

## 異種金属偽ラセミ錯体結晶の作成と電子物性

<sup>1</sup>九大院・理○瀬島 響<sup>1</sup>, 金川 慎治<sup>1</sup>, 中西 匠<sup>1</sup>, 佐藤 治<sup>1</sup>

## Preparations and Physical Properties of Crystalline Heterometallic Solid Solutions

○Hibiki Sejima<sup>1</sup>, Shinji Kanegawa<sup>1</sup>, Takumi Nakanishi<sup>1</sup> Osamu Sato<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

## 【Abstract】

Valence tautomerism(VT) is a kind of electron transfer phenomena. VT complexes have been well-studied as switchable magnetic molecules due to their reversible intramolecular electron transfer between the redox ligand and metal center. This transition is induced by external stimuli such as temperature change or light irradiation. We proposed applying VT complexes to polarization switching materials. However, the highly symmetric molecular packing often results a cancelling net polarization in crystals. In order to solve this problem, pseudo-racemic complexes are prepared with different metal center. It is expected that its polarization can be controlled in the crystals of heterometallic pseudo-racemic VT molecules without mirror symmetries. In this report, we present preparations of new VT complexes and discuss the magnetic properties and polarization characteristics of new VT complexes and pseudo-racemic complexes.

## 【序】

原子価互変異性錯体は中心金属と配位子間で電荷移動を示し、これは熱や光によって誘起される。本研究の目的は、原子価互変異性を利用した分極制御可能な結晶を得ることである。これまで結晶化の際に生じる鏡面对称性により、分子レベルでの分極変化が分子間で打ち消しあってしまうことが課題であった。その問題を解決するため、中心金属の異なるエナンチオマーを共結晶化し、結晶構造の鏡面对称性を消失させることを試みた。本報告では新規原子価互変異性錯体の合成及び、得られた異種金属偽ラセミ錯体結晶の磁性や分極特性について議論する。

## 【方法】

本研究ではキラル配位子として **L** (= *N,N,N,N*-tetramethyl-1,2-diphenylethylenediamine) を用いた。配位子 **L** はエナンチオピュアな原料 1,2-diphenylethylenediamine から Eschweiler-Clarke 反応によって *SS* 体 *RR* 体それぞれエナンチオピュアな状態で得られた。新規 Co 錯体[Co<sup>III</sup>(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(**L**)](錯体 **1**) はキラル配位子 **L** と Co<sub>4</sub> 核錯体[Co<sub>4</sub>(3,5-dbsq)<sub>8</sub>]から *SS*、*RR* それぞれ得ることに成功した(Fig.1)。*SS*-**1** と *RR*-**1** を等量混合し結晶化することで、*rac*-**1** が得られた。新規鉄錯体[Fe<sup>III</sup>(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(**L**)](錯体 **2**) も同様に *SS*-**2**、*RR*-**2** それぞれエナンチオピュアな状態で合成し、等量再結晶することで *rac*-**2** を得た。異種金属偽ラセミ錯体

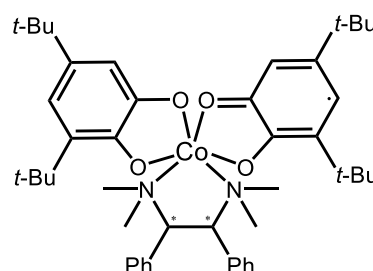


Fig. 1. Structural formula of [Co<sup>III</sup>(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(**L**)]

[Co<sup>III</sup>(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(SS-L)] [Fe<sup>III</sup>(3,5-dbsq)(3,5-dbcac)(RR-L)](錯体 3)は SS-1 と RR-2 をヘプタンから共結晶化することにより得られた。

### 【結果・考察】

錯体 1 の磁化率測定の結果を Fig. 2 に示す。錯体 1 は温度依存の原子価互変異性挙動を示すことが明らかとなった。 $\chi_m T$  値からその電子状態を考えると、低温側では中心金属が Co<sup>III</sup> 低スピン ( $S = 0$ ) であり、配位子の 3,5-dbsq のスピン 1 つが残っていると考えられる。高温側では中心金属が Co<sup>II</sup> 高スピン ( $S = 3/2$ ) であり、加えて 3,5-dbsq の 2 つスピンが存在していると考えられる。単結晶 X 線構造解析により、錯体 *rac-1* の結晶は空間群 *P*-1 に属する結晶であることが明らかとなった。(Fig. 3) また、そのパッキングから、結晶中における互変異性による電子移動の方向が *a* 軸方向であることがわかった。したがって、SS 体あるいは RR 体のいずれかを互変異性を示さない錯体で置き換えることで、*a* 軸方向の分極制御が可能になると考えられた。

錯体 2 の磁化率測定を行ったところ、錯体 2 は原子価互変異性挙動を示さず、 $\chi_m T$  値は測定の温度範囲内で 2.5 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K 付近で一定の値であった。このことから、錯体 2 の電子状態は中心金属が Fe<sup>III</sup> 高スピン ( $S = 5/2$ ) と 2 つの 3,5-dbsq ( $S = 1/2$ ) のが強く反強磁性的相互作用をしているものと考えられる。

FeCo 異種金属偽ラセミ錯体(錯体 3)の磁化率測定の結果を(Fig.4)に示す。錯体 3 は温度依存した原子価互変異性挙動を示し、これは SS-1 に由来するものであると考えられる。また、X 線結晶構造解析により、錯体 3 の結晶構造は *rac-1* と同形であり、互変異性の電子移動は錯体 *rac-1* と同様、*a* 軸方向であることが明らかとなった。以上のことから、本報告で示す Co と Fe の異種金属を用いた偽ラセミ錯体結晶作成手法は分極制御可能な物質を得るのに有用であると考えている。

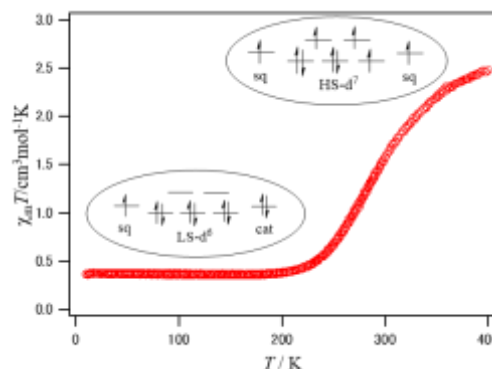


Fig. 2. The  $\chi_m T$  vs.  $T$  plots for Complex *rac-1*

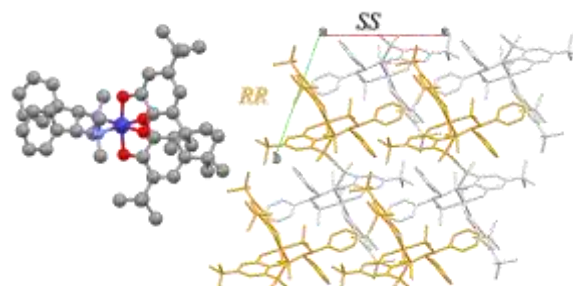


Fig. 3. Crystal structure and packing of Complex *rac-1*

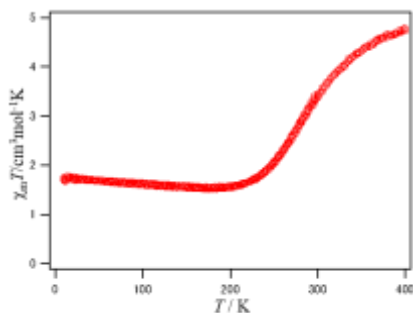


Fig. 4. The  $\chi_m T$  vs.  $T$  plots for Complex 3

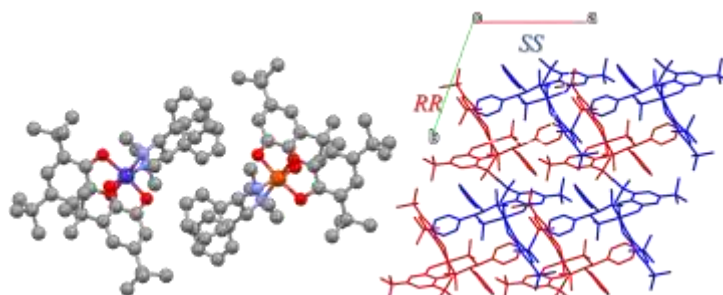


Fig. 5. Crystal structure and packing of Complex 3