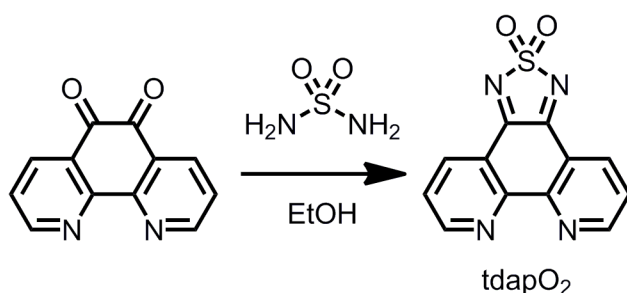


新規フェナントロリン誘導体 tdapO_2 を用いた ラジカルアニオン塩の合成、構造、磁性

(¹名大院・理、²名大・物質国際研) ○珠玖良昭¹、水津理恵²、阿波賀邦夫²

【序】分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、一次元系の物質、超伝導や強磁性、さらには無機物には見られない物性など様々な特性が見出されてきた。この中で、ラジカル化合物の不対電子は、キャリア、スピンの両面から注目を集め多くの研究がなされており、 TCNE^- 、 TCNQ^- や DCNQI^- といったラジカルアニオンの塩では、 π - π 相互作用と金属イオンへの配位結合により三次元的なネットワーク構造を有するものが多く見つかっている。特に TCNE ラジカルアニオンの金属錯体は室温で強磁性体となる $\text{V} \cdot \text{TCNE}$ をはじめ多くの磁気秩序を示す化合物が報告されており、ラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。そこで、我々はラジカルアニオン配位子を用いたネットワーク構造を有する分子性磁性体の構築を目指し、新規チアジアゾールジオキシド化合物 $[1,2,5]\text{thiadiazolo}[3,4-d][1,10]\text{phenanthroline}$ (tdapO_2) という分子を設計した。 tdapO_2 はチアジアゾールジオキシド部位の電子吸引性によるアクセプター性に加え、分子両末端に配位部位が存在することで多次元的なネットワーク構造の形成が期待されるため、分子磁性体の構築に非常に有用な化合物である。本研究では tdapO_2 とそのラジカルアニオンを新規に合成し、単結晶X線構造解析と磁気測定を行った。

【実験】チアジアゾールジオキシド部位を有する1,10-フェナントロリン誘導体 tdapO_2 をスキーム1に示した反応により新規に合成した。CV測定の結果より、 tdapO_2 は -0.478 、 -1.32 Vと還元側に二つの可逆な酸化還元波を有し、比較的良好なアクセプターであることを確かめた(図1)。この tdapO_2 を電気化学的に還元することで $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ 、 $\text{Rb} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ 、 $\text{Cs}_7 \cdot (\text{tdapO}_2)_6 \cdot \text{ClO}_4$ の結晶を、ヨウ化物イオンにより化学的に還元することで $\text{K} \cdot \text{tdapO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{tdapO}_2 \cdot \text{I}$ 、 $\text{Hpda} \cdot \text{tdapO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Hpda : 4-amino anilinium ion)の結晶を得ることに成功したため、単結晶X線構造解析および磁気測定を行った。



スキーム1、 tdapO_2 の合成

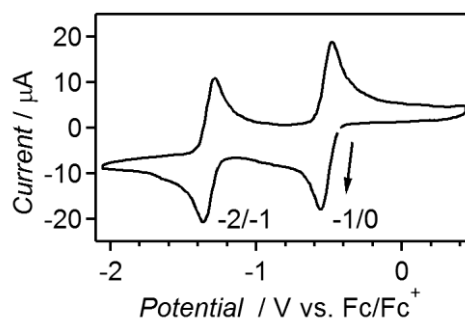


図1、 tdapO_2 のCV

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析の結果、アルカリ金属塩ではチアジアゾールジオキシド、フェナントロリン両部位が配位子として (図 2 a - c)、アンモニウム塩では両部位が水素アクセプターとして働くことが確認され (図 2 d)、それに加えて π - π 相互作用による積層構造により多次元的なネットワーク構造を形成していることが分かった。カリウム塩は、カリウムイオンと tdapO_2 が 1 : 1 と 1 : 2 それぞれの比で結晶化した塩が得られており、1 : 1 塩では等間隔の π スタックと配位結合による 2 次元的な構造が見られ、1 : 2 塩ではアニオンラジカルと中性分子が交互に並んだ電荷秩序状態の形成が見られた (図 2 b)。また、セシウム塩 $\text{Cs}_7 \cdot (\text{tdapO}_2)_6 \cdot \text{ClO}_4$ では、 tdapO_2 ラジカルアニオンと ClO_4^- がセシウムイオンへ配位することにより特徴的なカゴメ格子を形成していた (図 2 c)。磁気測定から、アルカリ金属塩では反強磁性的な相互作用が、アンモニウムイオンでは強磁性的な相互作用がみられた。 $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ は反強磁性的な相互作用を有しており、低温ではスピンキャントによるものと思われる挙動が見られた (図 3)。当日はこれらの構造と磁性について詳細に報告する。

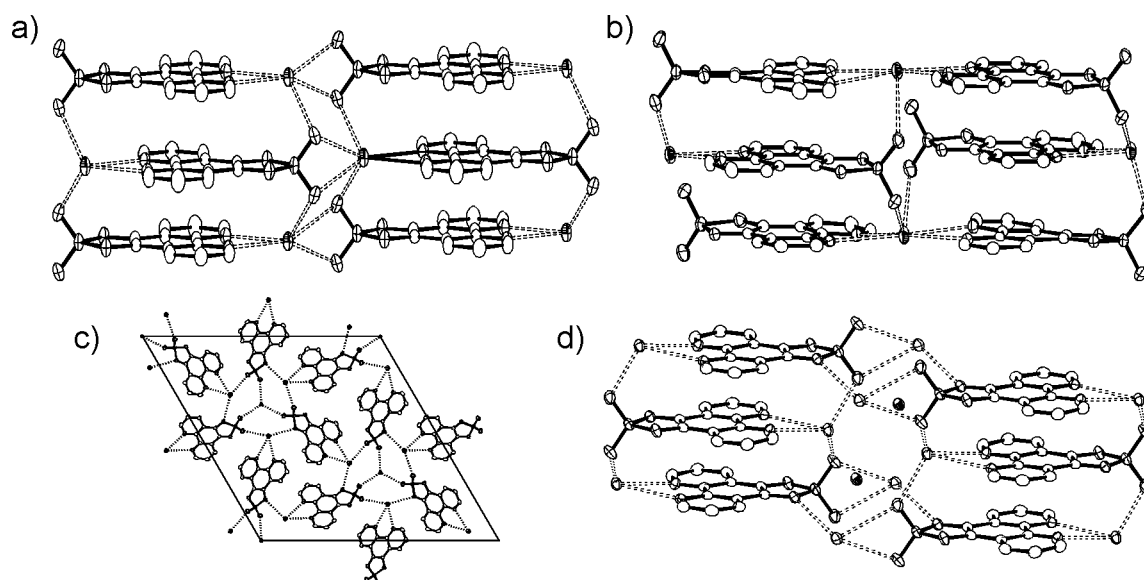


図 2、 tdapO_2 塩の結晶構造：

(a) $\text{K} \cdot \text{tdapO}_2$ 、(b) $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ 、(c) $\text{Cs}_7 \cdot (\text{tdapO}_2)_6 \cdot \text{ClO}_4$ 、(d) $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{tdapO}_2 \cdot \text{I}$

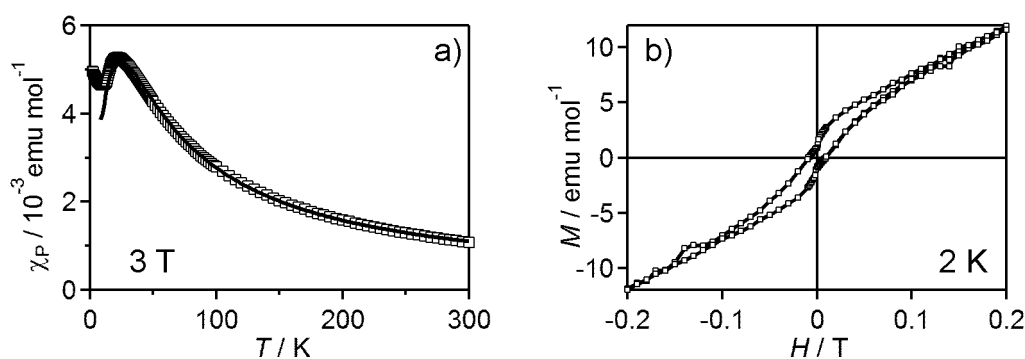


図 3、 $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ の磁化率の温度依存性 (a) と磁化曲線 (b)