

[Mo₆I₁₄]²⁻クラスターを用いた TMTSF 錯体の構造と物性

(¹ 名城大学 農学部, ² レンヌ第一大学)

平松 孝章¹, 吉田 幸大¹, Kaplan Kirakci², Stéphane Cordier²,
Christiane Perrin², 齋藤 軍治¹

Structural and physical properties of TMTSF complex with [Mo₆I₁₄]²⁻ cluster

(¹ Faculty of Agriculture, Meijo University, ² Université de Rennes 1)

Takaaki Hiramatsu¹, Yukihiro Yoshida¹, Kaplan Kirakci²,
Stéphane Cordier², Christiane Perrin², Gunzi Saito¹

【序】

分子サイズの大きい[Mo₆X₁₄]²⁻ (X = Br, I) クラスターは、様々な TTF 系π電子ドナーとの間で特異な結晶構造を持つ錯体を与えることが知られている[1]。特に Batail らにより報告された錯体 (TTF)₃[Mo₆X₁₄Y] (X = Y = Cl; X = Br, Y = Cl, Br)[2]は、対称性の高い逆ペロブスカイト型構造を持ち、有機電荷移動錯体で数例報告されている二次元スピン三角格子とは異なるスピンプラストレート状態を有すると考えられる。現在、我々はこの構造に注目して TSF をドナーに用いた同型構造の錯体を新たに作製し、磁気的挙動などについて検討を行っている。今回は、TMTSF をドナーに用いて、同様に対称性の高い結晶構造を持つ錯体を得ることを目的に物質開発を行ったので報告する。

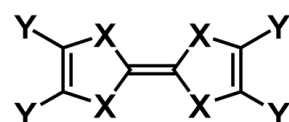
【試料作製】

18 ml の H 型電解セルの陽極側に TMTSF 40 μmol、陰極側に (Bu₄N)₂Mo₆I₁₄ 25 μmol と (Bu₄N)X (X=Cl, I) 25 μmol を入れ、ジクロロメタン中 1.0 μA で 0.5~1 ヶ月間電解を行い、黒色板状晶を得た。

【結晶構造】

X 線構造解析の結果、得られた黒色板状晶は結晶作製時の (Bu₄N)X の種類にかかわらず (TMTSF)₃Mo₆I₁₄ であり、逆ペロブスカイト型構造を持たないことが明らかになった。結晶学的データ (300 K) は、晶系 Monoclinic、空間群 *P2₁/m*、*a*=11.001(1) Å、*b*=16.372(2) Å、*c*=20.303(2) Å、β=97.451(1)°、*V*=3626.1(6) Å³、*R*₁=0.0445、*wR*₂=0.1211、*GOF*=0.997 であった。

結晶構造は図 2(a) に示すように、TMTSF と [Mo₆I₁₄]²⁻クラスターが *a* 軸方向に分離積層カラムを形成し、各積層カラムはチェッカーボード状に並んでいる。それぞれのカラムは、図 2(b),(c) に示されるように結晶学的に独立な [Mo₆I₁₄]²⁻クラスター 1 分子と TMTSF 3 分子 (ドナー分子 A,B,C) により構成されている。ドナー分子 B,C はほぼ平らで且つ若干分子長軸方



X=S, Y=H : TTF
X=Se, Y=H : TSF
X=Se, Y=Me : TMTSF

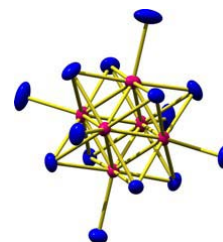


図 1. 電子ドナー分子 (上) と [Mo₆X₁₄]²⁻ クラスター (上) (青色の原子が X)。

向にずれて積み重なっているのに対して、ドナー分子 A はボート型に折れ曲がり且つドナー分子 B,C に対して十字に交差して積み重なっている。これは図 2(c)に示されるように、分子 A が $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ クラスター分子を空間的に避けた結果だと考えられる。この様な積層様式を反映して、ドナー分子間の重なり積分 (Se 原子 4d 軌道を含む: $\times 10^{-3}$) は A-B 間が -61.0、B-C 間が -112.9、C-A 間が -3.2 となり、特に B-C 間で強く二量化している。

$[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ クラスターは各原子間の結合長が $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}][3]$ と一致することから、確かに 2 価のアニオンである。一方、ドナーの電荷を分子中央の C=C 二重結合長から検討したところ、室温付近で A が 1.48(3) Å と、B の 1.36(2) Å や C の 1.38(2) Å に比べて明らかに長いことから、電荷不均化していると考えられる。しかし、冷却に伴い、この結合長の違いはなくなり 200 K 以下ではほぼ同様になる (図 2(d))。このことは低温ではドナーの電荷が均一化している可能性を示している。

現在、この詳細について、ラマン分光、電気伝導度、磁化率測定から検討しているところである。

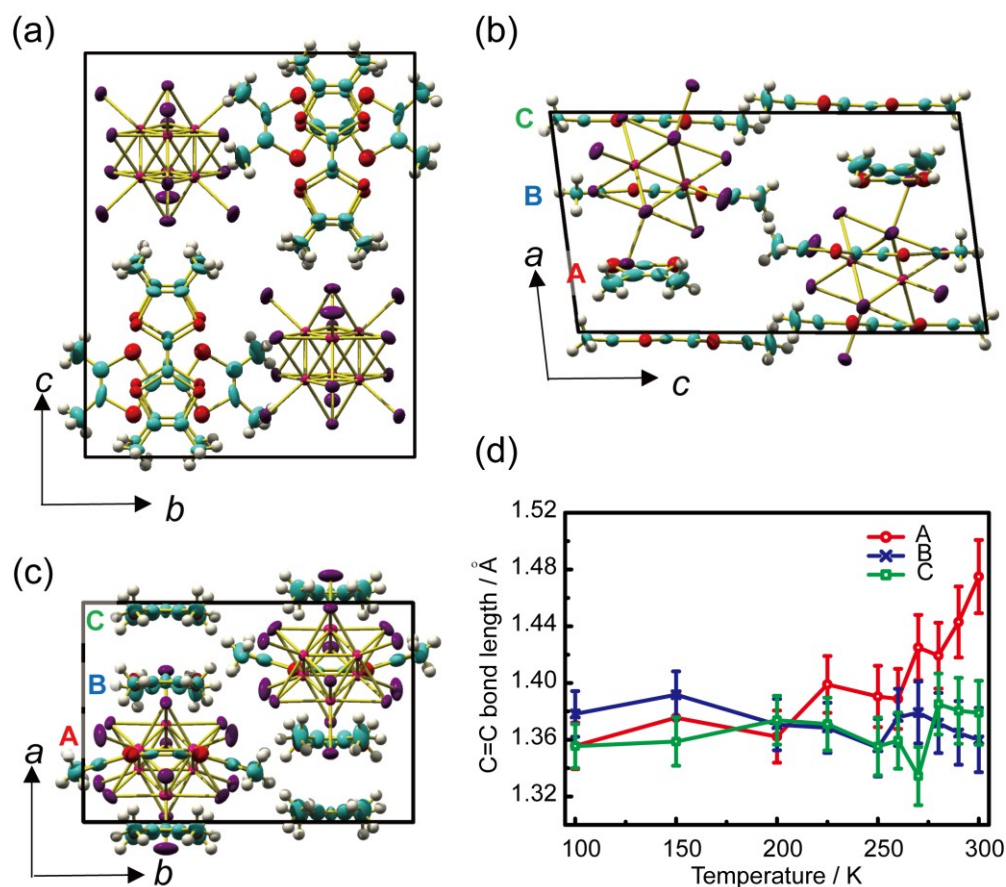


図 2. $(\text{TMTSF})_3\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ の結晶構造. (a) a 軸投影図. (b) b 軸投影図. (c) c 軸投影図. (d) 各 TMTSF 分子の中央 C=C 二重結合長の温度変化.

【参考文献】

- [1] G. Saito, C. Perrin, et al., *J. Mater. Chem.*, (2012), DOI: 10.1039/c2jm33086e.
- [2] P. Batail et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1498.
- [3] K. Kirakci, S. Cordier and C. Perrin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 411.