

レドックス能を有する配位子からなる金属錯体の磁性と伝導性

茨城大学理学部化学科 西川 浩之

はじめに 酸化還元活性な配位子を有する遷移金属錯体は、配位子部位と中心金属イオンのレドックスの違いを絶妙にコントロールすることにより、化学反応の触媒反応場、光誘起電子移動、電気・磁気特性などの機能性が幅広く研究されている物質群である。中でも、配位子部分に TTF (tetrathiafulvalene) などの電子供与体を導入した系は、TTF 部位の酸化により配位子上に生成した電荷担体と、金属イオン上の局在スピン間に強い相互作用が期待されるため、これまでに TTF 誘導体に直接金属イオンが配位した種々の物質が開発されてきた[1]。

我々は、遷移金属錯体の配位子部分にレドックス活性な分子を導入することにより、伝導性と磁性が競合するような系にとどまらず、光応答性や電子移動が磁性に絡んだ新しい物質系の開発を目指し研究を行っている。本研究会では、レドックス活性な部位として、TTF および TPA (triphenylamine) 誘導体を導入した新規金属錯体の物性について紹介する。

TTF を導入した金属錯体の磁性と伝導性

伝導キャリアーと局在スピン間のより強い相互作用を目指して、これまで配位部位に TTF を導入した錯体は数多く合成されてきた。従来の錯体では、ピリジル基など比較的単純な単座配位子が配位部位に用いられており、TTF 部位は中性状態のままの金属錯体が大半である。つまり、金属錯体に TTF を導入することには成功しているが、TTF 上に肝心の伝導キャリアーが存在していない。一方、TTF 部位が部分酸化状態のものは、不安定で分解してしまうためか、報告例はほんのわずかである[2]。

我々は、TTF 部位を部分酸化した物質を安定に合成し、新たな磁性-伝導系を構築するため、より安定な錯体を与えるキレート構造を利用した物質の開発を行っている。配位部位として、2座配位子として知られるシッフ塩基配位子を導入した TTF 配位子 Hsae-TTF (4-(2-salicylidene-iminoethylthio)-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF) および、その Ni(II) および Cu(II) 錯体 (図 1) の合成に既に成功している。ごく最近、シッフ塩基配位子による TTF-金属錯体が報告されているが、TTF 部位の部分酸化には至っていない[3]。これに対し、我々が開発した錯体 $[M(\text{sae-TTF})_2]$ ($M = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$) は定電流電解法により、部分酸化塩で

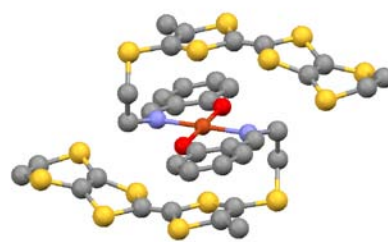


図 1. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$

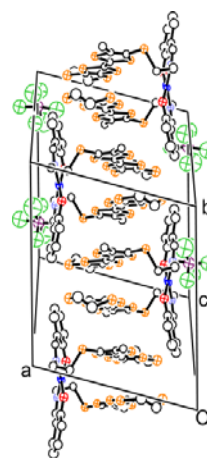


図 2. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]\text{PF}_6$ の結晶構造

ある $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sae-TTF})_2]\text{PF}_6$ が得られている。 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sae-TTF})_2]\text{PF}_6$ の結晶構造を図2に示す。部分酸化されたTTF部位は一次元状に積層カラムを形成し、伝導性の存在を示唆している。事実この錯体は、半導体的ではあるものの比較的高い電気伝導性を示した。一方、磁性スピンを担う金属錯体部分は、TTFからなる一次元カラムの横方向に交互に存在している。しかし、常磁性金属イオンである $\text{Cu}(\text{II})$ イオンとTTF部位との距離が比較的大きいため、この物質の磁性はキュリーの振る舞い、伝導電子との強い相互作用は確認されていない。

TPA 部位を有する新規金属錯体の磁性

トリフェニルアミン (TPA) 誘導体は、TTF 同様電子供与体であり、有機半導体デバイスの正孔輸送材料として用いられ、酸化によって安定な基底高スピン状態を与えることで知られている[4]。母骨格である TPA を配位子に導入し (図3)、酸化還元活性を有する新規機能性金属錯体として、 $\text{Fe}(\text{II})$ ダイマー錯体 (図4) および $\text{Ni}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ 14核クラスター錯体 (図5) が得られている。

ダイマー錯体、14核クラスター錯体ともに、配位部位としてピラジンピラゾールを導入した TPA 配位子から形成されている。この配位子は、ピラゾール部位が配位サイトとして働いているだけでなく、ピラゾール環上に解離性のプロトンが存在していることから水素結合サイトとしても働く。このことから、この配位子を有する錯体は、電子移動 (Redox)、水素輸送 (Hydrogen bonds)、磁性 (Metal complex) が関与した複合機能性が期待できる。

前者の錯体は、 $\text{Fe}(\text{II})$ の六配位八面体型錯体がピラゾール環の水素結合によって、連結されダイマーを形成している。この錯体は室温付近で $\text{Fe}(\text{II})$ がスピントロクロオーバーを示すことが磁化率測定から明らかになっている。一方、後者の錯体は、 $\text{Ni}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ 間がシアン化物イオンで架橋された14核コア構造を有しており、金属の配位に関与しないシアン化物イオンとピラゾール環の解離性プロトンとの間には、水素結合が存在する。この水素結合によって、このような巨大なクラスター構造が安定に維持されているものと考えられる。また、この錯体は極低温で分子自身が磁石のように振る舞う単分子磁石であることを明らかにしている。

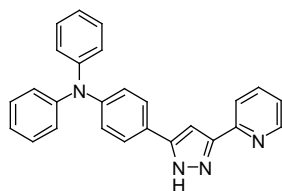


図3. TPA を導入した配位子

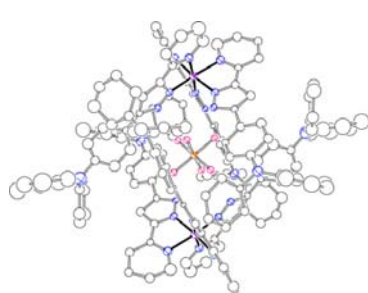


図4. $\text{Fe}(\text{II})$ ダイマー錯体

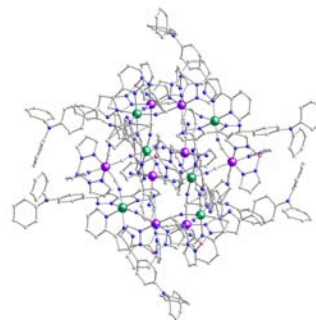


図5. $\text{Ni-Fe}14$ 核クラスター錯体

参考文献

- [1] D. Lorcy *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **253**, 1398 (2009)
- [2] F. Setifi *et al.*, *Inorg. Chem.* **42**, 1791 (2003); S. Ichikawa, *et al.*, *Inorg. Chem.* **48**, 4643 (2009).
- [3] J. Wu *et al.*, *Inorg. Chem.* **47**, 3452 (2009).
- [4] Y. Sirota *et al.*, *Chem. Rev.* **107** 953 (2007); A. Ito *et al.*, *Chem. Commun.* 3242 (2008).