

## 新奇アニオン性スピントロクロソオーバー錯体の $\pi$ 拡張誘導体の構造と物性

(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>)

○村田 優<sup>1</sup>, 高橋 一志<sup>1</sup>, 櫻井 敬博<sup>2</sup>, 太田 仁<sup>3</sup>

The Structures and Properties of Novel  $\pi$ -Extended Anionic Spin Crossover Complexes

(Grad. Sch. Sci., Kobe Univ.<sup>1</sup>, CSREA, Kobe Univ.<sup>2</sup>, MPRC, Kobe Univ.<sup>3</sup>)

○Suguru Murata<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Takahiro Sakurai<sup>2</sup>, Hitoshi Ohta<sup>3</sup>

### 【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]。

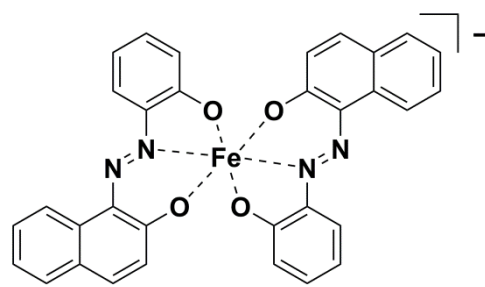
本研究では、 $\pi$ 系拡張による分子間相互作用の導入と電子的・立体的効果を明らかにすることを目的として、ナフタレン環を導入した錯アニオンである  $[Fe(aznp)_2]$  (Fig. 1) からなる様々な塩を合成した。その結果、テトラメチルアンモニウム (TMA) 塩において、結晶溶媒としてアセトニトリル (AN) 1 分子を含んだ結晶 **1a** が SCO を示すことが明らかとなった。また、アセトン (AC) 1 分子を含んだ結晶 **1b** と **1b** からアセトンを脱離させた **1b'** では  $\pi$ - $\pi$  相互作用が確認され、これにより分子が歪み 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  $\beta$ -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)<sub>2</sub>]·AN

**1b**: (TMA)[Fe(aznp)<sub>2</sub>]·AC

**1b'**: (TMA)[Fe(aznp)<sub>2</sub>]

Fig. 1  $[Fe(aznp)_2]$  の分子構造

mol<sup>-1</sup>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、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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。

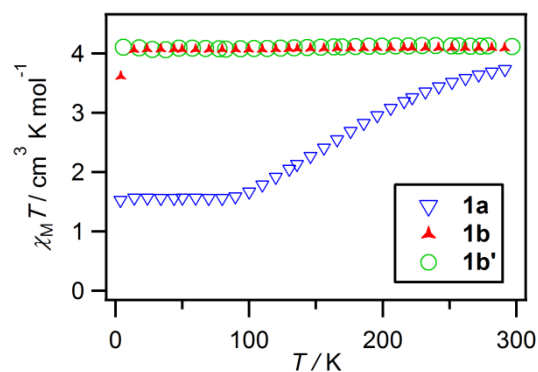


Fig. 2 TMA 塩の  $\chi_M T$  の温度依存性

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  $\Theta$  (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  $\pi$ - $\pi$ 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  $\pi$ - $\pi$ 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  $\pi$ - $\pi$ 相互作用に加え、1b のチャンネルが存在した部分に  $\pi$ - $\pi$ 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)<sub>2</sub>]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  $\pi$ - $\pi$ 相互作用が導入され、分子が歪んだためだと考えられる。

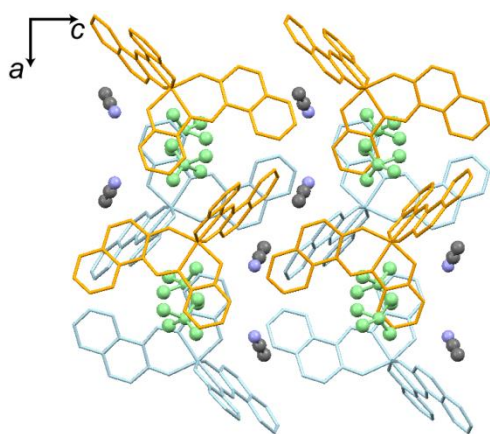


Fig. 3 1a の結晶構造

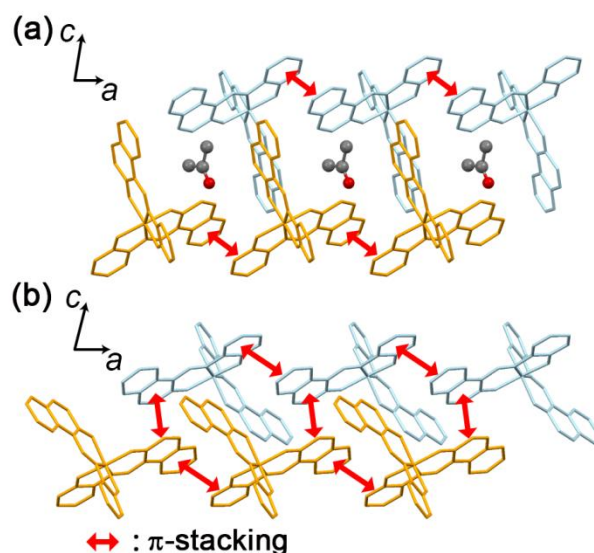


Fig. 4 (a) 1b の結晶構造; (b) 1b'の結晶構造

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

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