

アクセプター性分子 tdapO_2 のラジカルアニオン塩
 および遷移金属錯体の結晶構造と磁性

(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 salts and transition metal complexes of an electron acceptor molecule tdapO_2

(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。ラジカル化合物は、不対電子がキャリアとスピン両方の性質を持つことから注目を集めている。この中で、 $\text{TCNE}^{\cdot-}$ 、 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ や $\text{DCNQI}^{\cdot-}$ 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 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ラジカルアニオン錯体が報告されており、配位能を有する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、我々はフェナントロリン骨格にチアジアゾールジオキシド部位を導入した[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline 1,1-dioxide (1,10- tdapO_2) [2] および [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][4,7]phenanthroline 1,1-dioxide (4,7- tdapO_2) を、配位能を有する電子アクセプター性分子として設計し、合成を行った。本講演では、1,10- tdapO_2 、4,7- tdapO_2 のラジカルアニオンの塩および遷移金属錯体の構造と磁性について報告する。

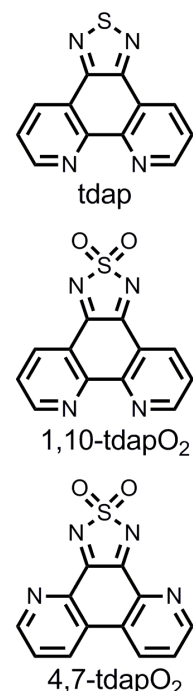
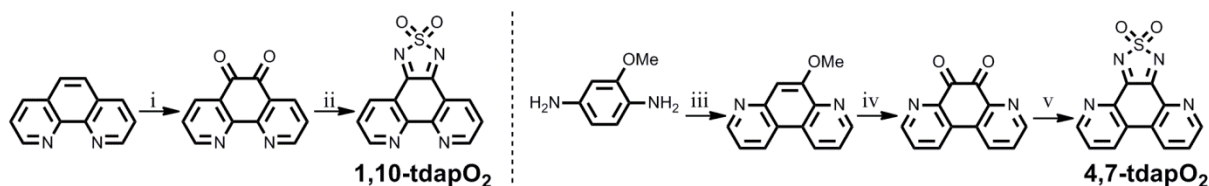


図1、分子構造

【配位子の合成と電子構造】1,10- tdapO_2 、4,7- tdapO_2 は、文献の方法[3]に従い合成したジケトンのスルファミドと脱水縮合することにより得られた(スキーム1)。いずれの分子もフェナントロリンおよびチアジアゾールジオキシド部位における配位能が期待される。電気化学測定から還元電位は類似の骨格を有する tdap (図1) と比べ低く、チアジアゾールジオキシド部位の導入により良好な電子アクセプター性を持つことが分かった(図2)。溶液の EPR 測定から還元種は分子全体に非局在化した不対電子を有することを明らかにした。



スキーム1、1,10- tdapO_2 および 4,7- tdapO_2 の合成。(i) $\text{KBr}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, (ii) sulfamide/ EtOH , (iii) glycerol/3-nitrobenzenesulfonic acid/ H_2SO_4 , (iv) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, (v) sulfamide/ EtOH

【ラジカルアニオン塩と錯体】本研究では、還元剤を用いた化学的な還元および電気化学的な還元によってラジカルアニオン塩および遷移金属錯体の合成を行い、それらの単結晶構造解析と磁気測定を行った。

1,10-tdapO₂ のラジカルアニオン塩の結晶構造は、 π - π 相互作用による一次元的な積層構造に加え、1,10-フェナントロリン、チアジアゾールジオキsid両部位における配位結合もしくは水素結合を介したネットワーク構造を形成していた。1,10-tdapO₂ のラジカルアニオン塩の磁化率の温度依存性から、不對電子間に働く交換相互作用は、 $J/k_B = 24$ K から $J/k_B = -310$ K と様々であった (図3)。

1,10-tdapO₂ ラジカルアニオンの遷移金属錯体 $[M(1,10\text{-tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) の結晶構造は、中心金属の異なるすべての錯体において同形であった。例として図4に鉄錯体の分子構造を示す。結晶構造から錯体は電気的に中性であり、3つの1,10-tdapO₂ 配位子のうち、2つがラジカルアニオン (1および1')、残りの1つが中性 (2) であった。これらのことから、結晶構造解析を行った 123 K において、錯体上で電荷が局在した $[M^{2+}(1,10\text{-tdapO}_2^{\cdot-})_2(1,10\text{-tdapO}_2^0)]$ であることを明らかにした。これらの磁化率の温度依存性は、スピン間に反強磁性的な相互作用が働いたキュリーワイス的な挙動を示した。その中で、鉄錯体において図4に示したように昇温過程と降温過程にヒステリシスが見られた。

さらに、現在 4,7-tdapO₂ の錯体の合成も行っており、当日は1,10-tdapO₂ のラジカルアニオン塩および遷移金属錯体の構造と磁性と併せて報告する。

[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).

[3] a) M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **65**, 1006-1011 (1992) b) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Dalton Trans.*, 1060-1072 (2006)

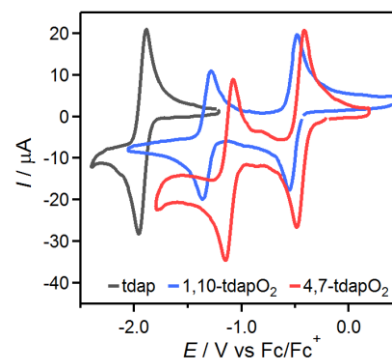


図2、tdap, 1,10-tdapO₂, 4,7-tdapO₂ の CV

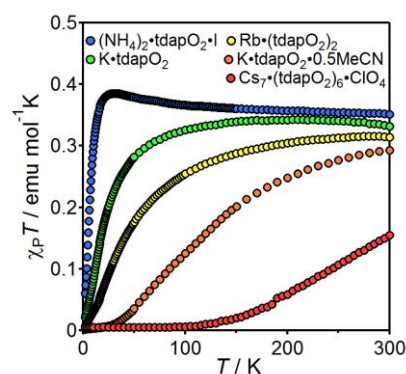


図3、1,10-tdapO₂ 塩の磁化率の温度依存性

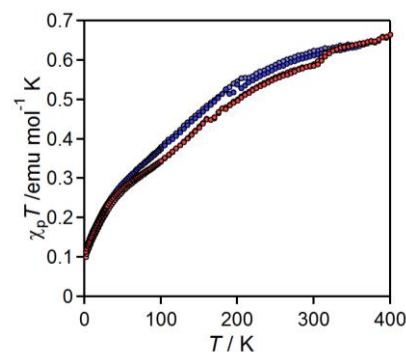
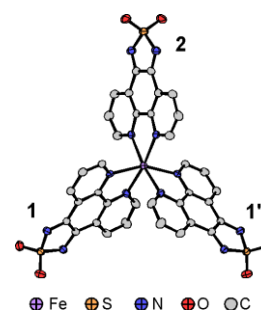


図4、 $[\text{Fe}(1,10\text{-tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子構造と磁化率の温度依存性