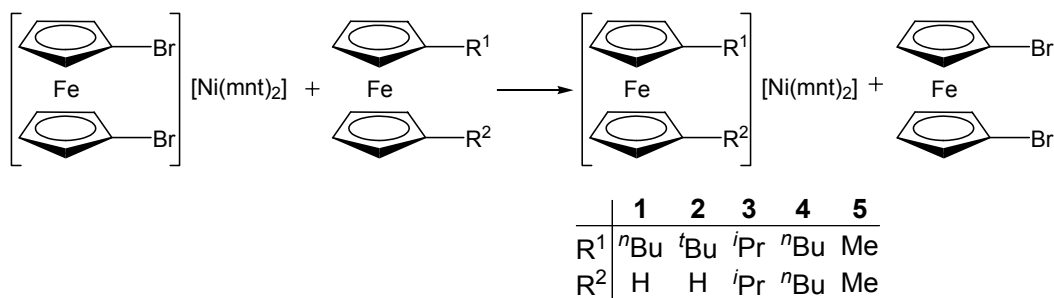


アルキル置換フェロセン-Ni(mnt)<sub>2</sub>系電荷移動錯体の構造と物性(東邦大理・東大物性研<sup>#</sup>) ○小井沼武夫、赤坂隆拓、持田智行、森初果<sup>#</sup>

**【緒言】** 金属ジチオレン系アニオンとして知られる Ni(mnt)<sub>2</sub> は、結晶中で低次元的な分子配列をとり、強磁性的相互作用や、スピンパイエルの相転移を示すことで知られている。フェロセン誘導体がドナーとして組み込まれた Ni(mnt)<sub>2</sub> 系錯体は、従来いくつかのグループによって合成されてきたが、純粋なフェロセニウムカチオンを含む例は少数である。我々は以前、ビフェロセン-Ni(mnt)<sub>2</sub> 系錯体において、アニオンのスピンパイエル転移に伴ってフェロセンの原子価状態が転換する現象を見出した。ここでは、カチオンの鉄原子とアクセプターの CN 基の間に短い距離が存在し、原子価に影響を与えている。こうした経緯のもと、本研究では、Ni(mnt)<sub>2</sub> アニオンに対して種々のアルキル置換フェロセンを組み合わせた錯体を系統的に合成し、その分子間相互作用と電子物性の相関について検討することとした。

**【実験】** NBu<sub>4</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>] と [FcBr<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> をそれぞれジクロロエタンに溶かして加熱濃縮し、静置することにより [FcBr<sub>2</sub>][Ni(mnt)<sub>2</sub>] を得た。この物質のアセトン溶液に対して等量のアルキル置換フェロセンの CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液を加えてカチオン交換を行った（下記スキーム）。この溶液に対して貧溶媒である *n*-ペンタンを蒸気拡散法させることにより、電荷移動錯体の単離を試みた。その結果、*n*-ブチルフェロセン錯体 (1)、*t*-ブチルフェロセン錯体 (2)、ジイソプロピルフェロセン錯体 (3) について単結晶が得られたので、構造解析と磁化率測定を行った。



## 【結果と考察】

錯体 1-3 は、すべて D : A 比が 1 : 1 の分離積層型錯体であった。いずれの錯体においても、ドナーはフェロセニウムカチオン、アクセプターはモノアニオンとして存在していた。

錯体 1 の結晶構造 (173 K) を図 1 に示す。単位格子内には結晶学的に独立した分子がドナー、アクセプター共に 1 分子ずつ存在する。アクセプター分子は同様に  $a$  軸方向に沿って積層し、カラム構造を形成している。カラム内では弱い二量化が認められた。一方、ドナー分子は Cp - Cp 相互作用により二量体を形成し、それが同じく  $a$  軸方向に沿って配列していた。ドナーの Fe 原子に対して、Ni(mnt)<sub>2</sub> の CN 基は 4.3 Å 程度の距離に位置していた。

錯体 2 の結晶構造を図 2 に示す。単位格子には結晶学的に独立した分子が 2 分子ずつ存在する。アクセプター分子は  $b$  軸方向に沿って積層しており、カラム内には二量化が認められた。一方、ドナー分子も  $b$  軸方向にカラムを形成していたが、ドナー分子の間に Cp - Cp 相互作用は存在せず、分子が互いに傾いて積層していた。また、錯体 1 と同程度のドナー・アクセプター間相互作用が存在していた。

錯体 3 では、ドナー、アクセプターの両方が  $\pi$ - $\pi$  相互作用によるカラム構造を形成していた。錯体 1、2 と対照的に、この錯体ではアニオンの二量化の程度は僅かであり、またドナー・アクセプター間に有意な相互作用は観測されなかった。発表では、これらの物質のスピンの状態についても議論する。

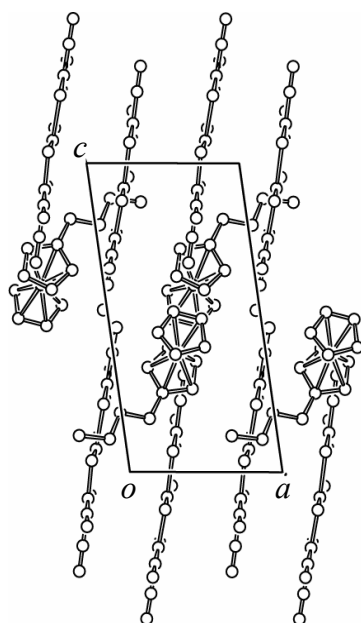


図 1. 錯体 1 の結晶構造

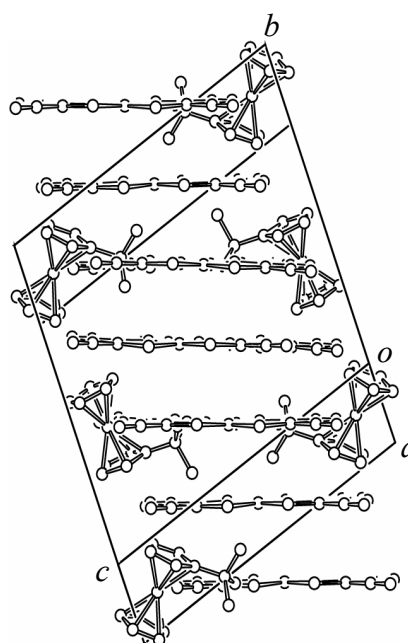


図 2. 錯体 2 の結晶構造