O_6, S_6 ヘテロ配位環境鉄混合原子価錯体に対する配位子伸長効果

（東理大院理）○谷合 亮祐・金友 拓哉・榎本 真哉

Ligand Extension Effect with O_6, S_6 Coordinating Condition in an Iron Mixed-valence Complex (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Ryosuke Taniai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

An iron mixed-valence complex (n-$C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$, in which dto is 1,2-dithiooxalato (Fig. 1a), exhibits charge transfer between Fe^{II} and Fe^{III} centers around 120 K with the change of spin states, and the behavior is called the charge-transfer phase transition (CTPT).[1] Although the effect of cation or metal ion substitution on CTPT behavior has been investigated,[2-4] the studies using the analogs of dto, in which has the *O*,*O*,*S*,*S*-coordination sites, are limited. Squaric acid (sq, Fig. 1b) exhibits proton transfer property in its bipyridine-sq salt and forms long-range magnetic ordering at low temperatures in iron-sq complexes.[5,6] In this study, we have attempted to synthesize a new iron mixed-valence complex using 1,2-dithiosquarato (dts, Fig. 1c) as a bridging ligand. Using dts as a ligand allows to develop a new magnetic network with a hetero-coordination condition. In this presentation, we will introduce the structural and physical properties of the synthesized complex.
Keywords : spin transition, iron mixed valence complex

架橋配位子に 1,2-ジチオシュウ酸 (dto, 図 1a) を用いた鉄混合原子価錯体(n-$C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$は、120 K 付近で Fe^{II}－Fe^{III} 間のスピン状態の変化を伴う電荷移動相転移 (CTPT) を示す [1)]。これまでカチオンや金属イオン置換による CTPT 挙動への影響は調べられてきたが [2-4)]、dto 以外の *O*,*S*-ヘテロ配位環境を与える配位子を用いた研究は限られる。四角酸はビピリジンとの塩がプロトン伝導性を示し、配位子として用いた鉄錯体では低温で長距離磁気秩序を形成する [5,6)]。本研究では、四角酸 (図 1b) の 1,2 位を硫黄に置換した 1,2-ジチオ四角酸 (dts, 図 1c) を配位子とする新たな dts 架橋鉄混合原子価錯体の合成を試みる。dts を配位子に用いることで、ヘテロな配位環境による新たな磁気ネットワークの構築が期待出来る。発表では合成した錯体の構造と物性評価について報告する。

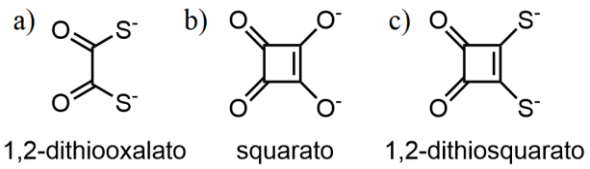

Figure 1. Chemical structures of the ligand.

1) Kojima, N. et al. *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 165. 2) Itoi, M. et al. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2006**, *2006*, 1198. 3) Ida, H. et al. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8989. 4) Enomoto, M. et al. *Crystals* **2018**, *8*, 446. 5) Reetz, M. T. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 181. 6) Goswami, S. et al. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12064.

© The Chemical Society of Japan