

## 2E18

モリブデン正八面体クラスターを核とする、 $(\text{Mo}_6\text{X}_{14})^{2-}$ を含む陽イオンラジカル塩の開発  
(京大院理<sup>1</sup>, 京大低物セ<sup>2</sup>, CNRS-Universite de Rennes 1<sup>3</sup>) ○細田英正<sup>1</sup>, 西村一国<sup>1</sup>, 矢持秀起<sup>2</sup>, 齋藤軍治<sup>1</sup>, Kaplan Kirakci<sup>3</sup>, Stephane Cordier<sup>3</sup>, Christiane Perrin<sup>3</sup>

【序】 $(\text{Mo}_6\text{X}_{14})^{2-}$ 陰イオン(X=Br, I)は、6つのモリブデン原子が八面体の頂点を占め、この各面の中心と頂点から外側に出た方向にハロゲン原子が配置した構造を有している(図1)。以前、これらの陰イオンとTTFとの錯体が報告されている<sup>1</sup>。TTFは一価陽イオンラジカルとして、陰イオンが作る八面体型の空隙中にハロゲン陰イオンと共に組み込まれ、特異な分子間相互配置を持つ次元鎖を形成していた。陰イオンは非磁性であるが、TTF陽イオンラジカル鎖内では反強磁性相互作用が働いていると報告されている。

我々は $(\text{TBA})_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ <sup>[2]</sup>を支持電解質とした電解酸化法によりTTF誘導体の錯体作製を試みてきた。今回、 $(\text{BO})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}(\text{PhCN})_4$ ,  $(\text{HMTTF})_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}(\text{PhCN})_4$ , および、 $(\text{TTC}_1\text{-TTF})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ の単結晶を得たので、これらの構造および物性について報告する(PhCN: ベンズニトリル)。

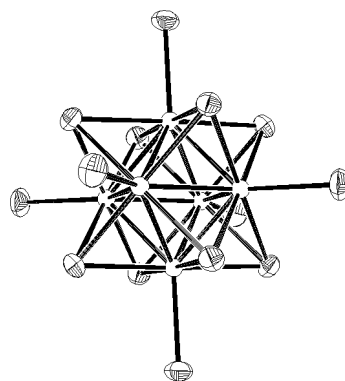
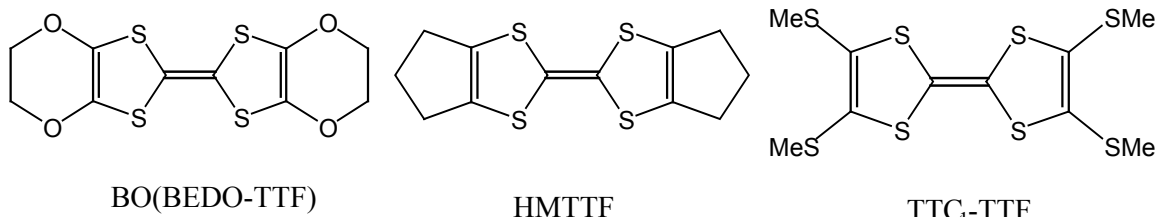


図1  $(\text{Mo}_6\text{Br}_{14})^{2-}$ イオンの構造  
Mo, Br をそれぞれ白抜きと影付きの楕円体で表示した



### 【結果と考察】

X線構造解析の結果、 $(\text{HMTTF})_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}(\text{PhCN})_4$ , および、 $(\text{TTC}_1\text{-TTF})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (図2) 中では一価陽イオンラジカルとなったドナー分子(D)が二量化した構造を有していることがわかった。

KBr法によるUV-Vis-NIR吸収スペクトルにおいて、それぞれ14,  $11 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークが観測された。これらは、 $\text{D}^+$ 二量体内での分子間電子遷移に対応すると考えられる。

SQUIDによって測定した静磁化率の温度変化(2–300 K)は、 $(\text{HMTTF})_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}(\text{PhCN})_4$ が  $J/k_B = 190 \text{ K}$  の singlet-triplet モデルで説明できた。また、 $(\text{TTC}_1\text{-TTF})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  は全温度領域で非磁性的であった。これは、二量体内での反強磁性相互作用が極めて強く、測定温度範囲内では励起三重項状態が検出出来なかったためであると

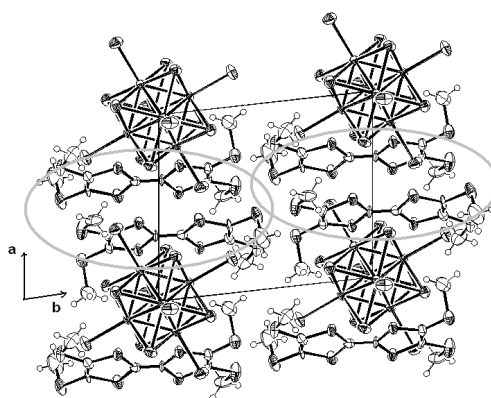


図2  $(\text{TTC}_1\text{-TTF})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ の結晶構造のc軸投影図。ドナー分子の二量体を楕円で囲んだ。

考えられる。実際、拡張 Hückel 法を用いてドナー二量体内の重なり積分の大きさを求めると、 $(\text{HMTTF})_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}(\text{PhCN})_4$  および、 $(\text{TTC}_1\text{-TTF})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  に対して、それぞれ、 $5.9, 38.6 \times 10^{-3}$  となる値が得られた。

一方、 $(\text{BO})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}(\text{PhCN})_4$  (図 3 a,b) 中では、+1 価に帯電したドナー分子が完全に孤立していた。重なり積分の計算値も、総て  $1 \times 10^{-5}$  以下の値となった。一般的に BO 分子は、 $\text{O} \cdots \text{H}$  間の水素結合の寄与などによる自己凝集能を持ち、対成分の形、大きさ、形式電荷を問わず二次元的な電子構造を持つ金属的錯体を与えることが多い<sup>[3]</sup>。さらに、+1 価に帯電しても、 $\text{BO} \cdot \text{I}_3$  錯体中では BO 分子同士は二量化していた<sup>[4]</sup>。今回の錯体は+1 価の BO 分子が結晶中で孤立して存在する初めての例である。磁化率の温度変化をキュリー-ワイス則を用いて回帰すると、キュリー定数とワイス温度が  $C = 0.374 \text{ emu}/(\text{spin of BO}) \cdot \text{K}$ ,  $\theta = -5.6 \text{ K}$  と見積もられた。このキュリー定数の値は  $S = 1/2$  の孤立スピンの値 ( $C = 0.375$ ) に非常に近く、BO 上のスピンの孤立していることを示している。

以上の結果は、置換基を持つ TTF 誘導体を対成分としたとき、 $(\text{Mo}_6\text{X}_{14})^{2-}$  陰イオンは錯体結晶中に八面体型の空隙を作ることなく、ドナー分子の陽イオンラジカルを、二量体、或いは、孤立分子として錯体中に収納する傾向があることを示している。特に、自己凝集能を持つ BO 分子が孤立した形で錯体中に組み込まれたことは興味深い。

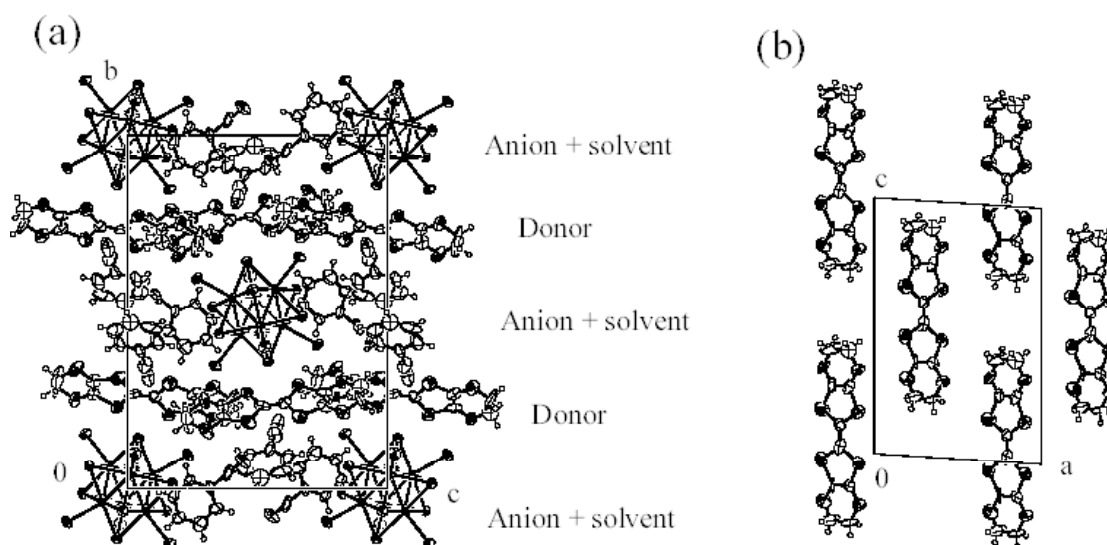


図 3  $(\text{BO})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}(\text{PhCN})_4$  の結晶構造

(a)  $a$  軸投影図, (b)  $b$  軸投影図( $y = 1/4$  のドナー分子のみを描いた)

#### 【参考文献】

- [1] P. Batail, C. Livage, S. Parkin, C. Coulon, J. Martin. E. Canadell, *Angew. Chem.*, **1991**, *11(30)*, 1498.
- [2] K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 411.
- [3] S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8604.
- [4] S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Matsumoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *284*, 357.