

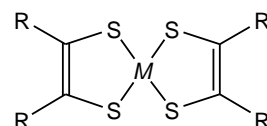
## 新しいジチオレン配位子 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate を用いた

## 金属錯体の合成と性質

(首都大学東京)○中村 惟允, 児玉 健, 菊地 耕一, 藤田 渉

## [序論]

金属ジチオレン錯体は図 1 に示すような構造を持つ分子であり、固体状態で強磁性や超伝導など様々な電子物性を示すことが知られている。この物質群において新しい電子物性を引き出すには、新しい配位子を合成することがキーワードとなる。我々はこれまでの研究により、優れた磁気機能を有する有機ラジカルの基本骨格を導入した、新しいジチオレン配位子 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate ( $\text{dttt}^-$ ) の合成に成功している。 $\text{dttt}^-$  のテトラブチルアンモニウム塩( $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$ )は図 2 のような構造を有しており、室温で反磁性を示す物質である。また、 $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  は多くの有機溶媒に溶けやすく、空气中で安定であることから、錯体合成の際に扱いやすいことが特徴である。本研究では  $\text{dttt}^-$  と様々な金属イオンを組み合わせ、新しい磁気特性を有する金属ジチオレン錯体の開発を目指した。



金属ジチオレン錯体

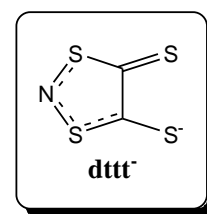
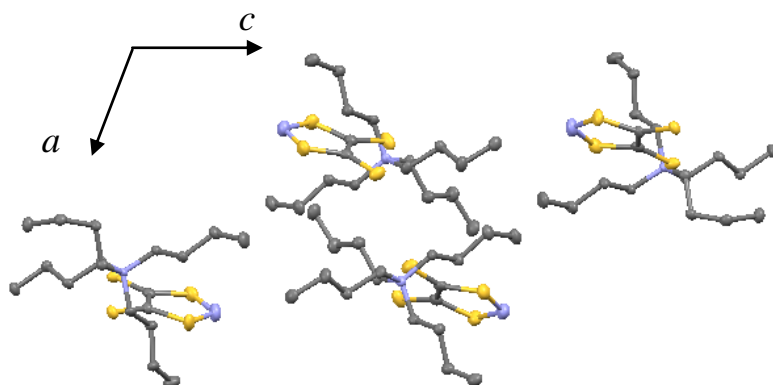


図 1

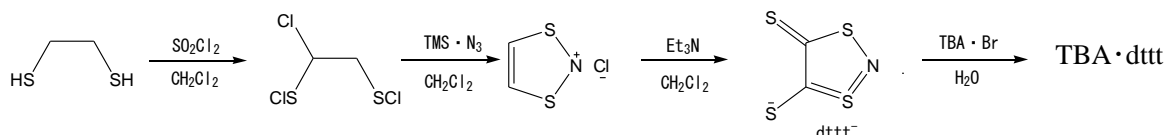
図 2  $b$  軸方向から見た  $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  の構造

## 結晶学的データ

Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_4$
Space group	$P2_1$
Crystal system	monoclinic
$a$ (Å)	8.5728(13)
$b$ (Å)	12.9355(13)
$c$ (Å)	21.224(3)
$\beta$ (°)	106.298(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1310.1(4)
$Z$	4
$R$ (%)	4.42

## [実験]

$\text{dttt}^-$  は以下の反応スキームに従って、テトラブチルアンモニウム塩 ( $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$ ) として得た。



金属ジチオレン錯体は表 1 に示す条件下で反応を行った。 $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  と表 1 にある金属試薬をそれぞれ有機溶媒に溶かし、金属試薬の溶液に  $\text{TBA} \cdot \text{dttt}$  を当量含む溶液を滴下することによって、粉末として得た。得られた粉末について元素分析、磁気測定を行った。

表 1 金属錯体の合成条件とその結果

金属試薬	dttt <sup>-</sup>	溶媒	温度	生成物	M : dttt <sup>-</sup>
Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	TBA · dttt	アセトニトリル	60°C	黒色粉末	1 : 2
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	TBA · dttt	メタノール	室温	黒色粉末	1 : 2
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	TBA · dttt	エタノール+アセトン	室温	黒色粉末	1 : 2
ZnCl <sub>2</sub>	TBA · dttt	エタノール	室温	茶色粉末	1 : 2
HgCl <sub>2</sub>	TBA · dttt	アセトニトリル	50°C	赤紫色粉末	1 : 2
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub>	TBA · dttt	アセトニトリル	60°C	緑色粉末	1 : 2

[結果と考察]

元素分析の結果から Mn、Co、Cu、Zn、Pt、および Hg を含む粉末試料には dttt<sup>-</sup> が 2 分子含まれていることが分かった。これらの錯体について磁気測定を行ったところ、Mn、Co および Cu を含む試料は室温で常磁性を、Zn、Pt および Hg を含む試料は反磁性を示した。

図 3 に Co を含む試料における常磁性磁化率と温度との積  $\chi_p T$  の温度依存性を示す。温度の減少とともに  $\chi_p T$  値が減少したことから、常磁性に関与する不対電子間には反磁性的相互作用が優勢に働いていると考えられる。また 35 K 付近から  $\chi_p T$  値は急激に増加し、9 K 付近で極大値を示した。磁気転移を確認するために交流磁化率の測定を行ったところ、8.6 K において虚数部の異常が観測された。図 4 に 2 K における Co を含む粉末試料の磁化曲線を示す。低磁場側で強磁性体に特徴的なヒステリシスループが観測された。磁場の増加とともに磁化は緩やかに増加したが、7 T においても飽和の傾向は認められなかった。以上のことから、この粉末試料は 8.6 K で弱強磁性転移を起こしたと考えられる。

この試料の磁氣的性質を理解するには Co イオンの配位環境や結晶内での錯体分子の配列を知る必要がある。現在、X 線構造解析を行うため、単結晶試料の作成を試みている。

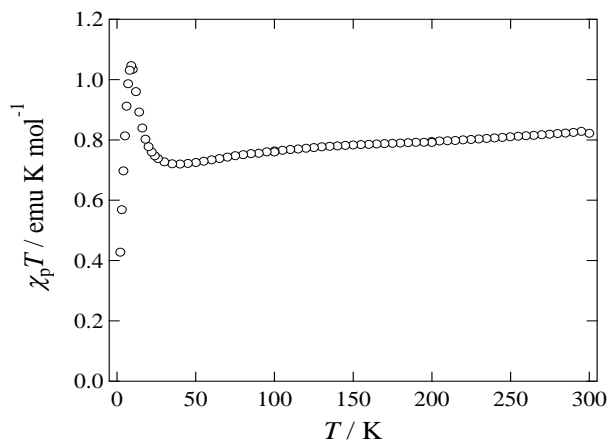


図 3 Co を含む試料の  $\chi_p T$  vs  $T$  プロット

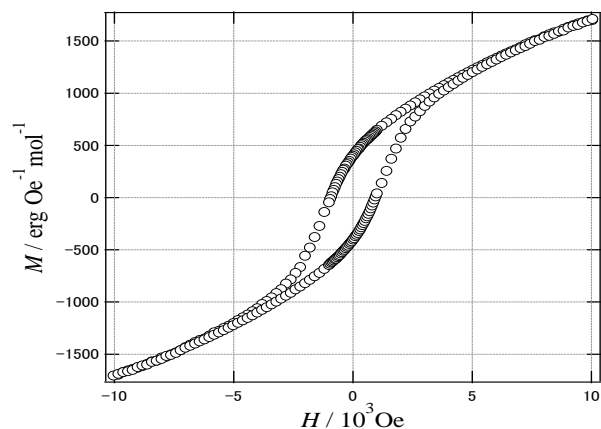


図 4 Co を含む試料の磁化曲線