

2P034

ビオロゲン・金属ジチオレン系電荷移動塩の合成・結晶構造・ 磁気物性

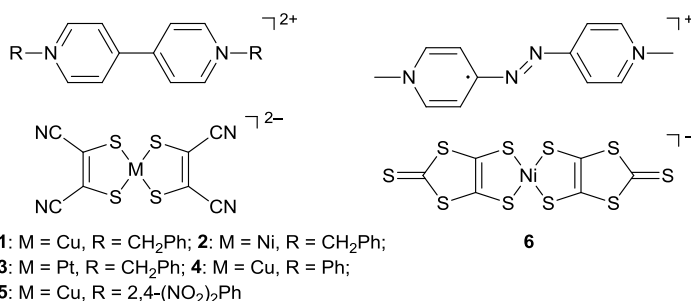
(神戸大院・理¹、東邦大・理²) 舟浴佑典¹、持田智行¹、加知千裕²

Preparation, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Viologen–Metal Dithiolenes Salts

(Kobe Univ.¹, Toho Univ.²) Yusuke Funasako¹, Tomoyuki Mochida¹, Chihiro Kachi-Terajima²

【序】 TTF–クロラニルに代表される平面π分子系の電荷移動錯体においては、光・温度・圧力によって電荷移動度が変化し、中性状態 (D^0A^0)からイオン性状態 (D^+A^-)に転移する中性–イオン性転移が知られている。当研究室では過去に、ビフェロセン誘導体と TCNQ からなる錯体が合成されており、この錯体が一価 (D^+A^-)–二価 ($D^{2+}A^{2-}$)相転移に伴う磁気転換を示すことを報告している¹⁾。今回我々は、平面π系分子を用いた高次の価数転移の実現を目的として、ビオロゲンに着目した。この分子はジカチオン (D^{2+})、ラジカルカチオン ($D^{\bullet+}$)、中性状態 (D^0)の三段階の酸化状態を持つ。Kisch らによってビオロゲン–金属ジチオレン系塩が多数合成されており²⁾、その多くは二価錯体 ($D^{2+}A^{2-}$)であるが、一価錯体 ($D^{\bullet+}A^-$)も存在することが知られている。これらは価数転移の探索対象として有用な物質群であると考えられるが、その構造や磁気物性に関しては未知な点が多い。

本研究では、*N*-置換ビオロゲン誘導体と金属ジチオレンからなる二価錯体 (Scheme 1, **1–5**)を合成し、その構造および磁気物性について検討を加えた³⁾。また、一価錯体の **6** は二価錯体との境界近傍に位置すると期待される。文献では、この物質の DMF 溶媒和物⁴⁾が知られているが、ここでは合成法の検討と磁気物性の評価を行った。



Scheme 1. 本研究で用いたビオロゲン–金属ジチオレン錯体の構造式。

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

錯体 **1–5** は、*N*-置換ビオロゲン誘導体の塩化物塩を水/エタノールに溶解させ、(NBu₄)[M(mnt)₂] (M = Cu, Ni, Pt)のアセトン溶液と混合、拡散させることで黒色もしくは茶色針状結晶として得られた。これらは *N*-置換ビオロゲンと [M(mnt)₂] を 1:1 の比で含む二価の塩 ($D^{2+}A^{2-}$)であった。錯体 **1–3** では可視から近赤外領域にかけて幅広い吸収が見られた。これは、[M(mnt)₂]²⁻からビオロゲンジカチオンへの電荷移動 (CT)吸収に帰属される。極大吸収波長はジアニオンの酸化電位 ($E^{2-/1-}$)に依存しており、**1** ($E^{2-/1-} = 330$ mV)では 700 nm、**2** ($E^{2-/1-} = 226$

mV)および **3** ($E^{2-/1-} = 210$ mV)では 850 nm 付近にピークが見られた。錯体 **4** では 750 nm 付近に同様の CT 吸収帯が観測された。一方、錯体 **5** では CT 吸収は見られなかった。錯体 **6** は(アゾビス(ピリジニウム))(PF₆)₂ と (NBu₄)₂[Ni(dmit)₂]をそれぞれアセトンに溶解させ混合し、-35°C に冷却することで茶色粉末として得られた。この錯体はアニオンとカチオンの比が 1:1 の一価塩 (D⁺A⁻)であり、CT 吸収に対応するピークは見られなかった。

2. 結晶構造

錯体 **1-3** はいずれも同形結晶であった。ジカチオンとジアニオンは *b* 軸方向に沿って交互積層構造 (...D²⁺A²⁻D²⁺A²⁻...)をとっており (Fig. 1a)、カラム間ではジカチオン・ジアニオン間の CH...S、CH...N 接触が認められた (Fig. 1b)。錯体 **4** も同様の交互積層構造をとっていたが、[110]方向と[1-10]方向に積層したカラムが交互に配列した構造をとっていた。いずれの錯体においても、ジアニオン間同士の接触は認められなかった。錯体 **5** では、二種類のジカチオンとジアニオンが独立に存在し、ジグザグ型の配列を形成していた。また、近接のイオン対は互いにねじれた構造をとっており、CT 吸収がみられないことと対応している。

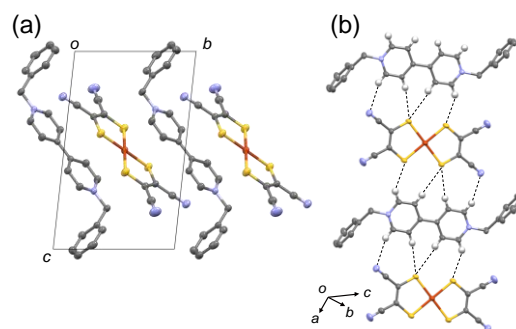


Fig. 1. 錯体 **1** のパッキング図. (a) *a* 軸投影図, (b) 分子面に対し垂直方向から見た図.

3. 磁気物性

錯体 **1, 4-6** の磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。**1, 4, 5** の室温における χT 値は [Cu(mnt)₂]²⁻ に由来する $S = 1/2$ ($\chi T = 0.375$ emu K mol⁻¹) のスピンの相当し、磁化率の温度依存性はキュリー・ワイス則に従った。錯体 **1** では、冷却に伴い χT 値の増加が見られ、強磁性相互作用 ($\theta = +0.89$) の存在が認められた。一方、錯体 **4, 5** では冷却に伴い χT 値が減少し、反強磁性相互作用 (**4**: $\theta = -2.04$; **5**: $\theta = -2.92$) が見られた。錯体 **1** で見られた強磁性相互作用は、非磁性のジカチオンを介してジアニオン間に働く分子間超交換相互作用と考えられる。

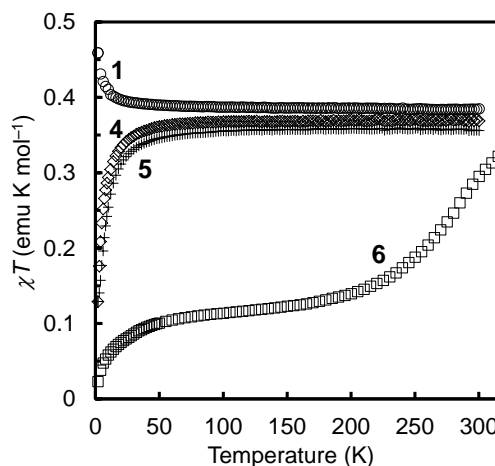


Fig. 2. 錯体 **1, 4-6** における磁化率の温度依存性.

【文献】

- 1) T. Mochida, K. Takazawa, M. Takahashi, M. Takeda, Y. Nishio, M. Sato, K. Kajita, H. Mori, M. M. Matsushita, T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, *74*, 2214–2216.
- 2) I. Nunn, B. Eisen, R. Benedix, H. Kisch, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5079–5085.
- 3) T. Mochida, Y. Funasako, T. Kishida, C. Kachi-Terajima, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *384*, 111–116.
- 4) C. Handrosch, R. Dinnebier, G. Bondarenko, E. Bothe, F. Heinemann, H. Kisch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1259–1269.