

2D01

チオフエンジチオレートを用いた金(IV)錯体の合成と物性

(東工大院・理工¹, レンヌ第一大学²) ○東野 寿樹¹, 川本 正¹, 森 健彦¹,

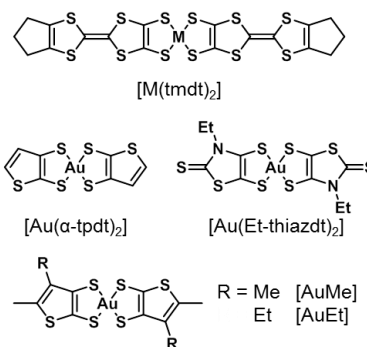
Olivier Jeannin², Marc Fourmigué²

Synthesis, structures, and physical properties of gold dithiolene complexes with thiophene rings

(Tokyo Institute of Technology¹, Université de Rennes 1²) ○Toshiki Higashino¹, Tadashi Kawamoto¹,

Takehiko Mori¹, Olivier Jeannin², Marc Fourmigué²

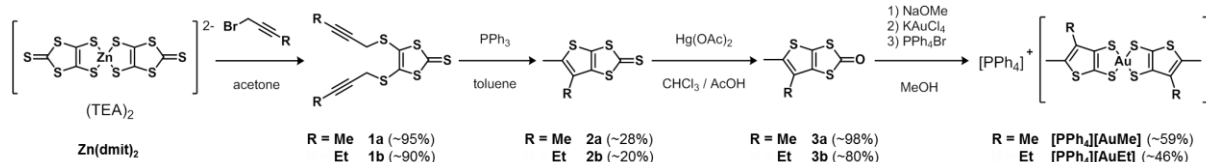
【序】ジチオレン錯体はテトラチアフルバレン (TTF) の中心 C=C 結合を遷移金属で置き換えた骨格をもち、TTF 誘導体と同様に複数の酸化状態や配位子により多様な物性を示す。典型的なジチオレン錯体では中心金属に Ni, Pd, Pt が用いられ、ドナーと組み合わせることで d^7 アニオンラジカルとなり、混合原子価状態では金属的挙動や超伝導性も示す (図 1) [1]。一方、中心金属に Au を用いたものは中性で開殻 ($S = 1/2$) の d^7 等電子状態となる。このため、チオフエンジチオレートを用いた金(IV)錯体



錯体[Au(α -tpdt)₂]は室温で 7 S/cm という高い伝導度を示し、中性ラジカルの単一成分分子性導体として報告されている[2]。また、チアゾールチオンジチオレートを用いた[Au(Et-thiazdt)₂]では、電子リッチな配位子によって中性ラジカルを容易に単離することができ、その伝導度は大きな圧力依存性を示す[3]。本研究では[Au(α -tpdt)₂]を基本骨格とし、溶解性を改善するために Me 基および Et 基を導入した[AuMe]と[AuEt] (図 1) を合成し、その物性を検討した。特に[AuEt]は[Au(Et-thiazdt)₂]と類似した分子構造をもつ点も注目される。

図 1. 単一成分分子性導体

【実験】ジチオレン錯体は経路 1 に従って合成した。アニオン錯体の電気化学特性は Ag/AgNO₃ 参照電極を用いて測定した。中性錯体は、アセトン中でヨウ素酸化することで暗緑色固体として得られた。また、(*n*-Bu)₄N⁺PF₆⁻を支持電解質に用い、アニオン錯体をカソード側で電解酸化することにより黒色針状結晶もしくは黒色薄片状微結晶を得た。解析した結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル近似によりバンド計算を行った[4]。中性錯体の単結晶もしくはペレット試料に対して四端子法を用いて抵抗測定を行った。



経路 1. 配位子およびアニオン錯体の合成経路

【結果と考察】置換基の異なるチオフエンジチオレート配位子はそれぞれ既存の反応を用いて合成した[5]。[PPh₄][AuMe]および[PPh₄][AuEt]について CV 測定を行ったところ、それぞれ 2 組の酸化還元波が観測された。どちらのアニオン錯体も 2-/1-に対応する準可逆の酸化還元波を -0.01 V に示した。一方、1-/0 に対応する酸化還元波はわずかに異なり、[PPh₄][AuMe]では 0.56 V に準可逆、[PPh₄][AuEt]では 0.60 V に可逆のピークを示し、中性錯体の溶解性を反映する結果となった。

[PPh₄][AuMe]および[PPh₄][AuEt]の結晶構造では、それぞれ *trans* 型の平面四配位アニオンが確

認された(図2). ジチオレート部位とチオフェン部位はわずかな歪みをもち, その二面角は[AuMe]で約 3° , [AuEt]では約 6° であった. 両錯体は2分子独立であり, [AuMe]では1分子がチオフェン部位の方向の乱れを含む一方で, [AuEt]はエチル基と分子面の $C-H \cdots \pi$ 相互作用により分子が束縛され, そのような乱れは観測されなかった.

ヨウ素酸化によって得られた中性錯体[AuMe]の暗緑色粉末は, DMFなどの極性溶媒にわずかに溶けるものの, 通常の有機溶媒にはほとんど溶解しなかった. 電解酸化によって得られた中性錯体[AuEt]の黒色針状結晶は三斜晶系 $P-1$ に属し, $1/2$ 分子独立でユニフォームスタックしている(図3). 中性錯体になることで分子全体はほぼ平面となり, Au-Sの平均結合距離も約 2.32 \AA から約 2.31 \AA と短くなり, ジチオレン錯体に典型的な振る舞いを示した. 類似の分子骨格をもつ[Au(Et-thiazdt) $_2$]は, エチル基の立体反発により分子短軸方向にずれることで θ 型の二次元配列をとるのに対し[3], [AuEt]はメチル基同士の反発も加味され分子長軸方向にずれた一次元カラム構造を形成している(図3). 拡張ヒュッケル近似によって算出したHOMO/SOMOはそれぞれ b_{1u}/b_{2g} の対称性をもち, [Au(tmdt) $_2$]などの中性ラジカル錯体と同じ電子構造を示した[6]. これから求めたバンド構造をみるとHOMO-SOMOの混成はなく, スタック方向の一次元的な電子構造が示唆される(図4).

中性の[AuMe](ペレット)および[AuEt](単結晶)の抵抗測定の結果を図5に示す. 室温の伝導度はそれぞれ AuMe: $\sigma_{RT} \sim 0.01 \text{ S/cm}$, AuEt: $\sigma_{RT} \sim 0.003 \text{ S/cm}$ と見積もられた. どちらも半導体的に振る舞い, 0.15 eV 程度の活性化エネルギーを示した. [AuEt]のバンド構造からも, SOMOの $1/2$ フィールドが確認されたのでモット絶縁体であることが示唆される.

References

- [1] a) A. Kobayashi *et al.*, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243; b) R. Kato, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5319.
- [2] D. Belo *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *7*, 511.
- [3] a) N. Tenn *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16961; b) G. Yzambart *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17138.
- [4] T. Mori *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, *57*, 627.
- [5] E. V. K. S. Kumar *et al.*, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11627.
- [6] S. Ishibashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, *74*, 843.

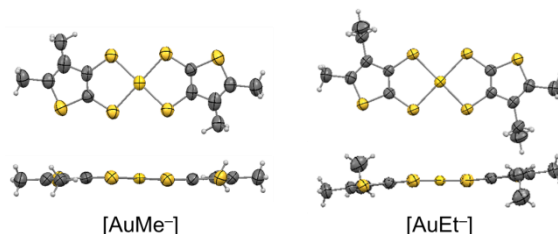


図2. アニオン錯体の ORTEP 図

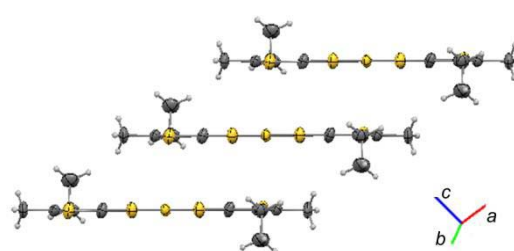


図3. 中性錯体[AuEt]のカラム構造

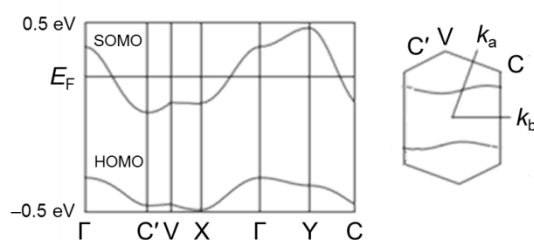


図4. 中性錯体[AuEt]のバンド構造

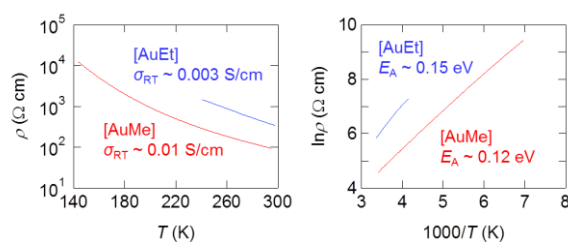


図5. 中性錯体の電気抵抗の温度依存性