4P053

新規チアジアゾールジオキシド化合物の合成、構造、物性

（名大院理）○珠玖良昭、阿波賀邦夫

Syntheses, crystal structures and physical properties of novel thiadiazole dioxide compounds

(Department of Chemistry, Nagoya Univ.) ○Yoshiaki Shuku, Kunio Awaga

【序】分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、低次元的な物性、超伝導や強磁性など様々な特性が見出されてきた。ラジカル化合物は、不対電子がキャリアとスピン両方の性質を持つことから注目を集めている。この中で、$TCNE^{\bullet-}$、$TCNQ^{\bullet-}$や$DCNQI^{\bullet-}$といったラジカルアニオンの塩では、π-π相互作用と金属イオンへの配位結合により三次元的なネットワーク構造を有するものが多く見つかっている。特に TCNE は室温で強磁性体となる V•TCNE [1]をはじめ多くの磁気秩序を示すラジカルアニオン錯体が報告されており、配位能を有するラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。現在までに、我々はフェナントロリン骨格にチアジアゾールジオキシド部位を導入した 1,10-$tdapO_2$ および 4,7-$tdapO_2$（図 1）が良好なアクセプター性を有し、安定なラジカルアニオン種を生成することを報告してきた[2]。今回、新たにチアジアゾールジオキシド部位を有するジチオレン配位子（$tdasO_2$、図 1）を設計し、その遷移金属錯体の合成を行った。本発表では、$tdasO_2$ 錯体の構造と物性について報告する。

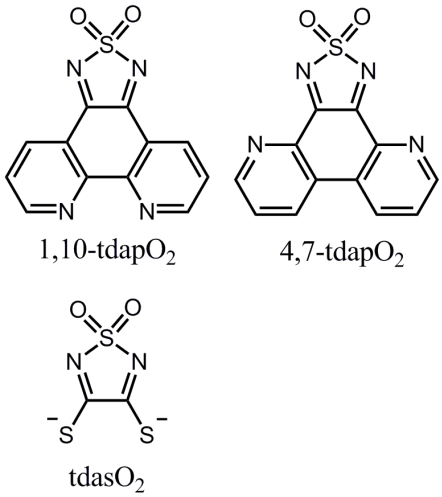
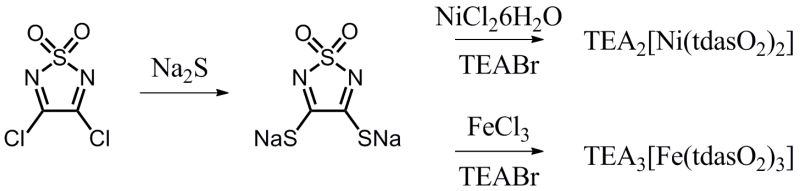


図 1、1,10-$tdapO_2$、4,7-$tdapO_2$、$tdasO_2$ の分子構造。

【配位子、錯体の合成】文献の方法に従い合成した 3,4-dichloro-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide [3] と硫化ナトリウムとの反応によって配位子 $tdasO_2$ のナトリウム塩を合成し、生成物と遷移金属塩および臭化テトラブチルアンモニウムと反応させることで濃赤色のニッケル錯体および濃緑色の鉄錯体を得た。（スキーム 1）。また、濃縮法により水・メタノール溶液から単結晶作成を行った。



スキーム 1、$tdasO_2$ 配位子およびその遷移金属錯体の合成。

【結晶構造、物性】上記の方法により得られたニッケル錯体の濃赤色板状結晶および鉄錯体の濃緑色角柱結晶の単結晶構造解析を行ったところ、それぞれ－2 価の平面四配位ビス錯体 $TEA_2[Ni(tdasO_2)_2]$および－3 価の六配位トリス錯体 $TEA_3[Fe(tdasO_2)_3]$であることが分かった（図 3）。

次に、1 mM $TEA_2[Ni(tdasO_2)_2]$のＣＶ測定を、0.1 M $TBAClO_4$のアセトニトリル溶液中で行った。その結果を図 3 に示す。－2Ｖ～1Ｖ（vs Ag/Ag^+）の掃引範囲で、二つの可逆な還元波と一つの不可逆な酸化波が見られた。－1.56 および－2.00 V vs Ag/Ag^+に見られた$[Ni(tdasO_2)_2]^{2-}$の二つの還元電位は、報告されている電子不足のジチオレン錯体の－2 価から－3 価への還元電位－1.68 V vs SCE（$[Ni(mnt)_2]$、mnt: maleonitrile-2,3-dithiolate）や－2.44 V vs SCE（$[Ni(tfd)_2]$、tfd: 1,2-bis(trifluoromethyl)ethylene-1,2-dithiolate）[4]と比べ低電位であり、チアジアゾールジオキシド部位の強い電子吸引性を反映している。

また、上記の錯体に加え、$(TTF)_2[Ni(tdasO_2)_2]$などアルキルアンモニウムカチオンを有機ドナー分子のカチオンラジカルなどに交換した錯体の合成および、単結晶作成も行っている。

当日はこれらの構造と物性について詳細に報告する。

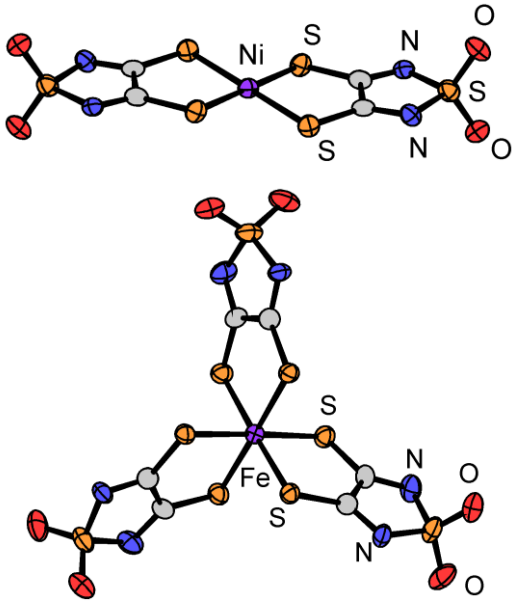


図 2、$[Ni(tdasO_2)_2]^{2-}$および$[Fe(tdasO_2)_3]^{3-}$の分子構造。

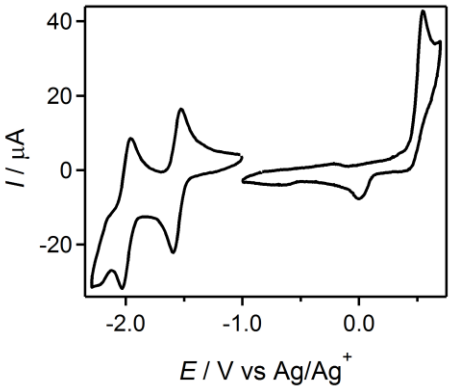


図 3、$TEA_2[Ni(tdasO_2)_2]$の CV。

[1] J. M. Manriquez, G. T. Tee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **252**, 1415-1417 (1993).

[2] a) Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **50**, 11859-11861 (2011). b) Y. Shuku, R.Suizu, A. Domingo, C. J. Calzado, V. Robert, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **52**, 9921-9930 (2013). c) Y. Shuku, K. Awaga, *Molecules*, **19**, 609-640 (2014).

[3] R. Y. Wen, A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack, *J. Org. Chem.*., **40**, 2743-2748 (1975).

[4] W. E. Geiger, Jr., T. E. Mines, F. C. Senftleber, Inorg. Chem., **14**,2141-2146 (1975).