

TTF 系—鉄(Ⅲ)錯体複合分子性導体における 配位子の置換基による影響

¹九大院理

○福本佳弘¹, 金川慎治¹, 佐藤 治¹

Influences of Ligand's Substitutions in Molecular Conductors Consisted of TTF Analogues and Anionic Iron(III) Complexes

○Yoshihiro Fukumoto¹, Shinji Kanegawa², Osamu Sato³

¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Spin Crossover (SCO) complexes exhibit switching behaviors in their physical properties and molecular sizes by external heating, lighting and pressure like stimulus. Recently, [Pd(dmit)₂]⁻ (dmit = 1, 3-dithiol-2-thiole-4, 5-dithiolate) or TCNQ(7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) and cationic SCO complexes salts shows temperature induced SCO and structure change result in conductive change. However, there is no report about hybrid complexes with cationic TTF analogues and anionic SCO complexes to the best of our knowledge.

New anionic Fe complexes, [Fe(2X-thbf)₂]⁻ (X=H, F, Br), and their hybrid salts with TTF analogues have been prepared to realize stimuli-responsive conductors in this study. Herein, we report preparations, crystal structures and physical properties of the new conductive hybrid complexes.

【序】 スピנקロスオーバー(SCO)錯体は温度や光, 圧力といった外場に応じて 2 種類の電子配置を持つ双安定性錯体である。この変化に伴い, 分子の磁氣的性質や大きさが大きく変化することから, SCO 錯体は外場応答性のスイッチング部位として期待できる。近年, カチオン性 SCO 錯体と [Pd(dmit)₂]⁻^[1]や TCNQ^[2]とを静電相互作用によって複合化した化合物において, SCO による構造変化に伴った導電率変化が報告されている。一方, ET(ET = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) や BO(BO = Bis(ethylenedioxo)tetrathiafulvalene) (Fig. 1.) といったカチオン性導電分子を用いた複合化合物については, 現在まで報告例がない。これはアニオン性 SCO 錯体がほとんど知られていないためである。本研究では, 我々の研究室で開発したアニオン性 SCO 錯体 [Fe^{III}(thbf)₂]⁻ の配位子にハロゲンを置換した錯体 [Fe(2X-thbf)₂]⁻ (X = F, Br) を新規に合成した。これらを用いて ET や BO との複合分子性導体を合成し, その構造と物性を評価した。

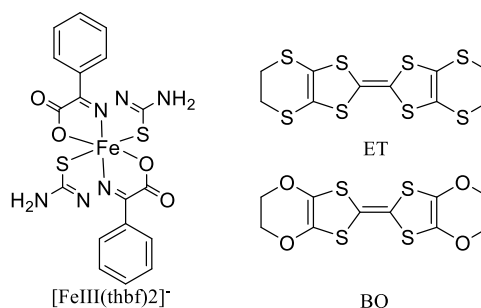


Fig. 1. Molecular structures of anionic Fe complex and TTF analogues.

【実験】 アニオン性 SCO 錯体(NBu₄)[Fe^{III}(2X-thbf)₂] (X = H, F, Br) (Fig. 1)と有機伝導体 ET または BO の混合溶液を H 型セル中で定電流電解することで、ET 塩の ET₂[Fe(thbf)₂]・1, 1, 2-trichloroethane や BO 塩 BO₂[Fe(2X-thbf)₂](X=H, F, Br) といった新規複合化合物の合成を行った。

磁化率の測定は超伝導量子干渉素子(Superconducting quantum interference; SQUID, QUANTUM DESIGN, MPMS-5S)を用いて行った。伝導性の測定は2端子法を用いて行った。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析により、今回得られた複合分子性伝導体はいずれも分離積層構造であることが明らかになった。(Fig. 2)。電気伝導性に大きく影響する有機電導分子のパッキングは、β”構造(BO₂[Fe(2H-thbf)₂])やδ’構造(ET₂[Fe(2F-thbf)₂])等、配位子と伝導分子の組み合わせによって異なっていた。一方、伝導分子の酸化状態はいずれも2分子に1つが酸化されている部分酸化状態であった。電気伝導度の温度依存測定では、パッキング構造に依存して、金属的な導電挙動(β”)や半導体挙動(δ’)が見られた。これらはすでに報告されている有機電導分子における構造-伝導性相関と矛盾しない^[3]。加えて、磁気測定により鉄(III)錯体のスピン状態を決定した。今回得られたものの内、ET の複合化合物はすべて低スピンであることが分かった。これは、結晶構造中で見られた分子間での NH-N 型の水素結合によって、鉄錯体の配位環境にゆがみが生じたことが原因と考えられる。^[4]一方、BO で得られた複合化合物 BO₂[Fe(2X-thbf)₂](X = H, F, Br)は、置換基によってスピン状態が異なっていた。それぞれの複合化合物中で鉄錯体は高スピン(X = H)、SCO(X = F)および低スピン(X = Br)であることが明らかとなった。本講演では今回合成に成功した種々の複合化合物について、その結晶構造と磁気特性、伝導挙動に対するハロゲン置換による影響について報告する。

【参考文献】

- [1] K. Takahashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6688–6689 (2008).
- [2] H. Phan *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54**, 823–827(2015).
- [3] T. Mori, “分子エレクトロニクスの基礎”, (憐化学同人, Kyoto, 2013), pp. 350-372.
- [4] Malcom A. Halcrow. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4119-4142 (2011).

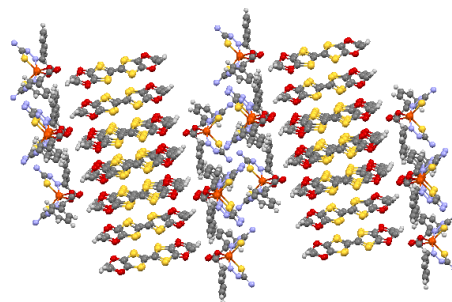


Fig. 2. Crystal structure of BO₂[Fe(2H-thbf)₂].

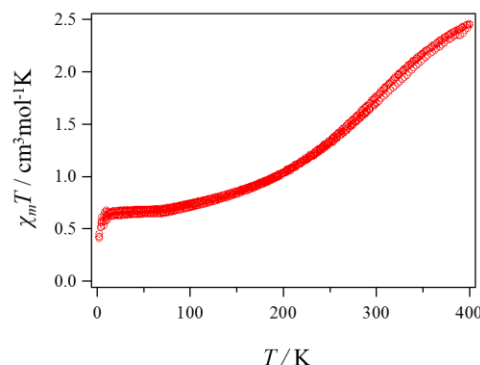


Fig. 3. χ_mT value of BO₂ [Fe^{III}(2F-thbf)₂].