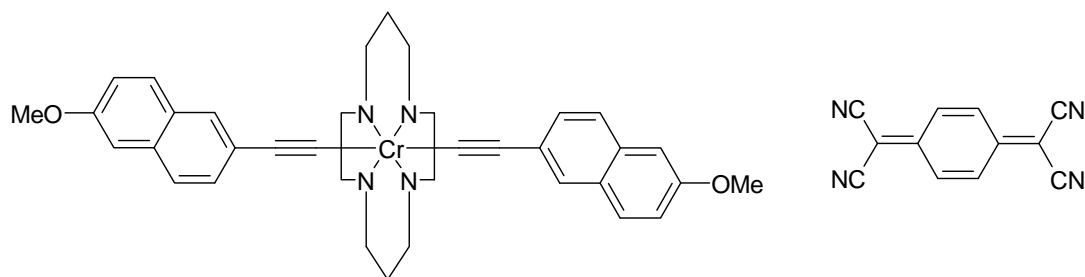


図 1. $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2]^+$ (左) および TCNQ (右)

【結果】**1**, **2** 両結晶とも、カチオンとアニオン (TCNQ⁻, もしくは TCNQ₂⁻) が交互に並んだ 1 次元鎖を基本構造とする結晶であった。両者の鎖状構造を図 2 に示す。

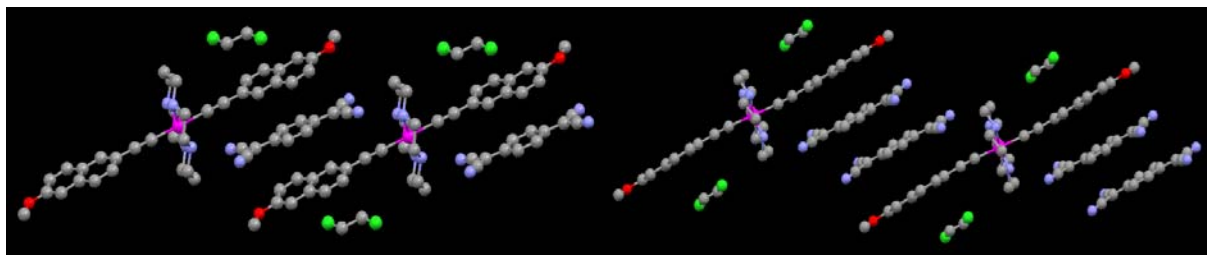


図 2. **1**(左)および**2**(右)の結晶における鎖状構造

両者とも、カチオンのナフタレン環と TCNQ の分子面が積層するような配置をとっており、ナフタレン環の裏側は DCE 分子により隣接する 1 次元鎖と分離されている。これにより、主要な分子間接触はアセチリド配位子を介したものと成る結晶構造であることがわかった。TCNQ の価数を TCNQ 分子内の結合長から見積ると、**1** においては -1 価、**2** においては TCNQ 1 分子あたり -0.5 価 (TCNQ 二量体あたり 1 電子) となり、いずれの結晶においてもカチオンの $S = 3/2$ のスピとアニオンの $S = 1/2$ のスピが交互に並んだフェリ鎖となっている。

両結晶の磁気特性は、結晶構造から推定されるとおりの $S = [3/2-1/2]$ の 1 次元フェリ鎖モデルでよく再現することができた (図 3)。鎖内の相互作用は **1** で $2J = -19.7$ K, **2** で -4.7 K, 鎖間の相互作用は 0.2 および 0.1 K 程度と求まった。

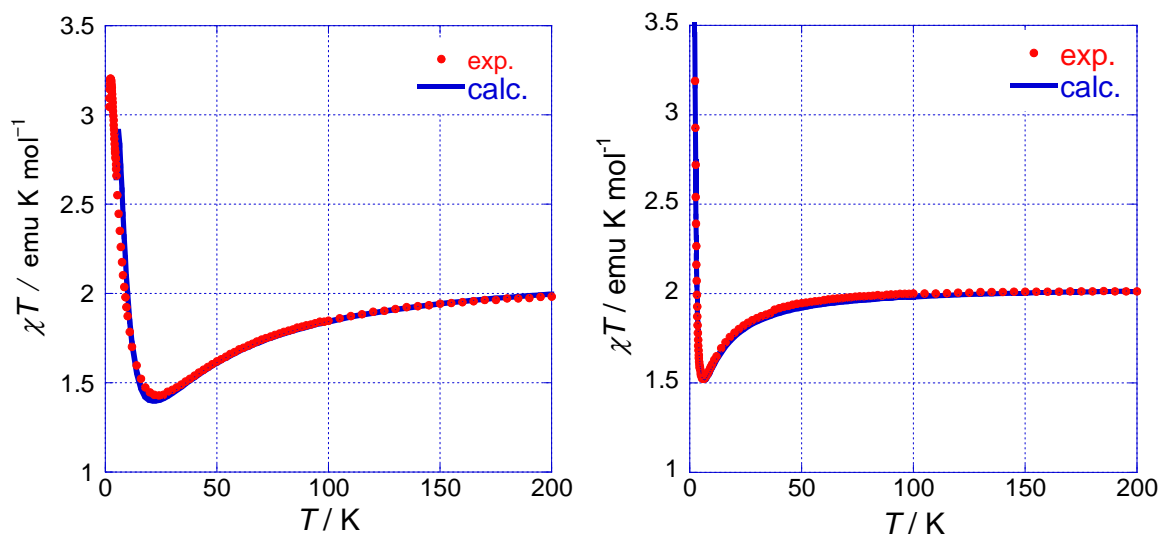


図 3. **1**(左)および**2**(右)の磁気特性. 青の実線は $3/2-1/2$ フェリ鎖モデルによるフィッティングであり、それぞれ鎖内相互作用 $2J = -19.7$ および -4.7 K である。

2 における鎖内相互作用 -4.7 K は 2 量体化により TCNQ 上のスピ密度が下がっていることから若干弱めな値となっているが、**1** の結晶における約 -20 K の相互作用は磁性体を構築するうえでは十分に強い相互作用であり、アセチリド錯体はそのエチニル基を介した中心スピと隣接分子との間の相互作用において分子性磁性体として十分な可能性があることを明らかとなった。また、広い π 系を持った分子を置換基として用いることの有用性も確認できたことから、今後さらなる物質開発を行い磁気転移を示す系の構築を目指す予定である。