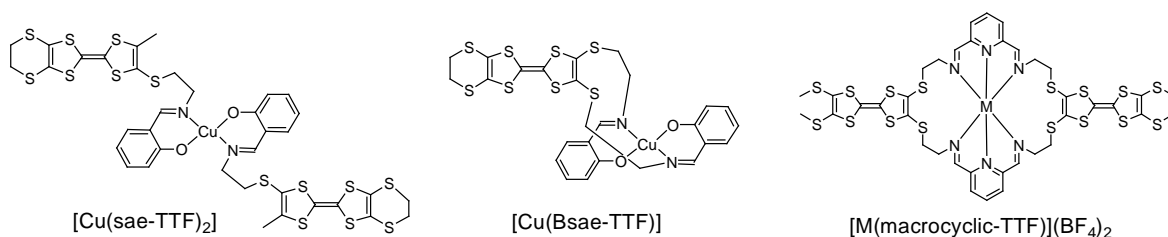


TTF 部位を有する新規金属錯体の合成と物性

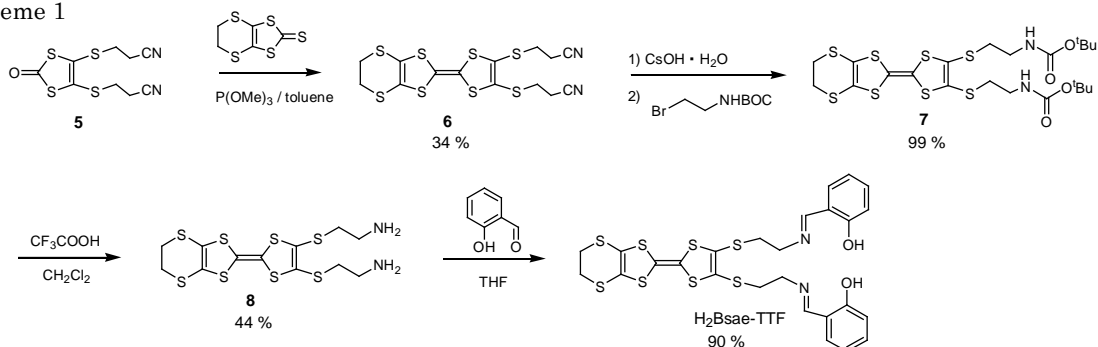
(茨城大院理*, 筑波大院数物**) ○西川浩之*, 北畠亮介**, 大塩寛紀**

【序】磁性と電気伝導性が共存する分子性物質の開発研究は、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ことから盛んに研究されている。中でも、より強い磁性と電気伝導の相互作用を目指して、常磁性金属イオンに有機ドナーであり分子性導体の主要分子であるテトラチアフルバレン (TTF) が直接配位することが可能な配位子、ならびにその金属錯体の合成が多数報告されてきた¹。しかし、それらの多くは、TTF 部位が酸化されていない中性状態のものか、酸化されていたとしても完全に酸化されているため伝導性が発現していない。これに対し、我々はこれまでに TTF 誘導体がシッフ塩基型配位示子を通して、直接常磁性金属イオンに配位した物質である $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{HsaeTTF} = (4-(2\text{-salicylideneiminoethylthio-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF}))$, 図1)²において、TTF 部位が部分酸化状態にある塩の開発に成功し、半導体的ではあるものの、TTF-配位型金属錯体としては比較的高い電気伝導を実現している。また、TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 Fe-Ni8 核錯体 $\text{Na}[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L})_4](\text{BF}_4)_2(\text{BPh}_4)$ (**1**, $\text{tp} = \text{trispyrazolylborate}$)³についても報告してきた。**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状錯体であり 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バウアー測定より明らかにしている。今回、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ と同様、シッフ塩基配位部位を有する4座配位子 ($\text{H}_2\text{Bsae-TTF}$), およびマクロサイクリック TTF 配位子を新たに合成し、それらの金属錯体の単離に成功したので報告する。

図1. TTF-金属錯体, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sae-TTF})_2]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$, および $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})](\text{BF}_4)_2$

【結果および考察】新規シッフ塩基型4座配位子 $\text{H}_2\text{Bsae-TTF}$ の合成は、2座配位子の合成と同様に行った (スキーム1)。シアノエチル基で保護した TTF 誘導体を脱保護し、2段階でアミン誘導体とした後、アルデヒドと反応させることによりシッフ塩基型 TTF-配位子 $\text{H}_2\text{Bsae-TTF}$ を得た。

Scheme 1



この配位子を塩基存在下、酢酸銅(II)と反応させることにより、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ が赤褐色板状結晶として得られた。図2に $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ の分子構造を示す。この錯体は部分電荷移動塩を与える $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ と同様、シッフ塩基配位子連結部位であるエチル基が折れ曲がり、金属錯体部位がTTF部位と積層した構造をとっている。ただし、4座配位子であることから、Cu(II)イオンへは、1分子のTTF-配位子が配位している。 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ は $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ と同様、TTF部位に由来する酸化還元波が観測されたことから、部分酸化塩が得られる可能性がある。現在電解法により部分酸化塩の作製を試みている。

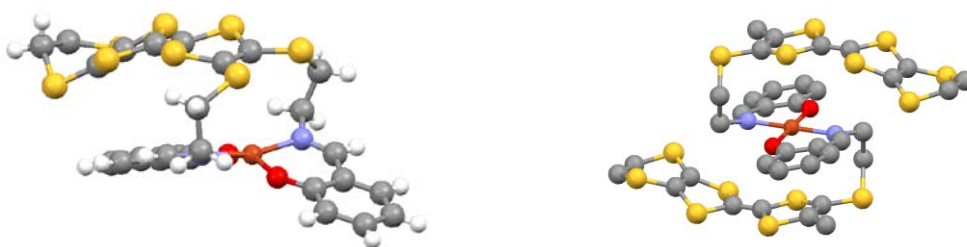


図2. (a) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ および (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ の分子構造

6座配位子であるマクロサイクリックTTF配位子も同様にTTFのアミン誘導体へ合成した。この配位子は、種々の金属イオンとの間で錯形成し、 $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$)が得られている。 $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})(\text{BF}_4)_2]$ の金属錯体部分の構造を図3に示す。この錯体は、配位子の6つの窒素原子が金属イオンに配位し、八面体型構造をとっている。すべての金属錯体も同様の構造をとっている。この錯体もTTF部位に由来する2段階の可逆な酸化還元波が $+0.60 \sim +0.63\text{V}$, $+0.82 \sim +0.85\text{V}$ (V vs. SCE)に観測された。これらTTF由来の酸化還元波に加え、Fe錯体では $+1.46\text{V}$ に $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ に対応する、またCo錯体では -0.40V に $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ に対応する酸化還元波が観測された。Fe錯体では、100 KにおけるFe(II)-N間の平均配位結合距離が 1.936 \AA であり、Fe(II)低スピン錯体の典型的な値であった。これに対し、Co錯体の100 KにおけるFe(II)-N間の平均配位結合距離は 2.008 \AA であり、Co(II)低スピンとCo(II)高スピン錯体の中間的な値であった。図4にCo錯体の磁化率の温度依存性を示す。 $\chi_m T$ 値から100 K以下の温度で低スピン状態であると考えられる。 $\chi_m T$ 値は135 K付近から緩やかに増加し、スピントスオーバー挙動を示した。400 Kにおける値は $0.97 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ であることから、このCo錯体は400 Kにおいて、約52%のCo(II)イオンが高スピン状態へと転移していると考えられる。現在、この錯体の部分酸化も試みている。

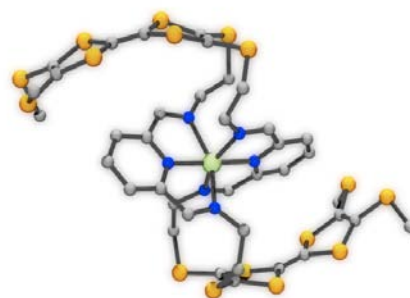


図3. $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})]^{2+}$ の構造

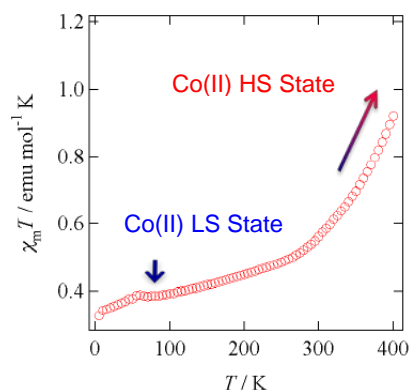


図4. $[\text{Co}(\text{macrocyclic-TTF})](\text{BF}_4)_2$ の磁化率の温度依存性

1. D. Lorcy *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 1398.
2. 西川 第3回分子科学討論会 3P058. 3.三ツ元 日本化学会第90回春季年会 3C1-38.