

3D07

## 金属ジチオレンアニオンを含有する

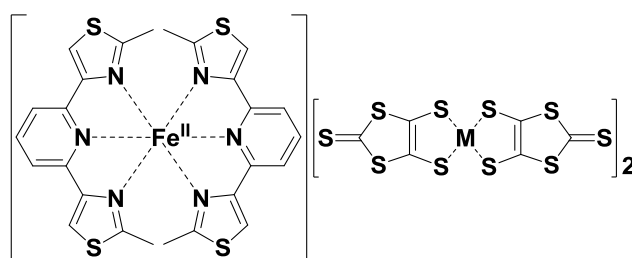
## 鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の構造と物性

(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>, 慶応大理工<sup>4</sup>)○岡井 光信<sup>1</sup>, 高橋 一志<sup>1</sup>, 櫻井 敬博<sup>2</sup>, 太田 仁<sup>3</sup>, 山本 崇史<sup>4</sup>, 栄長 泰明<sup>4</sup>

The structures and physical properties of Fe(II) spin crossover complexes containing metal dithiolene anions

<sup>1</sup>Kobe Univ.; <sup>2</sup>CSREA, Kobe Univ.; <sup>3</sup>MPCR, Kobe Univ.; <sup>4</sup>Keio Univ.)○Mitsunobu Okai<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Takahiro Sakurai<sup>2</sup>, Hitoshi Ohta<sup>3</sup>, Takashi Yamamoto<sup>4</sup>, Yasuaki Einaga<sup>4</sup>

【序論】スピנקロスオーバー(SCO)錯体は温度・光・圧力などの外場により高スピン(HS)と低スピン(LS)の間でスピン状態の変化する双安定錯体であり、近年分子スイッチとして注目されている。我々はSCOによる固体物性の制御を目的として、鉄(III)SCO錯カチオンと[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (dmit = 4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione)からなる

Fig. 1. [Fe<sup>II</sup>(L)<sub>2</sub>][M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の構造式

(1 : M = Ni, 2 : M = Au)

SCO 伝導体[1]やSCO磁性体[2]を開発してきた。[Ni(dmit)<sub>2</sub>]アニオンはS = 1/2の磁性アニオンであり、多くの場合、二量化しスピンシングレットを形成する。しかし、SCO磁性体ではカチオン—アニオン間のハロゲン結合相互作用により常磁性状態が保たれることが明らかとなった。そこで、反磁性(S = 0)と常磁性(S = 2)のSCOを示す鉄(II)錯体への応用を考え、カチオン—アニオン間にカルコゲン原子間相互作用の導入するため、チアゾール含有配位子L (L = 2,6-bis(2-methyl-4-thiazolyl)pyridine)からなる鉄(II)錯カチオンと金属ジチオレン[M(dmit)<sub>2</sub>]アニオン(M = Ni(S = 1/2), Au(S = 0))を組み合わせた複合錯体1, 2 (Fig. 1)を設計し合成した。いずれの錯体もSCOを示し、錯体1はカチオン—アニオン間相互作用により低温まで[Ni(dmit)<sub>2</sub>]アニオンが常磁性状態であることが明らかになった。複合錯体1, 2の構造と物性、さらに光応答性について報告する。

【実験】錯体1, 2は[Fe<sup>II</sup>(L)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と対応する(TBA)[M(dmit)<sub>2</sub>] (TBA = tetrabutylammonium)のアセトニトリル溶液の複分解反応により合成した。磁化測定はQuantum Design MPMS-XLを用いて2-400 Kの温度領域で行い、単結晶X線構造解析はBruker APEXII Ultraを用いて行った。

【結果と考察】錯体1は黒色針状晶、錯体2は暗赤色針状晶として得られた。錯体1, 2について213 Kで単結晶X線構造解析を行ったところ、晶系はMonoclinic、空間群はC2/cであり同形であることが分かった。錯体1の結晶構造をFig. 2に示す。いずれの錯体も単位格子中の鉄(II)錯カチオンは1分子独立で低スピン状態に相当する配位環境だった。アニオンには0.5分子が独立なものが二つと1分子が独立なものが一つ存在し、それぞれ一様な一次元ジグザグ配列と二量体構造を形成していた。

錯体1, 2の磁化率の温度依存性を測定したところ、Fig. 3に示すようにχ<sub>M</sub>T値は250 K付近から

400 K にかけて温度上昇とともにゆるやかに増加した。錯体 2 の  $\chi_{\text{M}}T$  値は 400 K で  $3.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , 250 K で  $0.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり、それぞれ鉄(II)錯体がほぼ完全に高スピン状態、低スピン状態の値と一致し、SCO を示唆していた。50 K 以上では錯体 1 と錯体 2 の  $\chi_{\text{M}}T$  値の差はおよそ  $0.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり、これは  $S = 1/2$  のスピンをもつ  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン二分子の理論値  $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  とほぼ一致している。つまり、錯体 1 の鉄(II)錯カチオンは SCO を示し、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンは低温まで常磁性状態で存在していることを示唆している。400 K での錯体 1 の構造解析の結果、鉄(II)錯カチオンは高スピン状態であることから、SCO を示すことが確かめられた。

錯体 1 のアニオンが常磁性状態を取る要因を調べるため、拡張ヒュッケル法を用いて 213 K のアニオン分子間のトランスファー積分を計算した。ダイマー構造内が 59.9 meV、一次元ジグザグ配列内が 52.2 meV であり、常磁性状態を示す  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン間のトランスファー積分 89.6 meV [3] より小さい。この結果は  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンが常磁性状態であることを支持している。カチオンは全ての結晶学的に独立な  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンとの間に多数の硫黄原子間接触 ( $\text{S}\cdots\text{S} < 3.6 \text{ \AA}$ ) があり、その中でも 3.28  $\text{\AA}$  という非常に強い硫黄原子間相互作用が認められた。その他に  $\pi$ - $\pi$  相互作用や他の原子間接触がカチオン-アニオン間に存在していた。このようにカチオン-アニオン間の強い相互作用がアニオンの二量化によるスピンシングレット形成を阻害し、アニオンの常磁性状態が保たれているものと考えられる。

錯体 1 に 5 K で 532 nm の波長の光照射を行ったところ、Fig. 4 に示すように磁化の増加が観測された。光誘起スピン転移後の磁気挙動についても併せて報告する予定である。

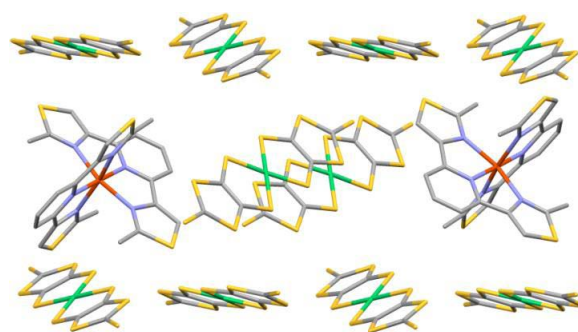


Fig. 2. 錯体 1 の結晶構造(213 K)

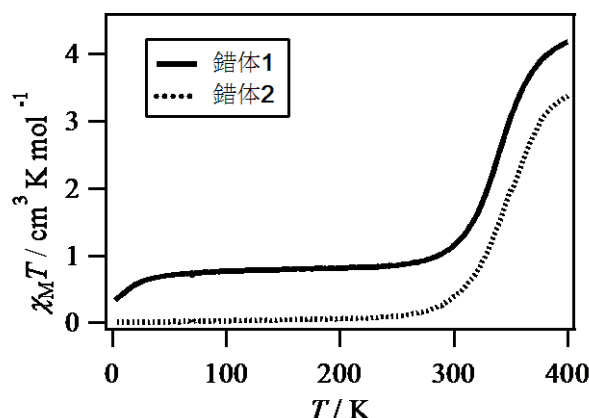


Fig. 3. 錯体 1, 2 の  $\chi_{\text{M}}T$  値の温度依存性

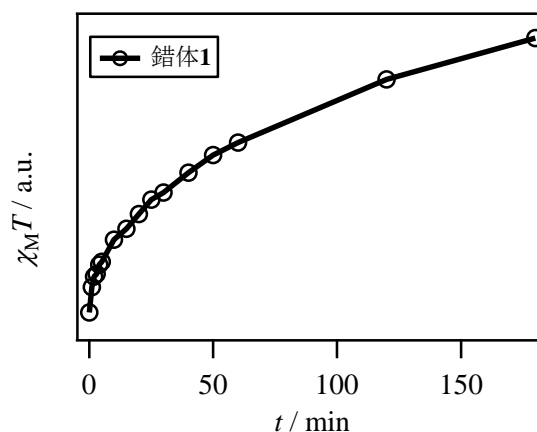


Fig. 4. 錯体 1 の  $\chi_{\text{M}}T$  の光応答性  
( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $T = 5 \text{ K}$ )

- [1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5739. and *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6688.  
 [2] K. Fukuroi, K. Takahashi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1983.  
 [3] T. Akutagawa et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 226, 3.