

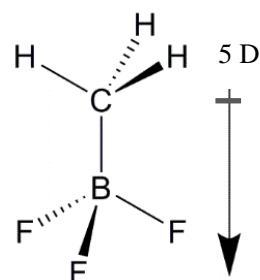
アキシシャル位に CH_3BF_3^- 持つ $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ 型錯体の合成と構造(山口大院・理工¹, 北海道大学電子科学研究所²)○兼頭 寛光¹, 野呂 真一郎², 久保 和也², 中村 貴義², 綱島 亮¹Synthesis and structure of $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ complex
axially substituted with methyltrifluoroborate(Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.¹,
Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²)○Tomoaki Kanetou¹, Shin-Ichiro Noro², Kazuya Kubo²,
Takayoshi Nakamura², Ryo Tsunashima¹

【序】

柔粘性結晶中での分子は、固体状態でありながら高い運動性を有する。一般的に、フラーレンや四塩化炭素など球状に近い分子形状が多く、有極性分子の場合、動的な双極子を固体中に付与できる。

本研究では、 BF_4^- の F をメチル基に置換した構造を有する CH_3BF_3^- (図 1) に着目した。 BF_4^- は室温付近で運動したまま固体中に取り込まれる場合が多く、冷却に伴い凍結する。無極性分子ではあるものの $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ において、 ClO_4^- の秩序・無秩序転移が電子輸送特性に大きな影響を与えることが知られている [1,2]。一方、

CH_3BF_3^- は 5 D の分子内双極子物とモーメントを有し、双極子に由来した誘電性や多重機能が期待できる。今回、様々なカチオン性化合物と CH_3BF_3^- の塩について結晶化を試みたところ、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{BF}_3)_2(\text{py})_4]$ (1) の組成を持つ単結晶を得たので構造の詳細を中心に報告する。

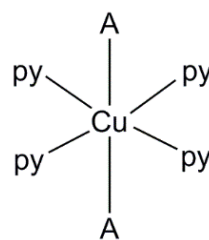
図 1 CH_3BF_3^- の構造

【実験】

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のアセトニトリル溶液 (0.10 mM) に、ピリジンを 20 当量加え、室温で一時間攪拌した。 $\text{K}(\text{CH}_3)\text{BF}_3$ の水溶液 (0.20 mM) を加え、冷蔵庫内で二週間放置し青色結晶を得た。173 K での単結晶 X 線構造解析から構造を決定した。

【結果・考察】

173 K における X 線構造解析から、Cu(II) を中心とした平面四配位構造のアキシシャル位に CH_3BF_3^- が 2 つ配位した構造と明らかにした。ピリジン環は CuN_4 平面に対して傾いて配向しておりプロペラ型の構造であった。これまで $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ 型錯体 (図 2) につい

図 2 $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ 型錯体

て $A=BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 PF_6^- などについて、F が Cu に配位した錯体が報告されている[3,4]。アニオン種 $A=BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ について、結晶データを表 1 にまとめた。結晶 **1** は $CF_3SO_3^-$ 錯体と同形で固体中の配位様式が類似していた。 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 錯体では $d(Cu-F) > d(Cu-N)$ であり、結晶 **1** での、 $d(Cu-F) = 2.401 \text{ \AA}$ 、 $d(Cu-N) = 2.019\text{-}2.032 \text{ \AA}$ と同等の値であった。いずれも通常の八面体型よりも強く歪んでいた。

当日は、IR スペクトルや DSC 測定、単結晶 X 線構造解析について温度依存性を評価し、詳細を報告する。

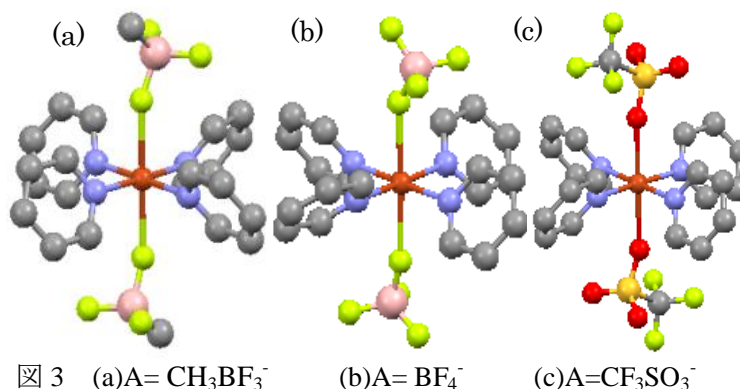


図 3 (a) $A=CH_3BF_3^-$ (b) $A=BF_4^-$ (c) $A=CF_3SO_3^-$

compound	1	$A=BF_4^-$	$A=CF_3SO_3^-$
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pcnb</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pbcn</i>
formula	$C_{22}H_{26}B_2CuF_6N_4$	$C_{20}H_{20}B_2CuF_8N_4$	$C_{22}H_{20}CuF_6N_4O_6S_2$
<i>fw</i>	545.63	553.56	678.08
<i>T/K</i>	173	173	173
<i>a/ \AA</i>	10.3400(4)	10.199(2)	10.4904(6)
<i>b/ \AA</i>	15.3546(4)	13.863(3)	16.2621(9)
<i>c/ \AA</i>	15.9151(4)	16.408(3)	16.5574(8)
<i>V/ \AA³</i>	2526.79	2319.9(7)	2824.6(3)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>R₁</i>	0.0462	0.0558	0.0349
<i>wR₂</i>	0.1553	0.1672	0.0966
<i>d(Cu-N)/ \AA</i>	2.019-2.032	2.022-2.045	2.029-2.045
<i>d(Cu-F) or d(Cu-O)/ \AA</i>	2.401	2.281-2.563	2.395

表 1 $[Cu(A)_2(py)_4]$ 型錯体の結晶学データと結合長

【参考文献】

- [1] T.Takahashi, D.J. erome, K.Bechgaard, *J.Phys.Lett., Paris*, 1982, 43, L-565
 [2] S.Kagoshima, T.Yasunaga, T.Ishiguro, H.Anzai, G.Saito, *Solid State Commun.*, 1983, 46, 867
 [3] S.Noro, K.Fukuhara, K.Sugimoto, Y.Hijikata, K.Kubo, T.Nakamura, *. DaltonTrans*, 2013, 42, 11100-11110.
 [4] J.S.Haynes, S.J.Rettig, J.R.Sams, J.Trotter and R.C.Thompson, *Inorg.Chem.*, 1998, 27, 1237