

TTF-3座配位子を有するCo(III)錯体、Ni(II)錯体の構造と物性

¹茨大院・理工, ²筑波大院・数物

○金坂青葉¹, 和知敦史¹, 志賀拓也², 大塩寛紀², 西川浩之¹

Structures and physical properties of Co(III) complex and Ni(II) complexes composed of tridentate Schiff-base type TTF-ligands

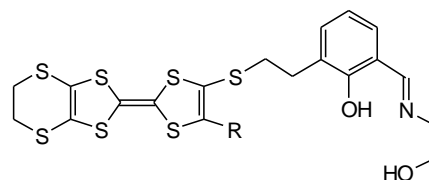
○Aoba Kanesaka¹, Atsushi Wachi¹, Takuya Shiga², Hiroki Oshio², Hiroyuki Nishikawa¹

¹ Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Japan

² Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【Abstract】 In order to develop new organic magnetic conductors, we have been preparing paramagnetic metal complexes coordinated by Schiff-base type TTF-ligands, and already reported relatively high electrical conductivity in the radical salts of the Cu(II) complex with the bidentate TTF-ligands, ET-Hsae-TTF. In addition to the Cu(II) complex, we synthesized Co(III) and Ni(II) complexes using tridentate TTF-ligands, and revealed their crystal structures and physical properties. In this work, we synthesized a methylthio analogue of the tridentate TTF-ligand ET-H₂heip-TTF to control the intermolecular interaction. We also synthesized a new TTF-base hexadentate ligand. Crystal structures and magnetic properties of the new paramagnetic TTF-metal complexes will be reported.

【序】 近年、巨大磁気抵抗効果など、磁性と伝導性の相互作用により発現する興味深い物性が無機及び有機物質で見いだされ、盛んに研究されている。しかし、分子性物質において、これまで開発されてきた磁性伝導性系は、伝導性と磁性を担う物質が別々の分子から構成されているため、その相互作用は比較的小さく、構造を含めその制御が困難であった。そのため、我々の研究室では、磁性と伝導性が強く相互作用する物質の開発を目的として、シッフ塩基配位子を配位部位に持つ TTF-配位子を用いた常磁性金属錯体の開発を行っている。そのような金属錯体として、3 座配位子 ET-H₂heip (Fig. 1)とそのニッケル錯体[Ni₄(ET-heip-TTF)₄(EtOH)₄]·(EtOH)₈ (**1**)、コバルト錯体[Co(ET-heip-TTF)(ET-Hheip-TTF)]の結晶化及び構造解析にも成功している。錯体 **1** は酸素原子が Ni イオンを架橋したキューブ構造をとっているが、磁化率の定量的な考察が行えていない。本研究では、錯体 **1** の磁化率を再度測定し、磁性を明らかにした。類似のキューブ錯体は単分子磁石として振る舞うことが知られているが、錯体 **1** では単分子磁石としての挙動が観測されなかった。そこで、TTF のメチル基をメチルチオ基に変換した新規 3 座 TTF-配位子、及びそのニッケル錯体を合成し、X 線結晶構造解析を行った。



R=CH₃; ET-H₂-heip-TTF
R=SCH₃; ET-MT-H₂-heip-TTF

Fig. 1. 3 座 TTF-配位子

【実験】

$[\text{Ni}_4(\text{ET-heip-TTF})_4(\text{EtOH})_4] \cdot 8(\text{EtOH})_4$ は既知の方法で合成し結晶化を行った。得られた単結晶を流動パラフィン中に浸漬し磁化率を測定した。Quantum Design MPMS-5S SQUID magnetometer を使用して、1.8–300 K の範囲で直流磁化率測定を行った。また、新規 3 座 TTF-配位子の合成は既知物質である ET- $\text{H}_2\text{heip-TTF}$ と同様の合成法で行った。合成した配位子を、トリエチルアミン存在下、塩化ニッケル 6 水和物と反応させることで錯形成させ、クロロベンゼン/エーテルで再結晶することで黒色板状結晶を得た。X 線結晶構造解析は、ブルカー単結晶構造解析装置(APEX-II)により行った。

【結果と考察】

錯体 **1** の直流磁化率の温度依存性、および 1.8 K における磁場依存磁化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a)より室温での $\chi_{\text{mol}}T$ 値が $6.21 \text{ emu K mol}^{-1}$ であり、これは $S = 1$ の独立した Ni(II)イオン 4 つに対応する値であった。 $\chi_{\text{mol}}T$ 値は温度が減少するとともに徐々に増加し、10 K で極大値を与えた。このことから低温で分子内の Ni(II)イオン間に強磁性的相互作用が働いていることが示唆される。さらに温度を減少させると $\chi_{\text{mol}}T$ 値は急激に減少した。これは分子間の反強磁性的相互作用あるいはゼロ磁場分裂によるものと考えられる。 $M-H$ 曲線 (Fig. 2(b))から、50 kOe においても磁化は飽和せず $8.63 N_A\beta$ を示した。この値は基底状態が $S = 4$ であることを示唆している。

新規錯体 $[\text{Ni}_4(\text{ET-MT-heip-TTF})_4(\text{EtOH})_4] \cdot (\text{PhCl})$ の X 線結晶構造解析を Fig. 3 に示す。結晶中に溶媒分子であるクロロベンゼンを含んでいた。ET- $\text{H}_2\text{heip-TTF}$ を用いた錯体 **1** と同様、4 つの Ni(II)イオンがアルコキソ酸素で架橋されたキューブ状のクラスター構造をとっていた。キューブ状コアの各 Ni(II)イオンは六配位八面体構造を取っており、Ni–O–Ni の角度は $94\sim 100^\circ$ であり、錯体 **1** と同程度の歪みであった。

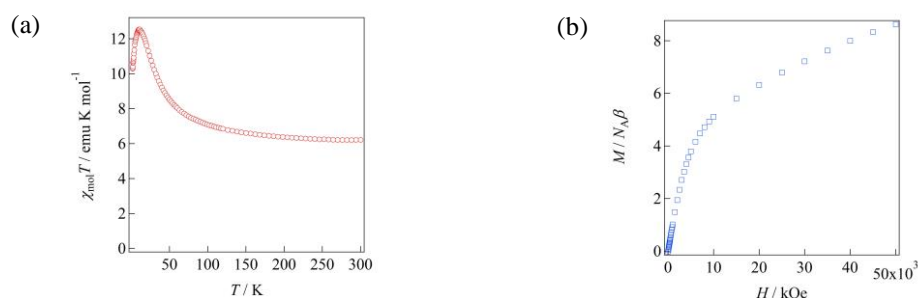


Fig. 2. (a) $[\text{Ni}_4(\text{ET-MT-heip-TTF})_4(\text{EtOH})_4]$ の磁化率の温度依存性 (b) 磁場依存磁化

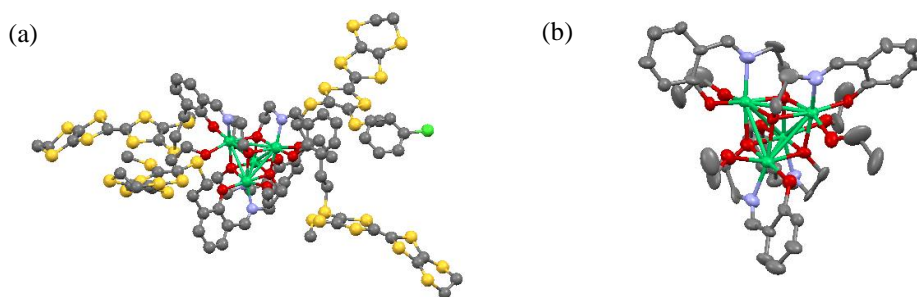


Fig. 3. $[\text{Ni}_4(\text{ET-MT-heip-TTF})_4(\text{EtOH})_4]$ の結晶構造 (a) 全体像 (b) Ni_4O_4 キューブコア構造