

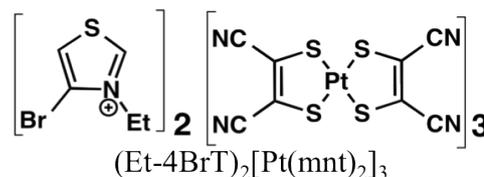
## 4P053

### 金属ジチオレン錯塩結晶における硫黄の $\sigma$ ホールを利用した 超分子構造と物性の相関

(東大院理) ○大出 千恵、草本 哲郎、西原 寛

Construction of supramolecular structures by  $\sigma$ -hole on sulfur  
and its influence on the physical properties of the metalladithiolene system  
(The Univ. of Tokyo) ○Chie Ohde, Tetsuro Kusamoto, Hiroshi Nishihara

【序】金属ジチオレン錯体は、結晶中における分子の配列に依存して様々な電気・磁氣的性質を発現することが知られている。新規物性の発現のために、分子配列の制御は重要な役割を果たすが、結晶中での分子間相互作用は多岐に渡るため、目的配列を持つ結晶構造を得ることは非常に難しい。



より精密な構造設計を可能とする超分子相互作用を用いた分子配列の制御は、重要な課題の一つである。近年では高い方向性を備えた電子不足部位である $\sigma$ ホールと、非共有電子対などの電子豊富部位との超分子相互作用( $\sigma$ ホール結合)を導入することで分子性固体の精密な構造制御と新奇な物性開拓を目指す試みが行われてきた。<sup>1</sup>  $\sigma$ ホール結合の中でもハロゲン原子上の $\sigma$ ホールを利用したハロゲン結合は広く用いられている一方で、硫黄原子も二つの $\sigma$ ホールを有することが知られており、草本らは ethyl-4-bromothiazolium (Et-4BrT) カチオンの硫黄原子と臭素原子上の $\sigma$ ホールを利用して Bilayer 系と呼ばれる結晶構造を持った Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンラジカル塩を合成し、その構造が巨大磁気抵抗などの特異な物性の発現に寄与することを明らかにした。<sup>2</sup> 硫黄の $\sigma$ ホール結合はハロゲン結合に比べ、多点での結合が可能である点、より高い柔軟性を備えるという特徴を有しているにも関わらず、機能性分子性固体に導入されている例は非常に少ないが、電子豊富部位を持った金属ジチオレン錯体と組み合わせることで、多点での超分子相互作用によるネットワーク構造の構築と、それに基づく新奇な物性の発現が期待される。本研究ではシアノ基を有するジチオレン錯体である Pt(mnt)<sub>2</sub> アニオンと Et-4BrT カチオンからなる新規錯体を合成し、その結晶構造と物性の相関について報告する。

【結果と考察】(Et-4BrT)BF<sub>4</sub>を支持電解質とし、室温で(<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N)[Pt(mnt)<sub>2</sub>]を電解酸化することで、(Et-4BrT)<sub>2</sub>[Pt(mnt)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>が黒色ブロック状結晶として得られた。室温における単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す。単位格子中には Pt(mnt)<sub>2</sub> アニオン一と半分子、Et-4BrT カチオン一分子が含まれ、アニオンは積層構造を形成し、カチオンはアニオン層間に位置していた。Pt(mnt)<sub>2</sub> アニオン上のシアノ基の窒素原子と Et-4BrT カチオンの硫黄原子の原子間距離は van der Waals 半径の和 (3.35Å) よりも短く、またチアゾリウム環の炭素-硫黄結合の延長上にシアノ基の窒素原子が存在していた (図 1(a))。これは、我々の予想通り、アニオン上のシアノ基の非共有電子対とカチオンの硫黄原子が静電的な $\sigma$ ホール結合を形成していることを示している。またアニオンのシアノ基の窒素原子とカチオンのチアゾリウム環に結合した水素原子・臭素原子の間にも静電的相互作用の存在が示唆され、結晶構造中でアニオンとカチオンが多点で強固に連結されたネットワーク構造が形成されていることが判明した。

結晶構造の温度依存性を調べた結果、この塩が 160 K 付近で構造相転移を示すことが明らかとなった(図 1(c),(d))。Pt(mnt)<sub>2</sub> アニオンについて、構造相転移に伴う分子平面方向における分子間距

離の変化は殆ど認められなかったが、一方で積層方向におけるアニオン-アニオン間の距離ならびに重なり積分値が変化し、低温相ではアニオンがより三量体化する傾向が見られた。多点での分子間相互作用により固定されているアニオンはジチオレンの $\pi$ 共役平面方向には動くことができず、積層方向に移動可能であること、それに伴いアニオン間の相互作用に基づく物性や電子状態が変化することが示唆された。

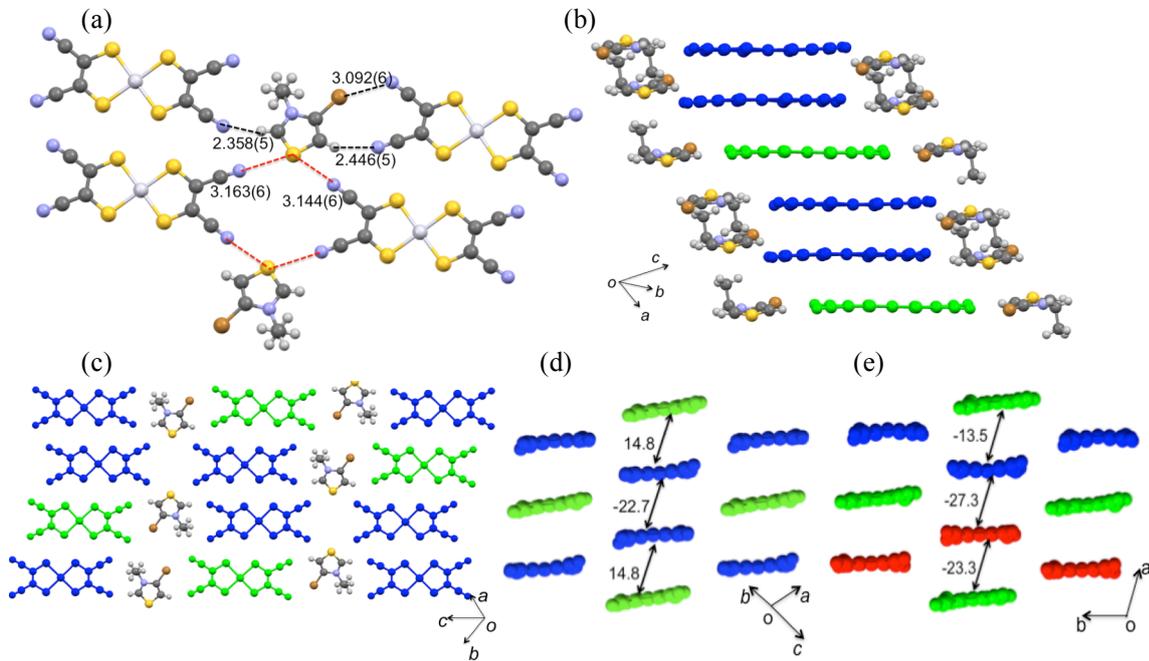


図 1.  $(\text{Et-4BrT})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]_3$  の分子構造(a)及び結晶構造(b), (c)。結晶学的に独立な分子を色分けしている。点線上の数値は原子間接触距離(Å)を示す。298 K(d), 113 K(e)における構造相転移前後の結晶構造と重なり積分値( $S \times 10^{-3}$ )。

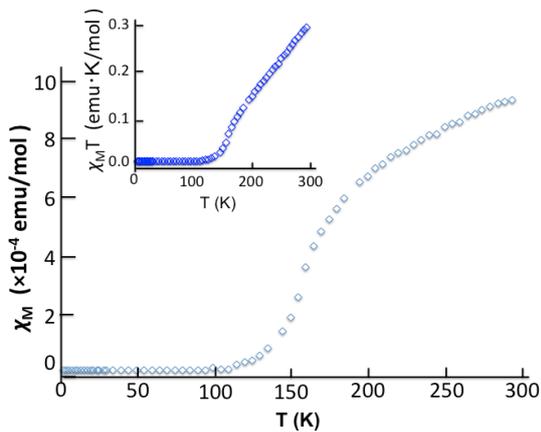


図 2.  $(\text{Et-4BrT})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]_3$  の降温過程における磁化率の温度変化。

$(\text{Et-4BrT})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]_3$  ではアニオン 3 分子中に 2 つの  $S = 1/2$  スピンが存在すると考えられる。磁化率 ( $\chi_M$ ) の温度依存性を調べた結果を図 2 に示す。温度低下に伴い  $\chi_M$  は減少し、特に構造相転移温度付近で急激に減少した後、低温相では非磁性的な挙動を示した。これらの結果および二量体モデルによる解析の結果、スピン間に働く反強磁性的な相互作用 ( $J$ ) が構造相転移に伴い変化する (高温相:  $J/k_B = -306$  K; 低温相:  $J/k_B < -400$  K; ;  $H = -2J\Sigma S_A \cdot S_B$ ) ことが明らかとなった。低温相における  $|J|$  の増大は、 $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]_3^{2-}$  に対する DFT 計算によっても支持された。電気抵抗率測定の結果、この塩は半導体的伝導挙動を示し、構造相転移温度付近で活性化エネルギーが急峻に増加することが明らかとなった。磁性・

伝導性共にヒステリシスは見られず、超分子ネットワーク中に固定されたアニオンは移動が抑制されるため、相転移前後の構造変化が小さいことに起因していると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] T. Imakubo, N. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 159
- [2] T. Kusamoto, H. M. Yamashita, R. Kato. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4533–4541