

スピントスオーバー分子性導体の置換基効果

(分子研¹・CREST²・九大先導研³)○高橋一志^{1,2}、崔亨波^{1,2}、岡野芳則^{1,2}、小林速男^{1,2}、佐藤治³

【序】分子性結晶は比較的弱い分子間相互作用により構成されているため、それらの電子物性は構造変化に鋭敏に応答することが期待される。実際、分子性導体では圧力により、伝導性を制御することは一般的に行われている。このような構造変化に基づく伝導性の可逆的なスイッチングを実現することを目的として、我々はスピントスオーバーを示す対イオンを含む伝導性錯体の開発を行ってきた。本年の春季年会において、鉄(III)スピントスオーバーカチオン $\text{Fe}(\text{qsal})_2^+$ [$\text{qsalH} = N$ -(8-quinolyl)-salicylaldehyde]を用いた $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 錯体 [$\text{dmit} = 4,5$ -dimercapto-1,3-dithiol-2-thione]の構造と物性について報告し、^[1] 1 : 1 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **1** では協同的なスピン転移と光誘起スピン転移 (LIESST)を示すことを見出した。^[2] また、1 : 3 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ **2** ではスピン転移のヒステリシスと同じ温度領域で抵抗率のアノマリーが観測され、スピン転移による構造変化により磁性と伝導性がカップルしていることが示唆された。さらに、この錯体は LIESST 効果も示し、光誘起構造変化に基づく伝導性スイッチングのプロトタイプとなることを報告した。しかし、この 1 : 3 錯体は活性化エネルギーの大きな半導体であり、低温での抵抗測定が不可能であるため、残念ながら光照射による伝導性の変化について検討することができなかった。そこで、伝導度の向上を目的として伝導性構成パートである $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の硫黄原子をセレン原子に置換した $\text{Ni}(\text{dmise})_2$ 錯体 [$\text{dmise} = 4,5$ -dimercapto-1,3-dithiol-2-selone]を作成し、その構造と物性について検討したので報告する。

【実験】 $\text{TBA}[\text{Ni}(\text{dmise})_2]$ は文献^[3]に従って合成した。1 : 1 錯体は $\text{TBA}[\text{Ni}(\text{dmise})_2]$ と $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ をアセトニトリル中拡散することで黒色板状晶として得られた。元素分析より組成は $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmise})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **3** であることを確認した。

【結果と考察】温度掃引速度 2 K min^{-1} 、2–300 K の温度範囲で 1 : 1 錯体 **3** の磁化の温度依存性を測定した(図1)。300 K での $\chi_M T$ の値は $4.2 \text{ emu K mol}^{-1}$ で、母体の $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の 1 : 1 錯体 **1** と同様、^[2] 鉄(III)はほぼ高スピン、 $\text{Ni}(\text{dmise})_2$ アニオンラジカルは反強磁性的にオーダーしていることが示唆された。温度を下げていくと、 $T_{1/2\downarrow} = 241 \text{ K}$ で急激な転移を起し、100 K 以下では $\chi_M T$ の値は $0.71 \text{ emu K mol}^{-1}$ 程度とな

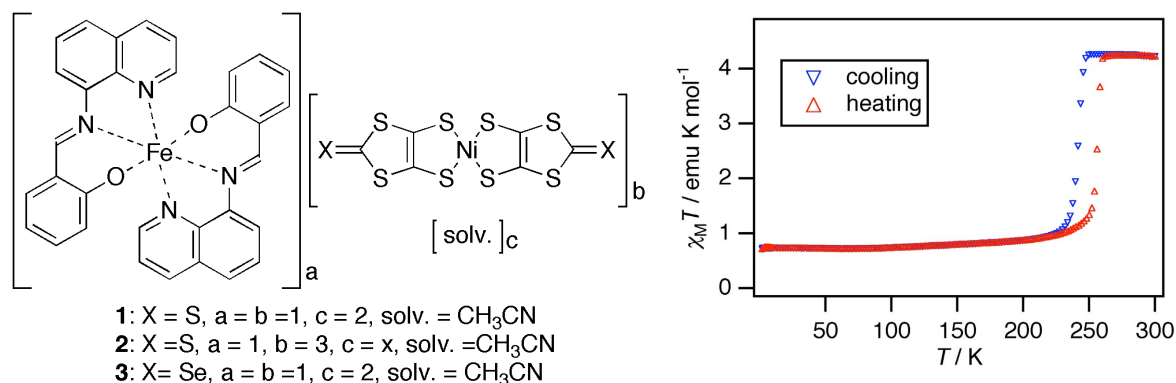


図1 1 : 1 錯体 **3** の $\chi_M T$ vs. T プロット

り、約10%高スピンを含んだ低スピン状態となり、これも母体の1:1錯体 **1** と非常によく似た値となっている。一方、昇温過程では $T_{1/2\uparrow} = 255 \text{ K}$ で急激な転移が起こり、元の高スピン状態へ戻ることが明らかとなった。このような15 K程度のヒステリシスループは掃引を繰り返しても保たれ、分子間に非常に強い協同効果が働いていることが示唆された。母体の $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 錯体の1:1錯体 **1** では、ヒステリシスは消滅し、2回目以降の温度掃引では急激なスピン転移のみ観測されることは対照的である。

次に1:1錯体 **3** の結晶構造について、高温相である293 Kと低温相である200 Kで測定を試みたところ、いずれも解析に成功した(図2)。Crystal Data: $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{FeN}_6\text{NiO}_2\text{S}_8\text{Se}_2$, [293 K] triclinic *P*-1, $a = 11.562(6)$, $b = 12.394(7)$, $c = 17.852(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.360(11)$, $\beta = 98.914(10)$, $\gamma = 110.468(11)^\circ$, $V = 2223(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.034$, $R_w = 0.094$ ($I > 3\sigma(I)$), [200 K] triclinic *P*-1, $a = 11.2781(5)$, $b = 12.2015(5)$, $c = 17.8214(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.348(7)$, $\beta = 73.371(7)$, $\gamma = 71.909(7)^\circ$, $V = 2189.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.029$, $R_w = 0.075$ ($I > 3\sigma(I)$). 293 Kでの結晶構造は母体 **1** と isostructural であり、スピン転移の前後で結晶の対称性に変化は認められなかった。スピン状態を反映する鉄-配位子間距離は293 Kでは $\text{Fe}\cdots\text{O}: 1.91$, $\text{Fe}\cdots\text{N}: 2.12\text{--}2.15 \text{ \AA}$ 、200 Kでは $\text{Fe}\cdots\text{O}: 1.88$, $\text{Fe}\cdots\text{N}: 1.95\text{--}1.98 \text{ \AA}$ であり、それぞれ高スピン、低スピン状態の結合長に対応している。結晶構造としては、 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンが配位子の π 平面を重なり合わせることで b 軸方向に π - π 相互作用による次元鎖を形成している。一方、 $\text{Ni}(\text{dmise})_2$ アニオンも二量体的な構造が $\text{S}\cdots\text{S}$ または $\text{S}\cdots\text{Se}$ のショートコンタクトを介して b 軸方向に並んでいる。高温相から低温相の変化では、スピン転移に伴い鉄-配位子間距離が短くなることにより、 $\text{Ni}(\text{dmise})_2$ の配列に歪みが生じることで、全体の構造が変化していることが明らかとなった。このような構造変化は母体の1:1錯体 **1** でも非可逆に認められることから、セレン原子を導入することでアニオン部分の分子間相互作用が強くなっていることが明らかとなった。

1:1錯体 **3** を acetone や CH_3CN に溶解し、電解することにより部分酸化塩の作成を試み黒色の伝導性粉末は得られているが、現在のところ良質な単結晶は得られていない。

さらに、1:1錯体 **3** の光応答性、カチオン部分の置換基効果を調べるため、配位子 qsal の5位に置換基を導入した錯体の構造と物性についても合わせて報告する予定である。

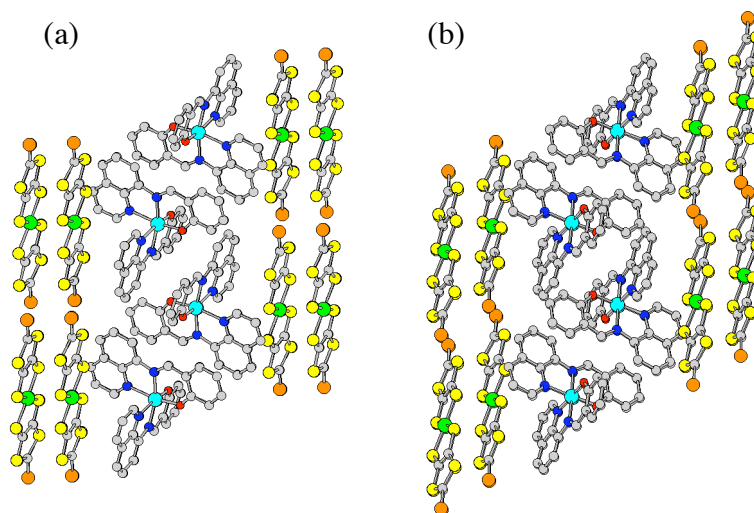


図2 1:1錯体 **3** の a 軸投影図 (a) 293 K (b) 200 K

[1] 高橋、崔、岡野、小林、佐藤、日本化学会第85春季年会、4G4-31

[2] K. Takahashi et al., *Chem. Lett.*, in press.

[3] J. P. Cornelissen et al., *Inorg. Chem.*, **32**, 3720 (1993).