

## カチオン-アニオン間相互作用を導入したスピנקロスオーバー

## 複合機能性錯体の構造と物性

(神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>、東大物性研<sup>4</sup>、慶大理工<sup>5</sup>)○袋井克平<sup>1</sup>、高橋一志<sup>1</sup>、櫻井敬博<sup>2</sup>、太田仁<sup>3</sup>、森初果<sup>4</sup>、山本崇史<sup>5</sup>、栄長泰明<sup>5</sup>

## Structures and physical properties of spin crossover multifunctional complexes introducing intermolecular interactions between cation and anion.

(Kobe Univ.<sup>1</sup>, CSREA<sup>2</sup>, MPRC<sup>3</sup>, ISSP<sup>4</sup>, Keio Univ.<sup>5</sup>)○Kappei Fukuroi<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Takahiro Sakurai<sup>2</sup>, Hitoshi Ohta<sup>3</sup>, Hatsumi Mori<sup>4</sup>, Takashi Yamamoto<sup>5</sup>, Yasuaki Einaga<sup>5</sup>

【序論】スピנקロスオーバー(SCO)は、温度、圧力、光などの外場による高スピンと低スピンの間でのスピン平衡現象である。スイッチングユニットとして固体物性を制御するためには、分子間相互作用に基づく協同的なスピン転移の実現が重要である。これまで当研究室では、SCO

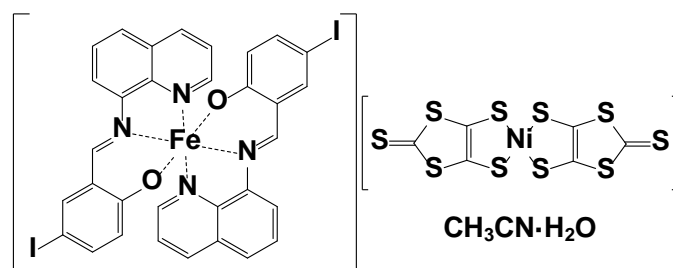


Fig. 1. 錯体 1 の分子構造

を示すカチオン間に $\pi$ - $\pi$ 相互作用を導入することでSCOにより間接的に伝導性を制御したSCO伝導体の開発を報告してきた[1]。本研究では、カチオン-アニオン間相互作用としてハロゲン結合を導入することで、直接機能性アニオンの性質をスイッチングすることを目的として、ヨード置換した鉄(III)錯カチオン $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2]^+$ と  $S = 1/2$  を有する磁性アニオン $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ からなる錯体 1 を合成した (Fig. 1)。その結果、錯体 1 はハロゲン結合を有し、さらに SCO とスピンパイエルス(SP)様転移との協同的なスピン転移を示すことが分かったので報告する。

【実験】文献 [2] を参考に合成した  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2](\text{NO}_3)$  と  $(\text{TBA})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (TBA = tetrabutylammonium) のアセトニトリル溶液を混合し、複分解反応で錯体 1 を合成した。Bruker APEXII Ultra を用いて単結晶 X 線構造解析を行い、磁化測定は Quantum Design MPMS-XL を用い、0.5 T で、2 - 300 K の温度範囲で測定した。

【結果と考察】原料錯体の複分解反応により黒色のプレート状結晶として錯体 1 を合成した。273 K において単結晶 X 線構造解析を行った結果、錯体 1 は単斜晶系  $P2_1/c$  に属し、単位

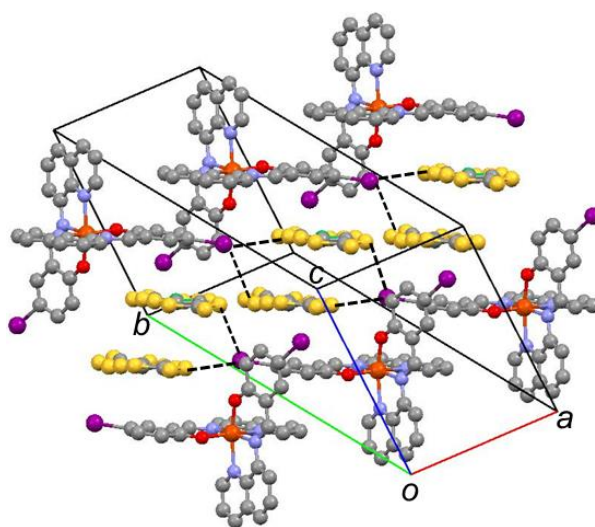


Fig. 2. 1 の結晶構造(273 K)

格子あたり、カチオン、アニオン、溶媒分子のアセトニトリル、水がそれぞれ一分子ずつ結晶学的に独立に存在する。従って、錯体 **1** の組成は  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  であることが明らかとなった。鉄錯カチオンは、鉄周りの配位結合長が、Fe–O: 1.905(5)–1.907(5) Å、Fe–N: 2.134(5)–2.113(5) Å であり、無置換錯体[3]と比較を行うと、鉄(III)錯イオンは高スピン状態であることが示唆された。鉄錯カチオンのフェニル環と隣接する鉄錯カチオンのキノリン環との面間隔は 3.477 Å であり、鉄錯カチオンは  $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介して、*a* 軸に沿って、一次元的に配列していた。Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンは face-to-face dimer を形成し、*a* 軸に沿って配列している。しかし、二量体の面間隔は 3.709 Å と離れており、さらに、隣接する Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン間の S–S 間の最短距離は 3.866 Å であるため、アニオン–アニオン間の相互作用は小さいことが示唆された。カチオンのヨウ素原子とアニオンの硫黄原子間の距離が 3.690, 3.768 Å ( $d_{\text{vdw}}(\text{I-S}) = 3.78 \text{ \AA}$ ) であることから、カチオン–アニオン間にハロゲン結合を有することが分かった。

磁化率の温度依存性を測定したところ (Fig. 3)、300 K での  $\chi_M T$  の値は、4.43 emu mol<sup>-1</sup> K であり、構造解析の結果と同様、鉄錯カチオンは高スピン状態であると考えられる。降温と昇温を行うと、150 K 付近で SCO に由来すると考えられる温度ヒステリシスを伴った磁化率の減少が観測された。

150 K での SCO に伴う構造変化を調べるために、125 K での単結晶 X 線構造解析を行った。鉄周りの配位結合長が、Fe–O: 1.868(7)–1.872(7) Å、Fe–N: 1.981(8)–2.011(8) Å へ変化し、無置換錯体[4]との比較から、鉄(III)イオンは低スピン状態であることが示唆された。また、SCO による転移前後で Ni(dmit)<sub>2</sub> の二量体の重なり方が Fig. 4 に示すように変化している。拡張ヒュッケル法により Ni(dmit)<sub>2</sub> 間のトランスファー積分の計算をしたところ、SCO による転移後において、トランスファー積分  $t$  の値が増加していた (173 K:  $t = 2.36 \times 10^{-2} \text{ eV}$ 、125 K:  $t = 15.97 \times 10^{-2} \text{ eV}$ )。文献[5]のトランスファー積分との比較から、スピンパイエルス的な転移が起きていることが示唆された。このように、150 K 付近で SCO とスピンパイエルス的なスピン–重項形成が、カチオン–アニオン間のハロゲン結合を介し、協同的に起こったものと考えられる。

錯体 **1** の光応答性と部分酸化塩の構造と物性についても報告を行う予定である。

[1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.*, **45**, 5739 (2006) and *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6688 (2008).

[2] B. Djukic et al., *Inorg. Chem.*, **48**, 6109 (2009).

[3] K. Takahashi et al., *Chem. Lett.*, **34**, 1240 (2005).

[4] K. Takahashi et al., *Polyhedron.*, **28**, 1776 (2009).

[5] T. Akutagawa et al., *Coord Chem Rev.*, **226**, 3 (2002).

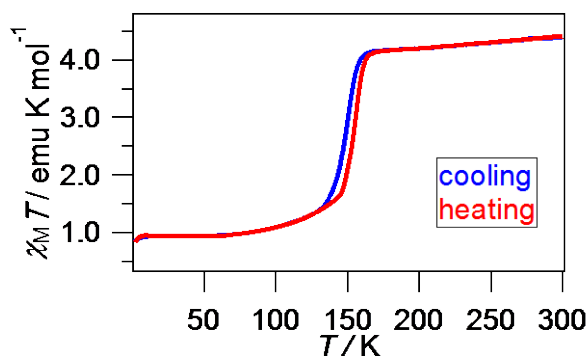


Fig. 3. **1** の  $\chi_M T$  の温度依存性

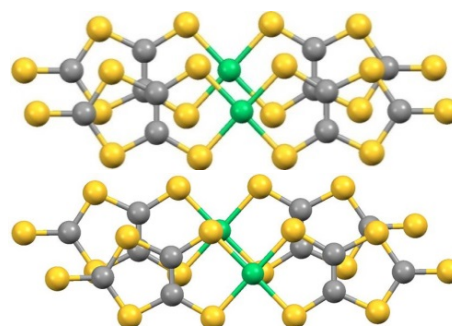


Fig. 4. Ni(dmit)<sub>2</sub> の構造変化  
上、173 K、下、125 K