

"ノンイノセント"配位子の電子状態: 1,2-ジチオレンラジカルアニオン
(S=CH-CH=S⁻)の振電分光測定と量子化学的解析

(京大理¹, 工学院大²)○山口真^{1,2}, 志田忠正¹

Electronic states of "noninnocent" ligand: vibronic spectra and
quantum chemical study of 1,2-dithiolen radical anion (S=CH-CH=S⁻)

(Kyoto Univ¹, Kogakuin Univ²)○Makoto Yamaguchi^{1,2}, Tadamasa Shida¹

【背景と目的】1,2-ジチオレンラジカルアニオン(S=CR-CR=S⁻)などのノンイノセントな配位子がニッケルなどの金属原子に配位した錯体は、多彩な新規電磁性性を発現することから、きわめて活発な研究が進められている¹⁾。その一環として、1,2-ジチオレンラジカルアニオンの分子構造や電子状態も研究されているが、チオカルボニル基は中性でも不安定で多量体を形成しやすいため、実験的研究は α 炭素に嵩高い置換基を有するものに限定されており、最も単純な分子構造のジチオグリオキサールラジカルアニオン(S=CH-CH=S⁻)については理論計算しか報告されていない。われわれは低温有機ガラスマトリックス中での1,4-ジチアンへの電子付加とそれに続く光励起によってジチオグリオキサールのラジカルアニオンが生成することを見出し、その光吸収スペクトルの振電構造を量子化学計算に基づいて帰属し、分子構造と電子状態を明らかにしたので報告する²⁾。

【1,2-ジチオレンラジカルアニオンの生成】石英ガラス製セル(光路長 1.5 mm)に1,4-ジチアンの2-メチルテトラヒドロフラン溶液を入れ、脱気後に77Kで凍結しガンマ線照射すると、エネルギーの大部分は溶媒分子に吸収され、イオン化により放出された電子は捕捉電子となり、近赤外領域に非常に強いブロードな吸収を示す。これは $\lambda > 690\text{nm}$ の光励起で消失し、捕捉電子の一部は溶質と反応し、 $\lambda \sim 330\text{nm}$ に吸収が現れるが、これはチオケトンラジカルアニオンの光吸収スペクトルとの比較およびジメチルスルフィドでの実験結果から、アルキルスルフィドの解離型電子付加反応とそれに続く水素移動で生成したチオアルデヒドラジカルアニオンに帰属された。さらにこの吸収帯を光照射すると、可視領域に振動構造を伴う2つの吸収帯が現れたが、これをジチオグリオキサールのラジカルアニオンに帰属した。【反応経路のDFT計算】上述した反応経路の妥当性をDFT計算により検証した。GAMESSプログラムで長距離補正型の交換相関汎関数(LC-BLYP)とcc-pVDZ基底を用い構造最適化およびTDDFTによる励起エネルギー計算を行った結果を図2

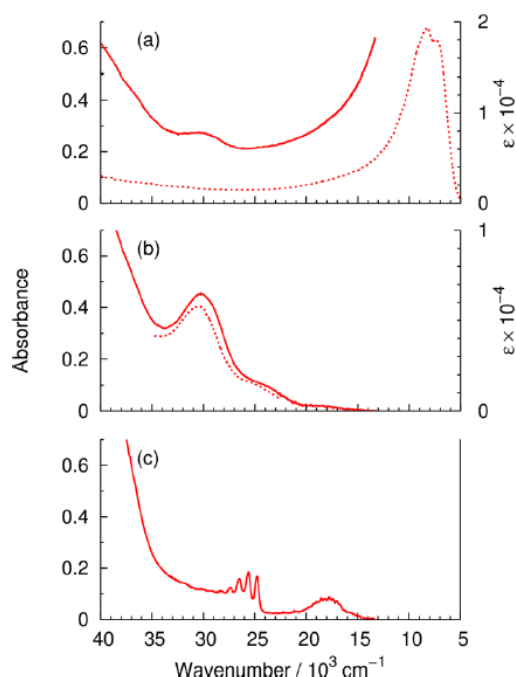
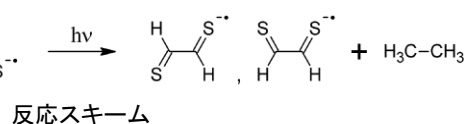


図1 光吸収スペクトル
(a)ガンマ線照射後(破線は捕捉電子の吸収スペクトル) (b)>690nm 光照射後(破線はジ-tert-ブチルチオケトンラジカルアニオン) (c)280~440nm 光照射後

に示す。1,4-ジチアンの解離型電子付加でチオラートアニオンが生成し、水素移動でチオアルデヒドラジカルアニオン(CH₃CH₂SCH₂CHS[•])が生成する。この反応はわずかに吸熱的だが、低温マトリックス中では溶媒のイオン化により生じたカチオンとの静電相互作用によりアニオン状態は相対的に安定化され、反応は発熱的に進行しうると推測される。λ_{max}~330nm の吸収帯はチオアルデヒドラジカルアニオンのππ*遷移に帰属され、光励起によりC-S結合切断と水素移動が起こり、最終的にジチオグリオキサールのラジカルアニオンに至る。

【振電構造のシミュレーション】共役ジエンのラジカルイオンは異なる振電構造を伴う2つの可視光吸収帯を示すことが報告されており、ジチオグリオキサールのラジカルアニオンに帰属されたスペクトルはこれと整合的であるが、帰属を確認するために振電構造のシミュレーションを行った。

cc-pVDZ 基底を用い、4 個の π 軌道と 2 個の n 軌道を active space とし、State-Averaged CASSCF-MRCISD により基底、第3、第4励起状態の構造最適化と基準振動解析および遷移モーメントを Columbus7.0 で計算した。基底状態では *trans* 体(C_{2h})と *cis* 体(C_{2v})の 2 つの平面最適化構造が得られ、CH 対称伸縮を除く全対称基準振動モードは4個である。基底および励起状態における全対称基準振動ベクトルと最適化構造を用いて、Duschinsky 効果を考慮した Franck-Condon 因子の計算を FCClasses プログラムで行い、遷移エネルギーおよびモーメントの値から光吸収スペクトルをシミュレートしたところ、図3に示すように実測の特徴を非常によく再現する結果が得られ、ジチオグリオキサールラジカルアニオンの生成を裏付けることができた。

【謝辞】矢持秀起京大教授には本発表で扱った硫黄化合物に関連した有益な情報をいただいた。

【文献】1) E.I. Stiefel, (Ed.) *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, (2004). 2) M.Yamaguchi and T. Shida, *JPCA*, 120, 3570 (2016).

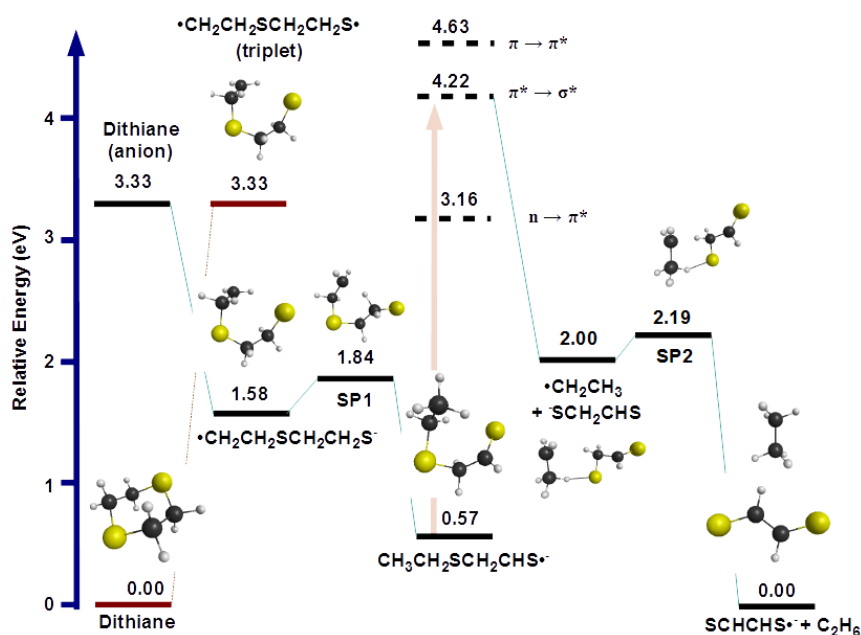


図2 反応経路のDFT計算結果

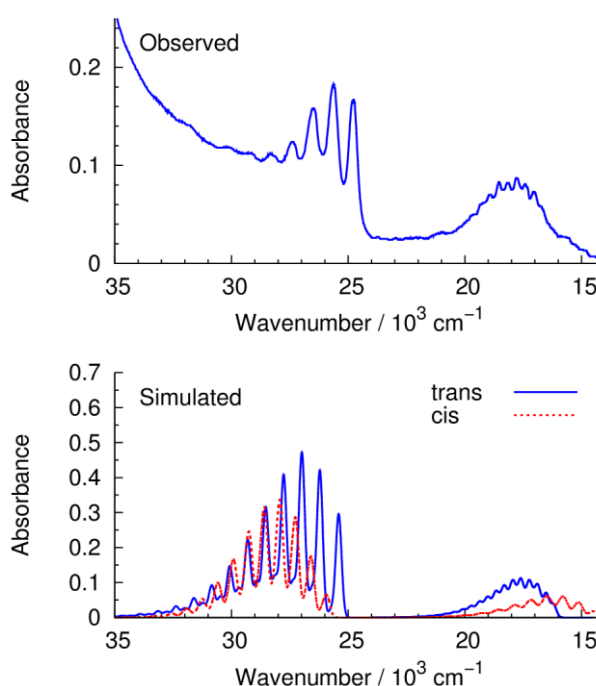


図3 S=CH-CH=Sのスペクトル

新奇アニオン性スピントロクロソオーバー錯体の π 拡張誘導体の構造と物性

(神戸大院理¹, 神戸大研究基盤セ², 神戸大分子フォト³)

○村田 優¹, 高橋 一志¹, 櫻井 敬博², 太田 仁³

The Structures and Properties of Novel π -Extended Anionic Spin Crossover Complexes

(Grad. Sch. Sci., Kobe Univ.¹, CSREA, Kobe Univ.², MPRC, Kobe Univ.³)

○Suguru Murata¹, Kazuyuki Takahashi¹, Takahiro Sakurai², Hitoshi Ohta³

【序】

温度、圧力、光などの外場によりスピン状態が変化するスピントロクロソオーバー (SCO) 錯体は、スイッチングデバイスとしての応用が期待されている。SCO 錯体の多くはカチオン性または中性であり、これまでに報告された SCO を示すアニオン性鉄(III)錯体は $N_2O_2S_2$ 配位圏を持つ錯体[1]とその誘導体のみである。最近、我々はアゾビスフェノール誘導体を配位子とするアニオン性鉄(III)錯体が N_2O_4 配位圏であるにもかかわらず SCO を示すことを報告した[2]。

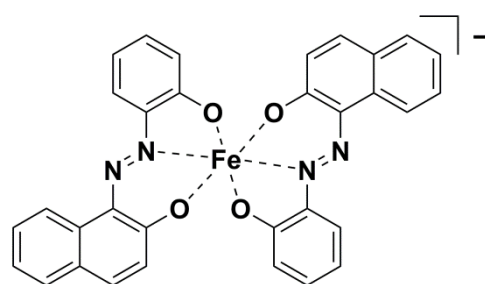
本研究では、 π 系拡張による分子間相互作用の導入と電子的・立体的効果を明らかにすることを目的として、ナフタレン環を導入した錯アニオンである $[Fe(aznp)_2]$ (Fig. 1) からなる様々な塩を合成した。その結果、テトラメチルアンモニウム (TMA) 塩において、結晶溶媒としてアセトニトリル (AN) 1 分子を含んだ結晶 **1a** が SCO を示すことが明らかとなった。また、アセトン (AC) 1 分子を含んだ結晶 **1b** と **1b** からアセトンを脱離させた **1b'** では π - π 相互作用が確認され、これにより分子が歪み SCO を示さなくなることが示唆された。これらの錯体の結晶構造と物性について報告する

【実験】

配位子 H_2aznp は 2-メトキシアニンと β -ナフトールのジアゾカップリング反応ののち、無水塩化アルミニウムで脱メチル化を行うことで合成した。錯アニオンは配位子をナトリウムメトキシドとの反応でメタノール溶液とし、無水塩化鉄(III)と反応させることで得た。錯アニオンのメタノール溶液に対応するカチオン塩を加えることで目的錯体を得た。単結晶 X 線構造解析には Bruker APEX II Ultra、磁化率測定には Quantum Design MPMS-XL を用いた。また、分子軌道計算には B3LYP 法、鉄以外の原子の基底関数は 6-31+G(d)、鉄には Wachters-Hay を用いた。

【結果と考察】

結晶 **1a**、**1b** はそれぞれアセトニトリル-エーテル、アセトン-エーテルから再結晶を行うことで得た。結晶 **1b'** は **1b** を 200 °C まで加熱しアセトン分子を脱離させることで得た。**1a** について磁化率測定を行った結果、300 K で $\chi_M T = 3.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、80 K で $\chi_M T = 1.56 \text{ cm}^3 \text{ K}$



1a: (TMA)[Fe(aznp)₂]·AN
1b: (TMA)[Fe(aznp)₂]·AC
1b': (TMA)[Fe(aznp)₂]

Fig. 1 $[Fe(aznp)_2]$ の分子構造

mol⁻¹であり、緩やかな SCO を示すことが示唆された (Fig. 2)。1b、1b'については磁化率測定と構造解析の結果から常時高スピンであることが明らかとなった。単結晶 X 線構造解析の結果より、鉄周りの配位結合長と結合角から、1a は 90 K で低スピン、273 K で高スピンであり SCO を示すことが明らかとなった。1a が SCO を示すことから、N₂O₄ 配位圏を持ち SCO を示す錯体は文献[2]の錯体のみではなく、π系を拡張しても SCO を示すことが確認された。

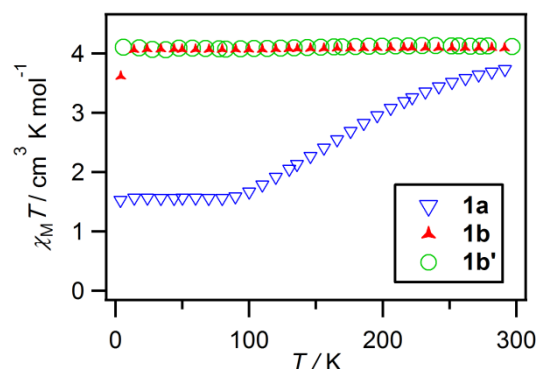


Fig. 2 TMA 塩の $\chi_M T$ の温度依存性

1a が SCO を示すのに対し、1b が SCO を示さない理由を解明するため、結晶構造を比較した。分子構造を比較すると、歪みの尺度を表すパラメーターの Θ (八面体配位の三角形表面の 60° からのズレの和) は 1a、1b でそれぞれ 151.2、185.1 であった。分子配列を比較すると、1a は π - π 相互作用が確認されなかったが (Fig 3)、1b は錯アニオンのベンゼン環とナフタレン環の間に π - π 相互作用の存在が確認され、a 軸方向に一次元チェーン構造を形成していた (Fig. 4a)。1b と 1b' を比較すると 1b から 1b' に単結晶-単結晶転移が生じることが明らかとなった。また、1b には b 軸方向にチャンネルが存在しているが、1b' は 1b と同様の π - π 相互作用に加え、1b のチャンネルが存在した部分に π - π 相互作用が形成しており、ab 面方向に二次元ネットワーク構造を形成していた (Fig. 4b)。

分子軌道計算により、母錯体[1]の錯体に比べ π 系拡張を行った [Fe(aznp)₂] は配位子場分裂が小さくなっているが、依然として SCO 領域にあることが示唆された。SCO 領域にあるにもかかわらず 1b が SCO を示さないのは、 π 系を拡張したことにより π - π 相互作用が導入され、分子が歪んだためだと考えられる。

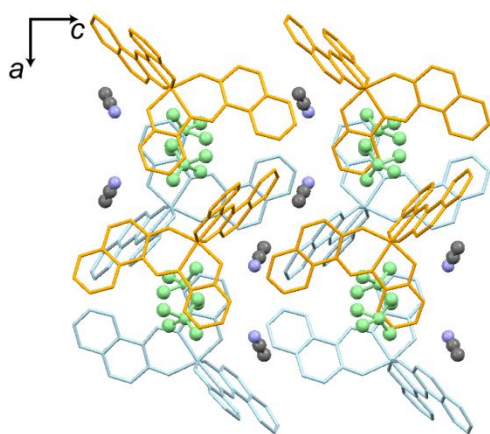


Fig. 3 1a の結晶構造

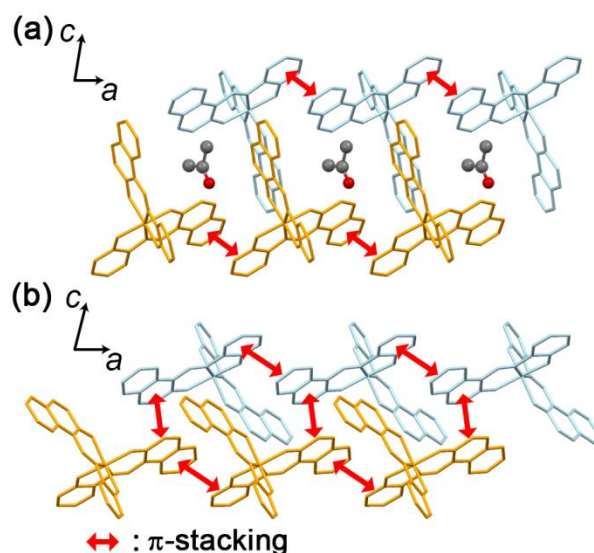


Fig. 4 (a) 1b の結晶構造; (b) 1b' の結晶構造

[1] S. Floquet et al., *New. J. Chem.*, **2003**, 27, 341.

[2] K. Takahashi et al., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1253.

2C03 スピנקロスオーバー錯体における結晶転移と協同性との相関

(神戸大院理,¹ 神戸大研究基盤セ,² 神戸大分子フォトセ,³ 慶大理工⁴)

岡井 光信,¹ O高橋 一志,¹ 櫻井 敬博,² 太田 仁,³ 山本 崇史,⁴ 栄長 泰明⁴

The correlation between crystal structural transformation and spin crossover cooperativity in a spin crossover Fe(II) complex (Kobe Univ., CRERA, MPSC, Keio Univ.) Mitsunobu Okai, Kazuyuki Takahashi, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga

【緒言】

低スピンと高スピンとのスピン状態変化を起こすスピנקロスオーバー (SCO) 錯体は磁性を持つスイッチングユニットとして注目され、近年盛んに研究されている。一分子の SCO 現象はスピン平衡であり、スピン状態比率の温度依存性はボルツマン分布で表される。一方、分子間に何らかの協同性が働く場合、スピン状態比率の温度依存性はシグモイダルな変化や急激な転移として観測される。このような SCO の協同性は分子間相互作用と密接に関係していると考えられているが、分子間相互作用との明確な相関が明らかな例はない。擬似多形を持つ SCO 錯体において溶媒分子脱離に伴い構造転移を示す場合、それらの結晶構造と SCO の協同性の相関を調べることは分子間相互作用が SCO 挙動に対してどのような役割を果たしているかを考察する上で有用と考えられる。

最近、チアゾール含有鉄(II)錯カチオンを用いたスピנקロスオーバー磁性錯体において、強いカルコゲン結合相互作用により、 π ラジカルのスピン-重項形成を阻害することに成功した [1]。この鉄(II)錯カチオンの BF_4 塩 **3** は既知化合物 [2] であるが、これまで結晶構造が明らかでなかった。単結晶化を試みたところ、錯体 **3** の単結晶に加え、新たに結晶水を二分子含む擬似多形結晶 **1** を

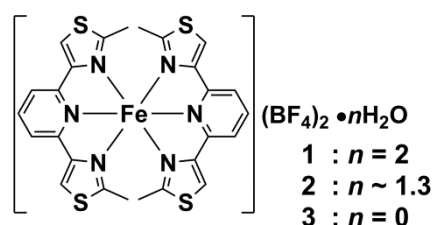


Fig. 1. 錯体の構造式

見出した (Fig. 1)。本研究では、結晶構造の明らかとなった水和体 **1** が、結晶水の脱離に伴って二段階の結晶構造転移を伴い無水体 **3** に変換すること、さらに SCO の協同性も変化することを見出したので報告する。

【実験】

配位子と母錯体は、文献 [1] に従い合成した。錯体 **1** は水から再結晶することで、錯体 **3** はエタノールから再結晶することでそれぞれ単結晶を得た。錯体 **2** は錯体 **1** を加熱することで得た。単結晶 X 線構造解析には Bruker APEX II Ultra を用いた。粉末 X 線回折は Rigaku SmartLab、熱重量分析は Rigaku TG8120 を用いて測定を行った。磁化率測定は Quantum Design MPMS-XL を用いて 2–300 K の温度範囲で行った。

【結果と考察】

錯体 **1** の熱重量分析の結果、40 °C から 60 °C と 70 °C から 80 °C にかけて二段階の脱水過程を経ることが明らかとなった。一方、加熱後の錯体を大気下におくと吸湿し、錯体に対し

て約 1.3 分子の水を取り込むことが明らかとなった。この脱水過程に伴う構造変化を追うために粉末 X 線回折の測定を行った結果を Fig. 2 に示す。水和体 **1** と無水体 **3** の結晶構造は単結晶 X 線構造解析より明らかとなっており、それらのパラメータからシミュレーションした粉末回折パターン (Sim.) と実測のパターンがよく一致していることがわかる。一方、50 °C もしくは 120 °C まで加熱した部分脱水体のパターンは水和体 **1** と無水体 **3** のパターンとも異なり、部分脱水体が新たな結晶相であることも明らかとなった。

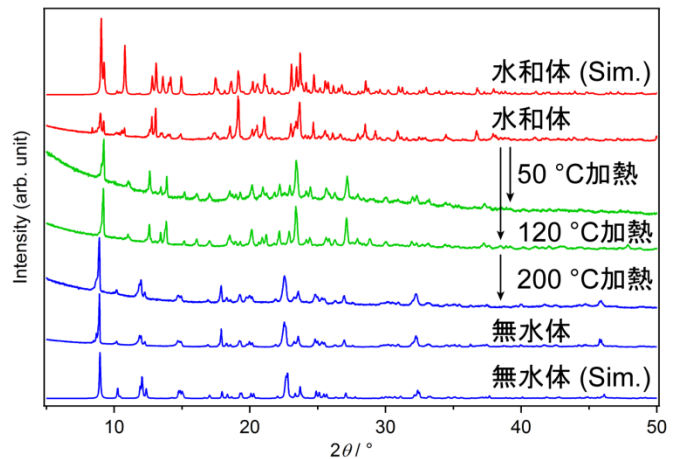


Fig. 2. 錯体の粉末X線回折

さらに 200 °C まで加熱することで無水体 **3** のパターンと一致することがわかった。つまり、水和体 **1** は結晶水脱離により、部分水和体 **2** を経由し、無水体 **3** へと二段階の構造転移が起こると分かった。次に、それぞれの錯体の磁化率の温度依存性を Fig. 3 に示す。水和体 **1** は 180–300 K の温度域で緩やかなスピンの平衡 ($T_{1/2} = 236$ K) を示した。一方、部分

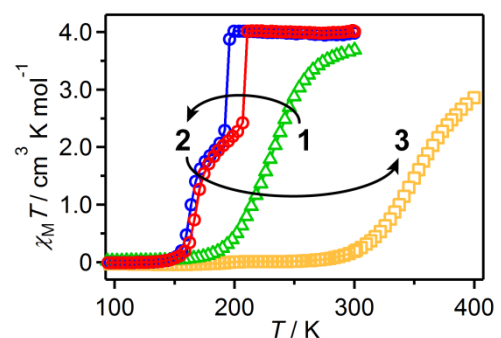


Fig. 3. 錯体の $\chi_M T$ の温度依存性

脱水体 **2** では SCO 温度が低下し、ヒステリシスを有する二段階のスピンの転移 ($T_{1/2}(\text{HT}) = 202$ K, $T_{1/2}(\text{LT}) = 164$ K; $\Delta T_{1/2}(\text{HT}) = 16$ K, $\Delta T_{1/2}(\text{LT}) = 5$ K) を示した。無水体 **3** では SCO 温度が上昇し、270 K 以上の温度で緩やかなスピンの平衡 ($T_{1/2} = 351$ K) を示した。このように、結晶構造転移とスピンの転移挙動の劇的な変化の間に大きな相関があることが明らかとなった。単結晶 X 線

構造解析より **1** と **3** の構造を比較すると、チアゾール環間の接触によりそれぞれ 1D、2D のネットワーク構造を形成しており、 π - π 相互作用と硫黄原子間相互作用が有効に働いていると考えられる。さらに、水和体 **1** では BF_4 アニオンと水分子との間に水素結合が存在する (Fig. 4)。一方、水和体 **1** では、一次元チャンネルに水分子が存在し、チャンネルからの水分子の脱離が部分脱水体 **2** への結晶構造転移を誘起することが示唆された。結晶構造や構造転移のメカニズムについて詳細に報告する。

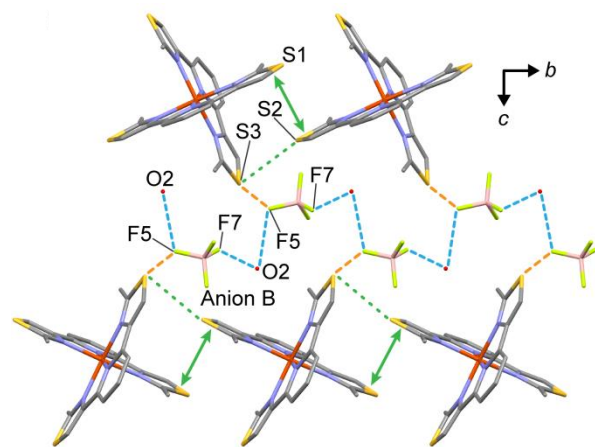


Fig. 4. 錯体**1**の結晶構造

[1] M. Okai, K. Takahashi et al., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7858.

[2] A. T. Baker and H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1986**, 39, 209.

2C04

分子配向を制御した外場感応性錯体分子結晶の合成と物性

(九大先導研) ○金川慎治、姜 舜哲、佐藤 治

Preparations and Physical Properties of Stimuli-responsive

Molecular Crystals with Ordered Molecular Orientation

(IMCE, Kyushu Univ.) ○Shinji Kanegawa, Soonchul Kang, and Osamu Sato

【序】外場に感応してその物性を変換可能な分子性材料の研究は、幅広い分野にまたがる複合領域型研究として重要である。最近では、これらの化合物の物性に対する基礎科学的な興味にとどまらず、分子性デバイス等への応用も含めて、盛んに研究されている。光や熱、圧力などの外場に感応してスピン状態が変化する分子として、分子磁性分野では、スピン転移錯体、原子価互変異性錯体、シアノ架橋電子移動錯体などが盛んに研究されている。これらの研究は主として電子の「スピンとしての特性」に注目して行われてきた。一方、電子は「電荷」を持つことに起因する物性の担い手でもある。外場感応性分子磁性体研究でこれまで培ってきた「スピンの制御手法」は「電荷の制御手法」としても適用可能であると考えられる。

固体状態における電荷に起因する重要な物性の1つに、強誘電性に代表される誘電特性が挙げられる。古典的な強誘電体は電場によるイオン変位、あるいは分子回転による秩序—無秩序型の機構によって強誘電性を発現する。一方、最近分子間での電子移動によって強誘電性を示す電子強誘電体が見出され、注目を集めている。いずれの機構によるにせよ、強誘電性の発現には、双極子モーメントがマクロな固体（特に結晶）レベルで整列することが必要である。しかしながら、このような結晶を得る方法はいまだ確立されたとは言えない。

本研究では、熱や光で分子内電子移動を示す原子価互変異性錯体に着目し、電子移動によって生じる分子レベルの双極子モーメントの変化を分極スイッチとして用いることを計画した。このためには分子および結晶両方のレベルにおける電子移動方向の制御が必要である。今回、この制御因子として分子のキラリティに着目して研究を行った。

【実験】キラルなターミナル配位子として

5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; cth (Figure 1)を用い、酸化還元活性な9,10-dihydroxyphenanthrene : phendioxまたは2,5-dihydroxy-1,4-benzoquino-

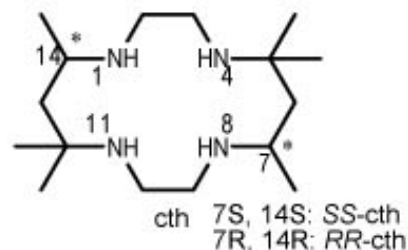


Figure 1. Molecular structure of the chiral terminal ligand (cth).

ne : dhbqからなる単核および複核金属錯体を合成した。特に光学分割したcthを用いることで、光学活性な単核錯体や異核複核錯体の合成を試みた。得られた錯体については結晶構造解析によって構造決定を行った。さらに磁気測定、各種分光分析、さらにDFT計算によって、分子内電子移動挙動や双極子モーメントの変化について評価した。

【結果と考察】単核錯体 : cth と phendiox を配位子として持つコバルト単核錯体 $[\text{Co}(\text{rac-cth})(\text{phendiox})](\text{ClO}_4)$ 、および光学活性な $[\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{phendiox})](\text{PF}_6)$ をそれぞれ結晶として得た。磁気測定の結果から、これらは温度変化によって Co-phendiox 間での電子移動を示すことが明らかとなった。低温相および高温相での電子状態はそれぞれ $[\text{Co}^{\text{III}}\text{-phendiox}^2]$ および $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-phendiox}^{\cdot-}]$ であり、その電子移動の前後で双極子モーメントの大きさが変化することが期待できる。結晶構造解析では、 $[\text{Co}(\text{rac-cth})(\text{phendiox})](\text{ClO}_4)$ は対称心を持たない空間群 $P2_1$ で結晶化していた。特に分子内電子移動の方向である Co-phendiox 軸が結晶全体でそろっていた(Figure 2)ことから、電子移動による分極の変化が結晶中でキャンセルされないと考えられる。

複核錯体 : 光学分割した cth 配位子のそれぞれのエナンチオマーの Cr 錯体、Co 錯体を用い、dhbq で架橋することにより、偽対称な分子構造を持つ異核複核錯体 $[(\text{Cr}(\text{SS-cth}))(\text{Co}(\text{RR-cth})(\mu\text{-dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ $[\text{CrCo}]$ が得られた。 $[\text{CrCo}]$ は中心の架橋配位子と金属イオンとの間での分子内電子移動を示す。この時、電子移動はもっぱらコバルトイオンとの間で起こり、クロムイオン側では起こらない(分子レベルの方向制御)。低温相での対称な電荷の分布 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Co}^{\text{III}}]$ と高温相での非対称な電子状態 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-dhsq}^{2-}\text{-Co}^{\text{II}}]$ の変化に対応して、電子移動前後で分子の双極子モーメントが大きく変化する。さらに結晶状態においてもこの電子移動方向はよくそろっていることが構造解析により確認できた(Figure 3)。(結晶レベルの方向制御)

本講演ではこれら錯体分子結晶の合成及び物性の詳細について述べる。

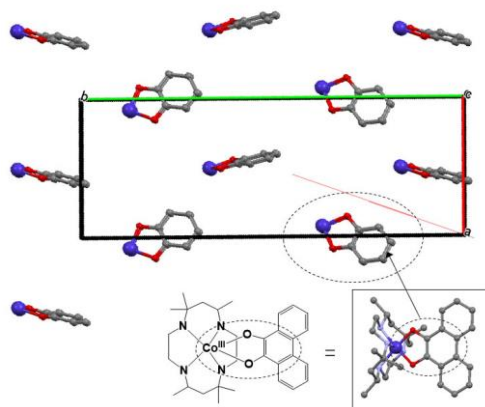


Figure 2. Crystal Structure of mononuclear Co complex $[\text{Co}(\text{rac-cth})(\text{phendiox})](\text{ClO}_4)$.

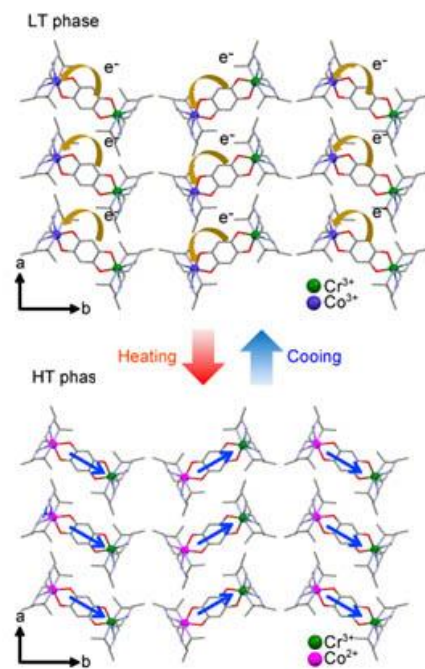


Figure 3. Directional electron transfer in a heterometallic $[\text{CrCo}]$ complex crystal.

三角 π ラジカルがつくる 3 次元結晶の低温物性

(名大院理¹, 名大 VBL², 千葉大融合科学³, 名大物質国際研⁴)

○水野麻人¹, 珠玖良昭², 水津理恵³, 松下未知雄¹, 土射津昌久¹, 和田信雄¹, 阿波賀邦夫^{1,4}

Low-temperature physical properties of the 3D structures formed by triangular π radicals

(Grad. Sch. of Sci.¹, VBL², RCMS⁴, Nagoya Univ.; Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.³)

○Asato Mizuno¹, Yoshiaki Shuku², Rie Suizu³,

Michio M. Matsushita¹, Masahisa Tsuchiizu¹, Nobuo Wada¹, Kunio Awaga^{1,4}

【序】有機伝導体・磁性体は、次元性の向上とともに、1次元金属から3次元超伝導体へと発展を遂げてきた。近年では、次元性に加えて、格子の幾何学的構造を反映したカゴメ格子反強磁性や三角格子でのスピン液体等が注目を集めている。 K_4 カーボン(sp^2 , キラル, 図 1(a))は、数学者砂田により予測された新しい3次元構造をもつ炭素同素体であり[1]、 sp^2 炭素どうしがねじれて結合することで(図 1(b))、10員環を基本とする3次元構造をつくる。 K_4 構造は、ダイヤモンド(sp^3)構造と同様の非常に高い対称性「強等方性」をもつ唯一の3次元構造であると証明されている特異なものである[1]。一方で、絶縁体であるダイヤモンドとは対照的に、 K_4 カーボンは金属的伝導性をもつことが予想されており[2]、大変興味深い。我々は、 K_4 構造を有機ラジカルにより構築するため、三角形アクセプター分子(-)-NDI- Δ (NDI:naphthalene diimide, 図 2, [3])に注目した。この分子は、3つのNDI部位のスルースペース相互作用により、高い還元能(6電子)と分子全体への電子の非局在化を示す。分子間の π - π 相互作用を誘起するため、高いアクセプター性を利用してラジカルアニオンに還元し、ラジカル間の交換相互作用による3次元結晶の構築を行った。磁気・電子物性、比熱の評価とともに、2K以下の低温における磁気特性を調べ、三角分子構造の物性への影響について詳細な検討を行った。

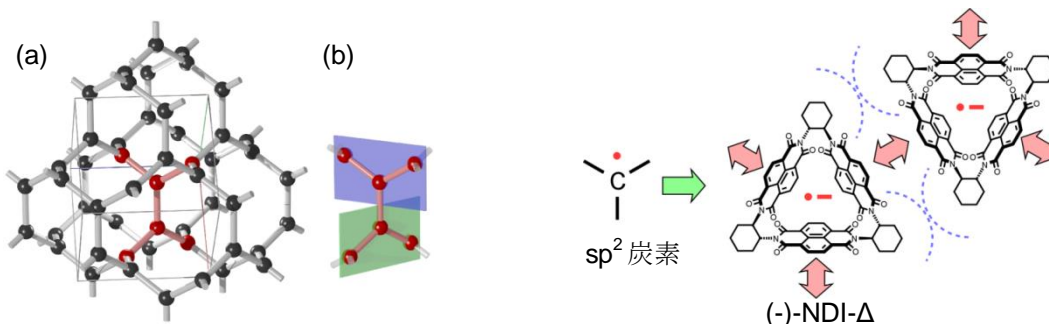


図 1 K_4 カーボンの(a)結晶構造及び(b)局所構造

図 2 sp^2 炭素と(-)-NDI- Δ の結合様式の比較

【実験】(-)-NDI- Δ を既報の方法に従い合成した[3]。(-)-NDI- Δ を電気分解法により還元することでラジカルアニオン結晶を作成した。得られたラジカルアニオン塩について単結晶 X 線構造解析、バンド計算、磁気、伝導度、及び比熱測定、更に低温(2 K 以下)における磁気測定を行った。

【結果と考察】溶媒として炭酸プロピレンを、電解質として $Rb \cdot ClO_4$ を用いて電気分解法により得られた結晶の結晶構造を図 3(a)に示す。この構造は、(-)-NDI- Δ 及びカチオン以外を SQUEEZE して解析した。(-)-NDI- Δ がつくる構造は K_4 構造(sp^2 炭素一個を(-)-NDI- Δ 一分子で置換)であることが確かめられた。この構造の特筆すべき点は、分子内及び分子間の空間からなる3次元ポーラス構造、並びに最隣接分子間におけるただ一種類の相互作用(図 3(b))により3次元構造が形成されていることである。この塩における(-)-NDI- Δ の価数は、Rb イオンが(-)-NDI- Δ に(-)-NDI- Δ :Rb =

1:1.4 の比で隣接していることから-1.4 価であることが示唆される。価数について更なる知見を得るため、結晶化条件を検討した結果、溶媒としてビス(2-メトキシエチル)エーテル、電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBA・ClO₄)を用いたときにも、同様のセルパラメータを有する K₄ 結晶が得られた。このとき、(-)-NDI-Δ 近傍に TBA イオンが(-)-NDI-Δ:TBA = 1:1.5 で存在していることから(-)-NDI-Δ が-1.5 価であることが示唆される。

得られた価数を基に、この構造における物性の検討を行った。(-)-NDI-Δ が-1.5 価である場合、NDI 1 ユニットあたり、-0.5 価であり、分子間ダイマー(図 3(b)紫丸)に 1 電子が存在するダイマーモデルで考えることができる。このとき、不対電子を紫丸として図 3(a)の構造を書き直すと、三角形が頂点共有したハイパーカゴメ格子(図 4)とみなせるため、フラストレーション系となりうる。ハイパーカゴメ格子のフラストレーション系として、無機物では Na₄Ir₃O₈ が知られているが[4]、有機ラジカルを用いたハイパーカゴメ格子はこれが初めてである。

伝導度測定を行った結果、これらの塩は絶縁体であり、ダイマーモデルで考えたときのダイマーモット絶縁体としてつじつまがあう。我々は、このラジカルアニオン塩がスピン液体である可能性を検討するため、上述の TBA 塩において、0.1 K までの磁化率測定、2 K までの比熱測定を行った。磁化率測定(図 5)では、低温でのフリースピンを全体の磁化率から差し引いた後、高温側のデータから見積もったワイス温度 $\theta = -15$ K の 30 分の 1 の温度(0.5 K)まで有限の磁化率が存在し、比熱測定では、絶縁体であるにもかかわらず、有限の電子比熱係数がみられた。これらの結果は、この 3 次元系の基底状態がスピン液体であることを示唆している。当日は、スピン液体の可能性についての詳細な議論とともに、K₄ 構造以外の 3 次元構造の結晶についても、その構造及び磁気・電子特性を報告する予定である。

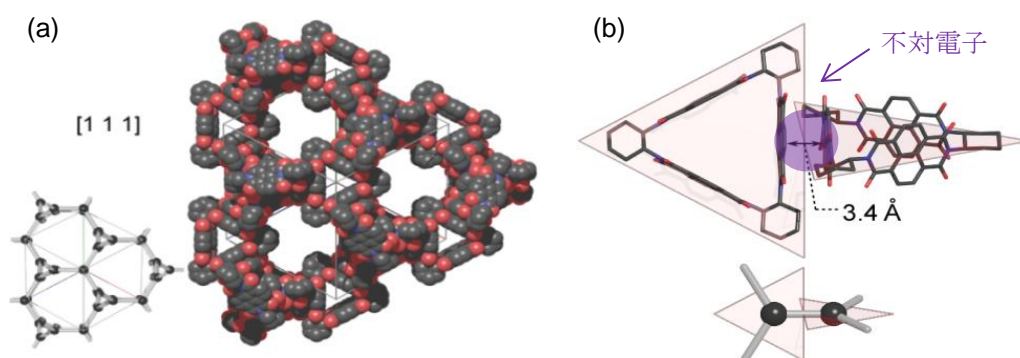


図3 炭素及び(-)-NDI-ΔがつくるK₄構造の(a)[111]方向からみた結晶構造及び(b)分子間相互作用

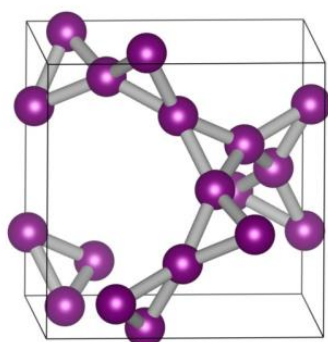


図4 ハイパーカゴメ格子
(紫丸 = 分子間ダイマー)

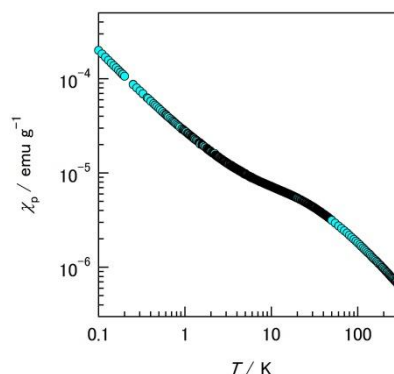


図5 磁化率の温度依存性
(0.1 K – 300 K)

[1] T. Sunada, *Notices Amer. Math. Soc.* 2008, **55**, 208.

[2] M. Itoh, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**, 055703(1).

[3] S. T. Schneebeli, J. F. Stoddart, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 13100.

[4] Y. Okamoto, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2007, **99**, 137207.

高い光安定性を有する発光性ラジカルとその金属錯体

(東大院理) ○草本 哲郎、木村 舜、西原 寛

Highly Photostable Luminescent Organic Radicals and their Metal Complexes

(The Univ. of Tokyo) ○Tetsuro KUSAMOTO, Shun KIMURA, Hiroshi NISHIHARA

【序】 ラジカル分子の電気伝導性や磁気特性に着目した研究は、物性科学の発展に力強く貢献してきた。一方で、(モノ)ラジカルの二重項状態に基づく発光特性は、高効率・長波長・高い酸素耐久性などの長が期待できるが、その研究例は極めて少ない。その主な原因として(1)発光性のラジカルの例は稀有である(2)ラジカルが光照射下により分解する、の2点が考えられ、ラジカルの発光機能は大部分が未開拓である。これを開拓すべく、我々は発光性を示す有機ラジカル PyBTM を新規に合成した(図1)。^{1,2} PyBTM の CH₂Cl₂ 溶液は光照射下において二重項励起状態に起因する蛍光発光($\lambda_{em} = 585$ nm)を示した。室温における発光量子収率(ϕ_{em})は溶液中では0.01~0.03である一方、室温 PMMA ポリマー担体中では0.26、マトリックス結晶中に少量ドープした状態では0.89であり、この値は発光ラジカルの ϕ_{em} の最高値である。ラジカルの光安定性を調べるため、紫外光照射下における発光強度の減衰速度を既報の発光ラジカルであるトリス(トリクロロフェニル)メチルラジカル(TTM)と比較した。その結果、PyBTMはTTMに比べ最大115倍という高い光安定性(=小さな減衰速度)を示すことを見出した。PyBTMでは、炭素よりも電気陰性度の大きな窒素原子の導入によって光励起に関与する分子軌道のエネルギーが下がり、結果として光励起状態が安定化されたと予想される。PyBTMは開殻分子の発光特性の研究分野を切り開く有力な分子である。本発表では、PyBTMを基とする物質開発と発光性・磁性物質の最近の研究成果について報告する。

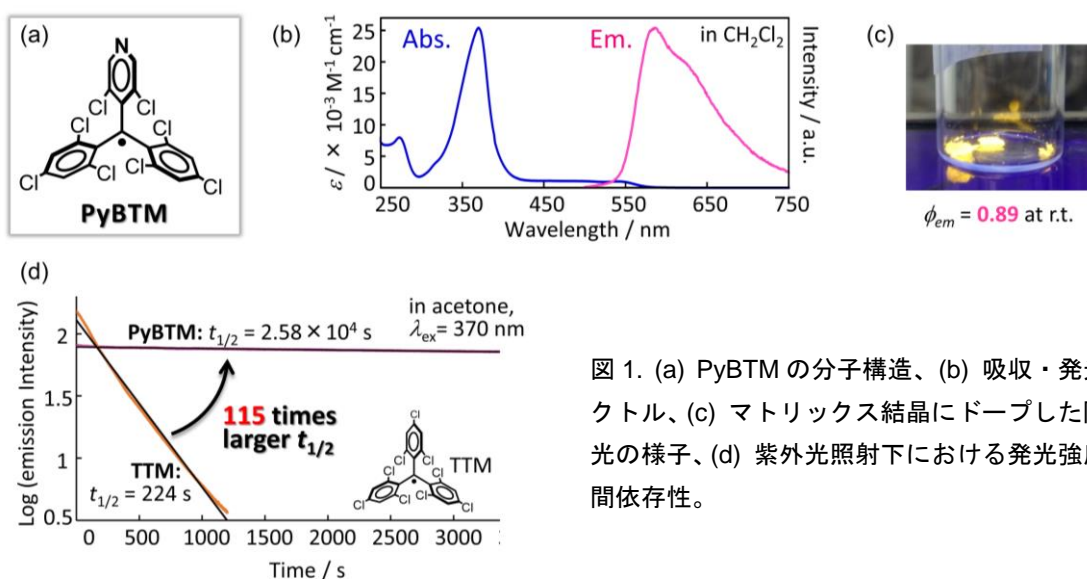


図1. (a) PyBTMの分子構造、(b) 吸収・発光スペクトル、(c) マトリックス結晶にドープした際の発光の様子、(d) 紫外光照射下における発光強度の時間依存性。

【結果及び考察】 PyBTMの金属イオン配位能を利用して、Au^I 錯体[Au^I(PyBTM)(PPh₃)](BF₄)を新規に合成し、この錯体がPyBTM配位子中心の蛍光発光を示す事、その発光波長はPyBTMのそれよりも長波長であることを見出した(図2a,b)。これまで発光ラジカルは金属イオンへの錯形成により例外無くその発光特性を失うと報告されてきたが、PyBTMでは錯形成によって機能が増強される、すなわち ϕ_{em} は4倍、光安定性は3.3倍向上することを明らかにした。³

PyBTMのスピンドensityは窒素原子上まで非局在していることがESRおよびDFT計算から予想されており、窒素原子を介した磁性金属イオン(M)への配位によってM-PyBTM間に磁気相互作用が期待できる。我々は新規な金属錯体M(hfac)₂(PyBTM)₂(M = Cu^{II}, Mn^{II})を合成した(図2c)。SQUIDを用いた磁気測定の結果、Cu^{II}-PyBTM間には強磁性的な交換相互作用($J/k_B = 47$ K; $H = -2J\sum S_M \cdot S_{PyBTM}$)が働く一方、Mn^{II}-PyBTM間には反強磁性的であることが明らかになった。これらの違いは、MとPyBTMの磁気軌道の重なり/直交で理解できる。^{4,5}

PyBTMのフェニル基をピリジル基に置換できれば、光安定性の向上と、複数の窒素原子に基づくより高次の金属錯体や刺激応答系の構築が期待できる。我々は図2eに示すbisPyTMを新規に合成した。bisPyTMはジクロロメタン中において近赤外領域まで広がる蛍光発光($\lambda_{em} = 650$ nm, $\phi_{em} = 0.01$)を示し、PyBTMのそれよりも長波長であった。さらにbisPyTMの結晶は77 Kにおいて固体発光($\lambda_{em} = 670$ nm)を示すことを見出した。紫外光照射下におけるラジカル発光強度の時間依存性の結果から、bisPyTMはPyBTMに比べ5倍高い光安定性を有することが明らかとなった。bisPyTMは二つの窒素原子のルイス塩基性に基づきB(C₆F₅)₃の添加に対し2段階の応答を示した。

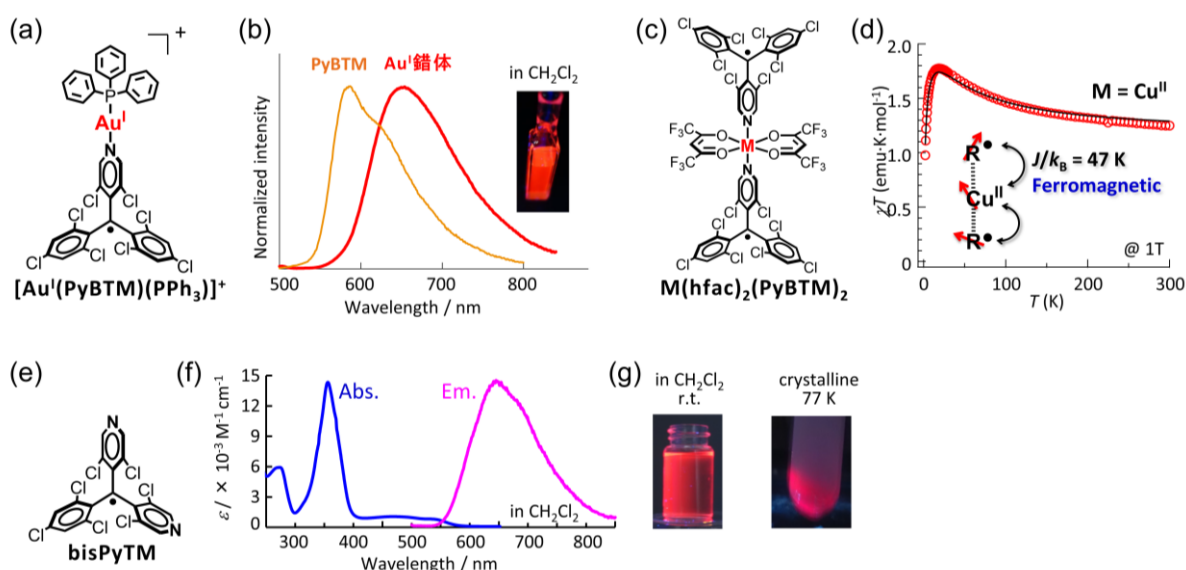


図 2. (a) [Au^I(PyBTM)(PPh₃)]⁺の分子構造、(b) BF₄ 塩の発光スペクトルと発光の様子。(c) M(hfac)₂(PyBTM)₂ の分子構造、(d) M = Cu^{II} の 1 T における χT の温度依存性。(e) bisPyTM の分子構造、(f) 吸収・発光スペクトル、(g) 発光の様子。

- [1] Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11845–11848 (2014).
 [2] Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *RSC. Adv.*, **5**, 64802–64805 (2015).
 [3] Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3731–3734 (2015).
 [4] T. Kusamoto, Y. Hattori, A. Tanushi, and H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **54**, 4186–4188 (2015).
 [5] T. Kusamoto, S. Kimura, and H. Nishihara *Chem. Lett.*, in press.

ヒドロキシ基を導入したMX錯体における室温平均原子価相の実現

(東北大院・理*、東大院・新領域**、名大院・工***) ○井口弘章*、ミア モハマドラッセル*、高石慎也*、山下正廣*、岡本博**、田中久暁***、黒田新一***

Room-temperature averaged valence state in MX-chain complexes induced by hydroxy group

(Tohoku Univ.* , Univ. of Tokyo** , Nagoya Univ.***) ○Hiroaki IGUCHI* , Mohammad Rassel MIAN* , Shinya TAKAISHI* , Masahiro YAMASHITA* , Hiroshi OKAMOTO** , Hisaaki TANAKA*** , Shin-ichi KURODA***

[序] 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX錯体)は、10族金属イオン(M = Ni, Pd, Pt)とハロゲン化物イオン(X = Cl, Br, I)が配位結合によって交互に配列した直鎖状配位高分子であり、主鎖は金属イオンの d_{z^2} 軌道とハロゲン化物イオンの p_z 軌道からなる一次元電子系を構成し、磁性・伝導性・光物性などの豊富な電子物性を有している。

MX錯体の電子状態はFigure 1に示した2つの電子状態に大別される。

M = Niのときは電子間反発を避けるために平均原子価(AV)状態となり、MX錯体特有の巨大な三次非線形光学効果などの興味深い物性を示す[1]。一方、M = Pd, Ptのときは架橋ハロゲンが金属間の中央から一方に偏り、格子のゆがみを生じて混合原子価(MV)状態となる。MV状態では、ソリトン・ポーラロンによるミッドギャップ吸収といった一次元電子系特有の物性を示すことが知られている[2]。また、Pd, Pt錯体では、様々なカウンターアニオンを導入できることや、Ni錯体より置換不活性で溶液中で安定なことから、単結晶に限らず、君塚らによる脂溶性MX錯体[3]などのソフトマテリアルへの展開もなされてきた。バンドギャップが小さく、多様な構造が実現できるPd, Pt錯体でAV状態を実現することは、MX錯体をモチーフとした機能性物質を設計する上で大変重要である。最近、我々はPdBr錯体において、配位子にヒドロキシ基を導入することで、室温でもAV状態をとる安定な結晶を得ることに成功したので報告する。

[実験]

AV状態を実現するには、一次元鎖内の金属-金属間距離($d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$)の短縮化が必須である。MX錯体の一次元鎖構造は、配位子のアミノ基とカウンターアニオン間

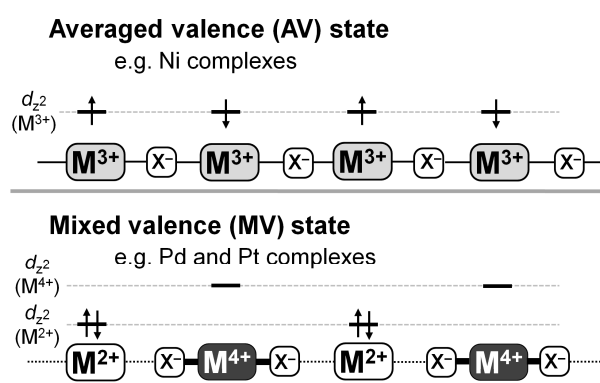


Figure 1. Electronic states of MX chains.

の水素結合によって安定化されているため、配位子中の水素結合部位を増やすことで水素結合がより強化され、 $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ が短縮化する可能性がある。そこで我々は新たにヒドロキシ基を有する配位子 dabdOH (2S,3S-2,3-diaminobutane-1,4-diol) (Figure 2) を合成し、MX 錯体の合成を行った。

[結果と考察]

合成した $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ は、93 K で $5.206(4) \text{ \AA}$ 、293 K でも $5.2107(8) \text{ \AA}$ と大変短く、既存の研究で推定されている MV 状態と AV 状態の相境界である 5.26 \AA を下回っていた (Figure 3)。従って、結晶構造解析結果からは室温でも AV 状態にあることが示唆された。これは、偏光ラマン散乱スペクトルにおいて $\text{Br}-\text{Pd}-\text{Br}$ の対称伸縮振動が観測されないこと、結晶表面の STM 像に短周期構造が現れていることなどからも裏付けられた。さらに、 $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ は 363 K においても MV 状態由来の散漫散乱等は観測されておらず、高温まで AV 状態を保っていると推測される。

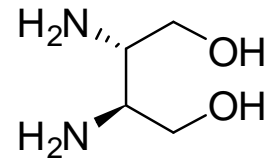


Figure 2. Structure of dabdOH.

$[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の光学伝導度スペクトルの測定から、バンドギャップは 0.44 eV と、 PdBr 錯体としては極めて小さく、4 端子法を用いた電気伝導度測定においても、室温で約 5 cm^{-1} と、これまでの MX 錯体の中で最も高い電気伝導を示した (Figure 4)。この化合物では大きなサイズの結晶が得られるので、今後の光学的測定の進展が期待される。

このように極めて短い $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ が実現できた原因を結晶構造から考察すると、配位子に導入されたヒドロキシ基は、確かにカウンターアニオンである Br^- と水素結合しており、 Br^- を一次元鎖から少し遠ざけるように働いていることが明らかとなった。これにより、 $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ に敏感な配位子のアミノ基と Br^- 間の角度 ($\angle(\text{N}\cdots\text{Br}\cdots\text{N})$) が小さくなったために、短い $d(\text{Pd}-\text{Br}-\text{Pd})$ が実現されたと考えられる。

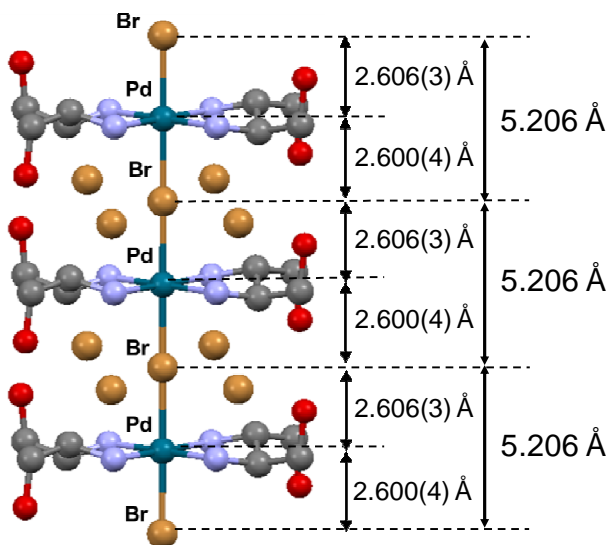


Figure 3. Chain structure of $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

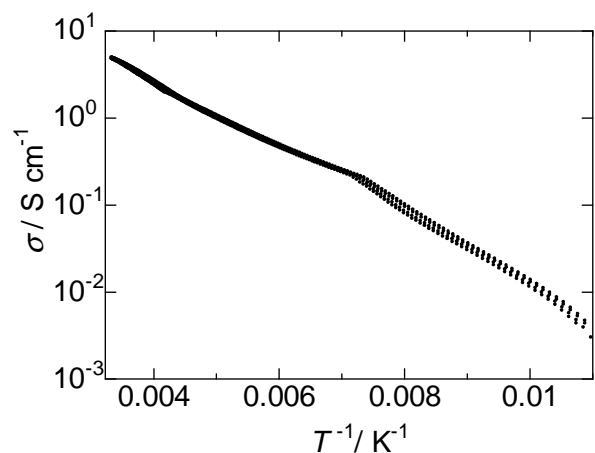


Figure 4. Temperature dependence of electrical conductivity in $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

特異な二次元シート構造を有するニッケル MX-Ghost Leg 錯体の合成と電子物性

(京大院理¹、JASRI/SPring-8²、関西学院大理工³)

○橋口良太¹・大坪主弥¹・前里光彦¹・河口彰吾²・杉本邦久²・
藤原明比古³・北川宏¹

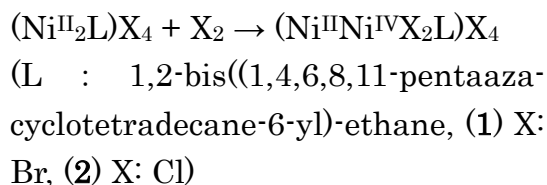
Syntheses and electronic properties of two-dimensional layered-type nickel based MX-ghost-leg complexes

(¹Kyoto Univ.; ²JASRI/SPring-8; ³Kwansei Gakuin Univ.)

○Ryota HASHIGUCHI,¹ Kazuya OTSUBO,¹ Mitsuhiko MAESATO,¹
Shogo KAWAGUCHI,² Kunihisa SUGIMOTO,² Akihiko FUJIWARA,³
Hirosi KITAGAWA¹

【緒言】擬一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は、金属イオンとハロゲン化物イオンが直線状に交互に並んだ理想的な一次元構造を持つ錯体である。金属、配位子等の構成要素を置換することにより、その構造、電子状態を系統的に制御できることが知られており、これまでに 300 種類以上の錯体が合成されている。近年、白金を用いた 2 本鎖 MX-ladder 錯体^[1,2]、4 本鎖 MX-tube 錯体^[3,4]など、1 次元と 2 次元、3 次元の次元クロスオーバー領域に位置する新規の次元拡張型 MX 錯体が報告されているが、ニッケルを用いたものはこれまでに報告例はなかった。今回我々は、ニッケル MX-chain が環状有機配位子で連結された、あみだくじ状の特異なシート構造を持つ 2 次元ニッケル MX-Ghost Leg 錯体の合成に成功したのでその構造、電子状態および物性について報告する。

【実験】MX-Ghost Leg 錯体の合成は以下の反応式に従って行った。



【結果と考察】単結晶 X 線構造解析により得られた 100 K における錯体 1 の結晶構造を Fig. 1, 2 に示す。単結晶 X 線構造解析の結果、ニッケルと臭素からなる一次元共有結合鎖が *b* 軸方向に形成されており、これらの一次

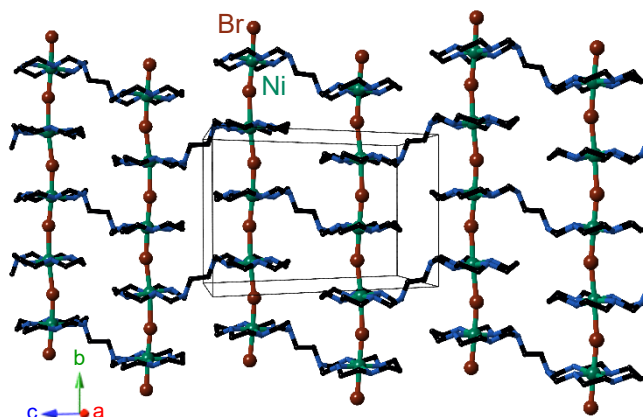


Fig. 1 ニッケル MX-Ghost Leg(錯体 1)の結晶構造

元鎖が環状配位子により連結されて特異なあみだくじ状シート構造を構築していることが明らかとなった(Fig. 1, Triclinic $P\bar{1}$, $a = 9.792(3)$, $b = 11.272(3)$, $c = 17.217(4)$ Å, $\alpha = 89.901(3)$, $\beta = 79.232(3)$, $\gamma = 89.586(3)^\circ$, $V = 1866.9$ Å³). さらにこのシート構造は b 軸に垂直に積層し、層状構造を形成している(Fig. 2)。このような 2 次元シート構造の MX 錯体はニッケルを用いた次元拡張型 MX 錯体として初めての例であるだけでなく、次元拡張型 MX 錯体としてもこのようなシート構造は新規の構造である。塩素架橋錯体 **2** も同型構造であった(Triclinic $P\bar{1}$, $a = 9.481(2)$, $b = 10.732(2)$, $c = 16.902(4)$ Å, $\alpha = 89.950(8)$, $\beta = 79.591(7)$, $\gamma = 89.952(8)^\circ$, $V = 1691.4(7)$ Å³)。結晶構造中において架橋ハロゲンはニッケルイオン間の中心からずれた位置(錯体 **1**)、あるいは中心位置付近 2 か所に占有率 0.5 でディスオーダーして(錯体 **2**)観察された(Fig. 3)。

錯体 **1**, **2** について、単結晶試料を用いた室温における Raman スペクトルを Fig. 4 に示す。どちらの錯体においても次元鎖に平行に、レーザーを偏光させて入射した場合には高次の倍音を伴う強い共鳴 Raman スペクトルが得られた。単結晶構造解析と Raman スペクトルの結果からこれらの MX-Ghost Leg 錯体においては、ニッケルを用いた MX 錯体では非常に珍しい、電荷密度波($\cdots\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{X}-\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{X}\cdots\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{X}-\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{X}\cdots$)状態となっていることが強く示唆される。当日は構造、電子状態及び物性について詳細に報告する予定である。

【Reference】

[1] A. Kobayashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12066. [2] K. Otsubo, *et al. Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 1229. [3] K. Otsubo, *et al. Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 291. [4] K. Otake, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 6448.

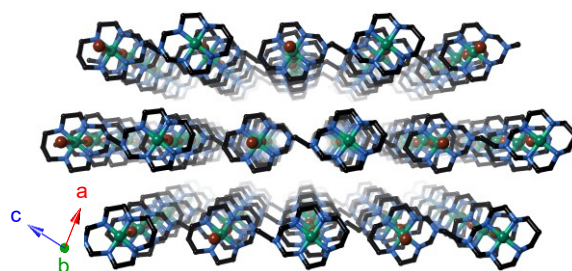


Fig. 2. ニッケル MX-Ghost Leg(錯体 **1**)の層状構造

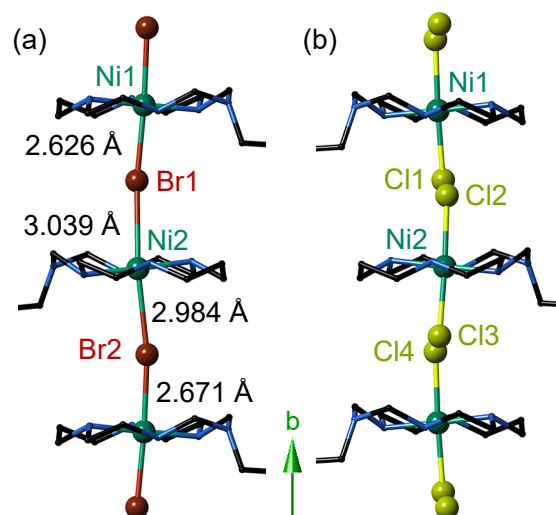


Fig. 3 錯体 **1**(a), **2**(b)の架橋ハロゲン位置

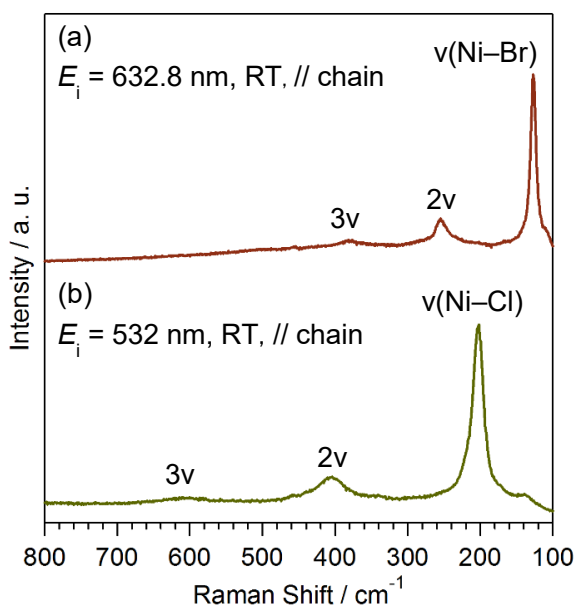


Fig. 4 錯体 **1**(a), **2**(b)の Raman スペクトル

中性錯体集積体におけるリチウムイオン電池システム を用いた可逆的磁気制御

(東北大金研¹, 東北大院理², ルーヴァン・カトリック大³) ○谷口耕治¹, 鳴島佳佑²,
Julien L. Mahin³, 志藤奈波², 高坂亘¹, 宮坂等¹

Reversible magnetism control in neutral complex framework by Lithium-ion battery system

(IMR, Tohoku Univ.¹, Tohoku Univ.², Université catholique de Louvain³) ○Kouji Taniguchi¹, Keisuke
Narushima², Julien L. Mahin³, Nanami Shito², Wataru Kosaka¹, Hitoshi Miyasaka¹

【緒言】 電子ドナー (D) のカルボン酸架橋水車型ルテニウム二核 (II, II) 錯体 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ と電子アクセプター (A) の 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) 誘導体からなる集積体では、両者間で一電子移動が起こった際に、TCNQ 誘導体上に発生するラジカルスピンを介して磁気秩序が発現する¹⁾。この特徴に着目すると、D-A 間の電子移動を伴わない中性錯体分子から成る集積体であっても、TCNQ 誘導体をラジカル化することが出来れば、磁気秩序の発現が期待される。実際、デカメチルフェロセンを挿入した層状 D_2A 型ルテニウム二核錯体集積体では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の中性状態を保ったまま、デカメチルフェロセンと TCNQ 間の電子移動により $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]-\text{TCNQ}^{\cdot-}-[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の状態が実現され、フェリ磁性秩序が発現する²⁾。本研究では、集積体内の分子間の電子移動ではなく、外部から TCNQ 誘導体の電子フィリング制御を行うことで、磁性の電氣的制御を目指した。

電子フィリング制御の手段としては、リチウムイオン電池システムに着目した。リチウムイオン電池では、電荷中性条件より、充放電時に Li イオンと電子を対にして電極物質を出入りさせることが可能な為、電子フィリング制御に利用することが出来る³⁾。特に、二次電池として繰り返し充放電が可能なリチウムイオン電池の特性を活かし、*in situ* 条件下における、常磁性相と磁気秩序相の可逆的スイッチングを試みた。

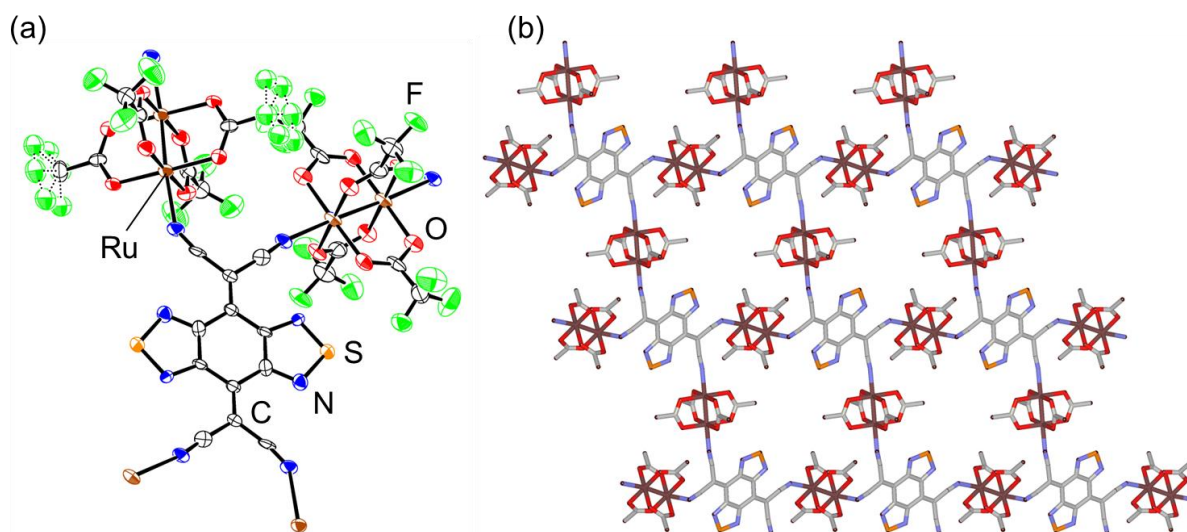


Fig.1 化合物 1 の結晶構造. (a) ORTEP 図 (b)パッキング図

【実験】 $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ の HOMO 準位、TCNQ 誘導体の LUMO 準位のエネルギーに基づいた置換基制御により、新たに中性 D_2A 集積体 $[\{\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}_2(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot (p\text{-xylene})$ (**1**) ($\text{BTDA-TCNQ} = \text{bis}(1,2,5\text{-thiadiazolo})\text{-TCNQ}$) を合成した (Fig. 1)。単結晶 X 線結晶構造解析より求められた Ru-O 結合距離、および磁化率の常磁性挙動から、**1** において、 $[\text{Ru}_2^{\text{II}}]\text{-TCNQ}^0\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{II}}]$ で表される中性の電荷状態の格子が形成されていることを確認した。**1** を正極としてリチウムイオン電池に組み込み、充放電に伴う磁化の変化を観測した。

【結果と考察】リチウムイオン電池の放電前後 (**1** への電子ドーピング前後) における、**1** の磁化曲線を Fig.2 に示す。放電前には常磁性挙動が見られたが、放電後に、80 K 付近から磁化の立ち上がりを伴う磁気秩序の発現が観測された。この際用いた試料に対し、赤外透過スペクトル測定を行ったところ、放電後に BTDA-TCNQ の CN ストレッチングモードの低波数側へのシフトが観測された。 TCNQ 誘導体では、還元に伴う同様の CN モードの低波数シフトが知られている^{3), 4)}。これらの結果は、放電に伴う電子ドーピングによる BTDA-TCNQ のラジカル化を介して、 $[\text{Ru}_2^{\text{II}}]$ ($S = 1$) と $\text{BTDA-TCNQ}^{\cdot -}$ ($S = 1/2$) の間に反強磁性的な交換相互作用が発生し、フェリ磁性秩序が誘起されたことを示唆している。

in situ で測定された、リチウムイオン電池の充放電に伴う磁化の変化を Fig.3 に示す。放電 (**1** の還元) 時にはヒステリシス曲線が現れ、充電 (**1** の酸化) 時にはヒステリシス曲線が消える挙動が繰り返し観測され、フェリ磁性-常磁性相間での可逆的なスイッチングに成功した。

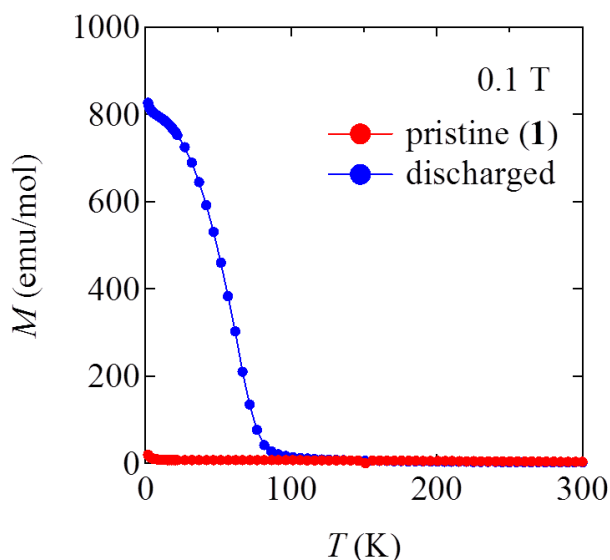


Fig.2 放電前後の磁化の温度依存性
(赤：放電前，青：放電後)

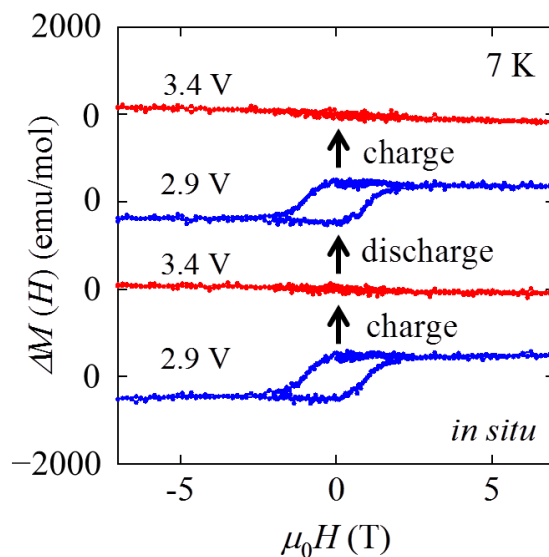


Fig.3 充放電サイクルに伴う可逆的な磁化の変化 (青：放電後，赤：充電後)

References

- 1) H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 248.
- 2) H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 569.
- 3) K. Taniguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 5238.
- 4) H. Miyasaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1532.

ヘテロスピン鉄量子磁石の構造と光照射前後の磁性

(九大院薬¹、JST さきがけ²) ○森 昂也¹・臼井 一晃¹・古賀 登¹・唐澤 悟^{1,2}

Structures and Magnetic Properties Before and After Irradiation of Heterospin-Fe(II) Quantum Magnets

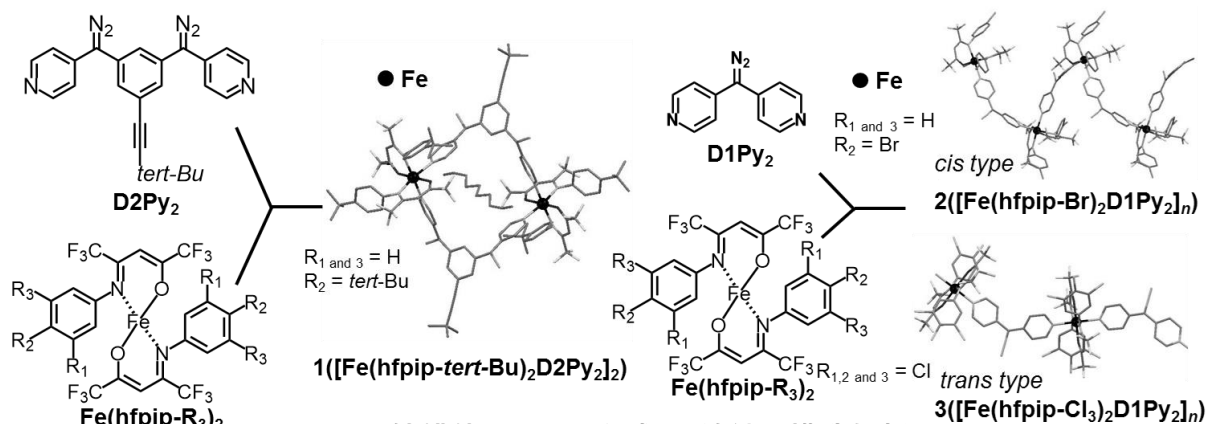
(Kyushu Univ.¹, PRESTO JST²) ○Koya Mori,¹ Usui Kazuteru,¹ Noboru Koga,¹ Satoru Karasawa^{1,2}

【序論】

当研究室では、ジアゾ基の光分解から発生する三重項カルベンが金属と磁氣的相互作用することで生じる 2p-3d ヘテロスピン系を用いて分子磁性体を構築してきた。金属によってカルベンとの間の磁氣的相互作用は異なり、Cu(II)を使うことで強磁性的な、Mn(II)を使うことで反強磁性的な相互作用することを報告している。磁気異方性の小さな Mn(II)と Cu(II)錯体のかわりに、磁気異方性の大きな Co(II)錯体を使うことで量子磁石の挙動が確認された。高い活性化エネルギー障壁(U_{eff}/k_B)を持つヘテロスピン Co(II)錯体として環状二核錯体と一次元鎖錯体を報告し、光照射後それぞれ $U_{\text{eff}}/k_B = 96$ K[1], 93 K[2]を示した。今回、Co(II)にかわり Fe(II)を用いた環状二核錯体と一次元鎖錯体の合成に成功し光照射前後のヘテロスピン量子磁石の性質を見出した。

【実験】

ジアゾ基を 2 つ持つピリジン誘導体 **D2Py₂** とジアゾ基を 1 つ持つピリジン誘導体 **D1Py₂** をそれぞれ合成した。また二座配位子 **hfpip-R₃**、**hfac** を用いて **Fe(hfpip-R₃)₂**、**Fe(hfac)₂** を合成した。Fe 錯体とジアゾ化合物を 1:1 の割合で混合し 4 °C で静置することで 4 種類の結晶を得た。X 線結晶構造解析により構造を、SQUID による測定で光照射前後の磁性を明らかにした。



【結果と考察】

Fe 錯体と **D2Py₂** を混合することで環状二核錯体の、**D1Py₂** と混合することで一次元鎖錯体の形成を明らかにした。一次元鎖錯体ではピリジル基の Fe への配位位置の異なる *cis* 型と *trans* 型が見い出された。**2**([Fe(hfpip-Br)₂D1Py₂]_n)は *cis* 型に配位したジグザグ型の構造を、**3**([Fe(hfpip-Cl₃)₂D1Py₂]_n)、**4**([Fe(hfac)₂D1Py₂]_n)は *trans* 型に配位した直線型の構造を形成した(**Fig.1**)。また **1**, **2**, **3** は *z* 軸の結合長が短い *compress* 型の、**4** は *z* 軸の結合長が伸長した *elongate* 型の八面体構造を形成していた。

1-4 の錯体について照射前後の磁性の測定を行った。2 の測定結果を Fig.2 に示す。

M vs. $Time$ plot では照射時間に応じて磁化の値が増加していることが確認された。 χT vs. T plot では照射前後で磁化率が大きく増加し、Fe と三重項カルベンが強磁性的に相互作用していること、長い磁気相関を形成していることが示唆された。1, 3 は 2 同様に照射することで磁化の値が増加し、強磁性的な相互作用をしていることが明らかとなった。一方、4 では照射することで磁化の値が減少していることから、反強磁性的な相互作用をしていることが示唆された。磁気的相互作用の違いは、八面体構造の違いにより Fe の磁性軌道の重なり方に変化が生じたためだと考えられる。1 と 2 では交流磁化率の測定により遅い磁気緩和現象が確認され、Fe-カルベン錯体による量子磁石の構築に成功した。

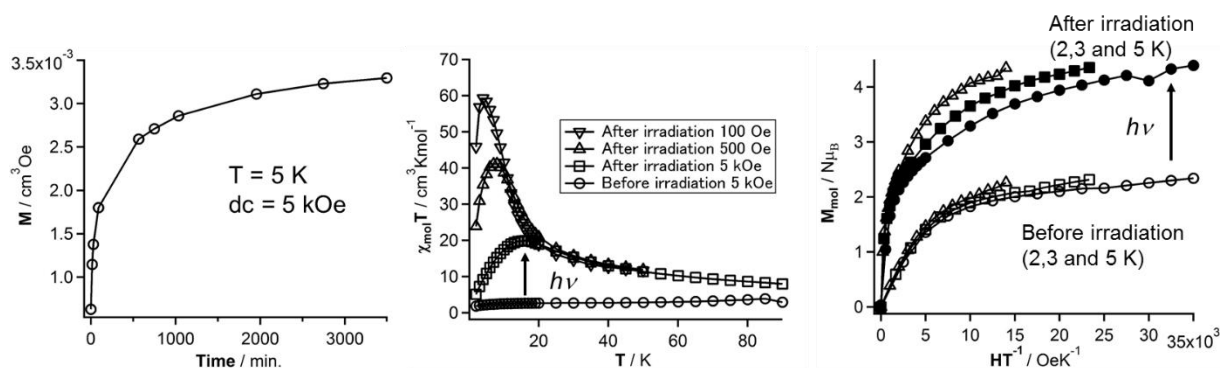


Fig. 2 一次元鎖錯体2の M vs. $Time$ (left) $\chi_{\text{mol}} T$ vs. T (middle) M_{mol} vs. HT^{-1} (right) plots

90 K による 3 の照射を行い、X 線結晶構造解析で三重項カルベンが発生することによる構造の変化を明らかにした。7 時間照射することでジアゾ基の disorder が見られ、光分解の進行が確認された。20 時間の照射により、ほとんどのジアゾ基が光分解され窒素分子が発生していることが示された (Fig.3)。照射前後でジアゾ基の根元の炭素と両端のピリジル基を結ぶ角度を調べた結果 (Fig.3) の θ 照射前で 132.1° であったが、照射 20 時間後 139.8° となり、三重項カルベンの構造であることが示唆された。ジアゾのみの光分解で生じた三重項カルベンの報告はあるものの [3], 金属錯体で初めて観測された三重項カルベンである。1-4 の照射前後の詳しい磁気挙動と構造の変化について報告する。

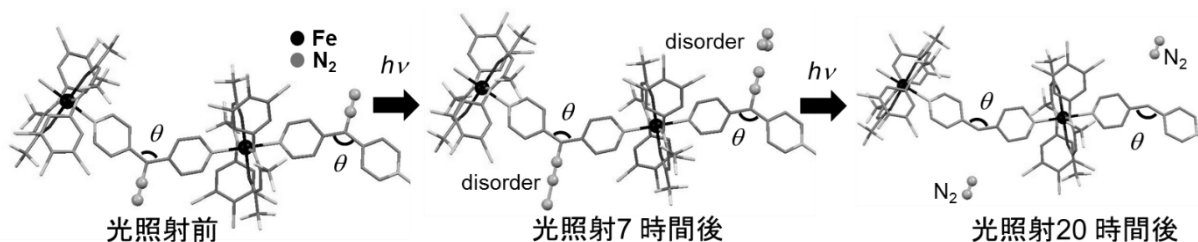


Fig.3 一次元鎖錯体3の照射による構造変化

[1] Yoshihara, D.; Karasawa, S.; Koga, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10460-10461.

[2] Karasawa, S.; Koga, N., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2055-2057.

[3] Kawano, M.; Hirai, K.; Tomioka, H.; Ohashi, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2383-2391.