

配位能を有する tdapO_2 ラジカルアニオンを用いた
遷移金属錯体の構造と磁性

(名大・物質国際研) 珠玖良昭、水津理恵、阿波賀邦夫

Crystal structures and magnetic properties of radical anion tdapO_2
coordinated transition metal complexes

(RCMS, Nagoya Univ.) Yoshiaki Shuku, Rie Suizu, Kunio Awaga

【序】 分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、低次元的な物性、超伝導や強磁性など様々な特性が見出されてきた。この中で、ラジカル化合物の対電子は、キャリアと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 $\text{V} \cdot \text{TCNE}$ [1]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、我々は配位能を有する新規電子アクセプター分子[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline 1,1-dioxide (tdapO_2) を設計した (図 1 a)。CV から tdapO_2 は良好なアクセプター性を有することが (図 1 b)、溶液の EPR 測定から還元種は分子全体に非局在化した対電子を有することが分かっている。また、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンをカウンターカチオンとするラジカルアニオン塩の単結晶も得られており、これらの塩では π スタックに加え、フェナントロリンとチアジアゾールジオキソド両部位における配位結合および水素結合によって多次元的な結晶構造が形成されることを明らかにした[2]。本講演では、 tdapO_2 ラジカルアニオンを配位子とした遷移金属錯体の構造と磁性について報告する。

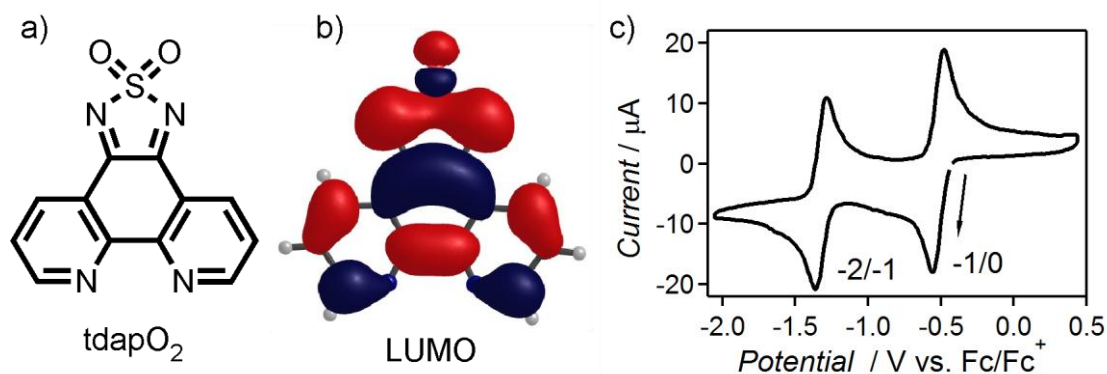


図 1、(a) tdapO_2 の分子構造。(b) tdapO_2 の LUMO。(c) 1 mM tdapO_2 のアセトニトリル溶液 (100 mM TBA ClO_4 を含む) のサイクリックボルタモグラム

【実験】本研究では、0 価の遷移金属による tdapO_2 の還元を試みた。H 字型のガラスセルを用いて、中性の tdapO_2 と単体金属 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) を溶媒中で徐々に反応させることにより遷移金属錯体の単結晶の育成に成功した。また、これらの錯体の単結晶 X 線構造解析および磁気測定を行った。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析の結果、得られた単結晶は $[\text{M}(\text{tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) であり、中心金属の異なるすべての錯体において同じ構造であることが分かった。例として図 2 に Mn 錯体の分子構造を示す。結晶中には、錯体および溶媒分子しか含まれておらず、錯体は電気的に中性であった。錯体は二重回転軸を有しており、遷移金属イオンには結晶学的に等価な二分子の tdapO_2 (**1** および **1'**) とそれらとは独立な一分子の tdapO_2 (**2**) が配位しており、**1** と **2** のチアジアゾール環の結合長に顕著な差が見られた。現在までに得られているすべてのラジカルアニオン塩の単結晶構造において、中性の tdapO_2 の反結合性の軌道 (図 1 b) に一電子入ることを反映した顕著な結合長の変化 (~4%) が見られている[2]。これと同様にして錯体の tdapO_2 の価数を見積もったところ、二分子 (**1** および **1'**) がラジカルアニオン、もう一分子 (**2**) が中性と、錯体上で電荷が局在していることが分かった。さらに、銅錯体における特徴的なヤーンテラー歪みをはじめとして、金属-窒素間の配位結合長も二価の無置換フェナントロリン錯体のものとよい一致が見られたことから、結晶構造解析を行った 123 K において、錯体が $[\text{M}^{2+}(\text{tdapO}_2^{\cdot-})_2(\text{tdapO}_2^0)]$ であることを明らかにした。このことから、合成に用いた単体金属は、金属源としてだけでなく還元剤としても働いていることが確かめられた。当日は、ラジカルアニオン配位子を有する遷移金属錯体の構造と磁性について詳細に報告する。

[1] J. M. Manriquez, G. T. Tee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **252**, 1415-1417 (1993).

[2] Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **50**, 11859-11861 (2011).

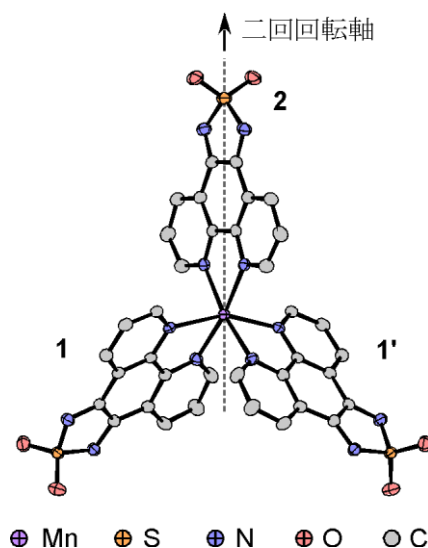


図 2、 $[\text{Mn}(\text{tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子構造

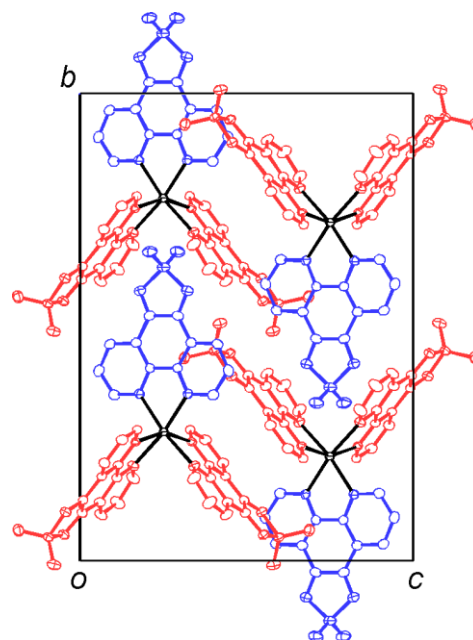


図 3、 $[\text{Mn}(\text{tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (青: 中性 tdapO_2 、赤: ラジカルアニオン tdapO_2)