

1P052

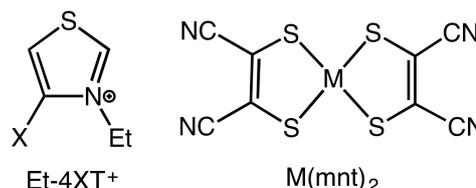
σ -hole 結合に基づいた金属ジチオレンアニオンラジカル塩の
分子配列制御

(東大院理) ○大出 千恵、草本 哲郎、西原 寛

Control of molecular arrangement based on σ -hole bonds
in metalladithiolene anion radical salts

(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おり、超分子相互作用の導入による構造制御・新構造創出は、新奇物性の発現のために有効な手法の一つである。近年、高い方向性を備えた超分子相互作用で



ある σ -hole 結合を導入することで分子性固体の精密な構造制御を目指す試みが行われてきた。¹ 中でも、硫黄の σ -hole は多点での結合が可能であるなどの特徴を有するが、機能性分子性固体に導入された例は非常に少ない。

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 σ 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)₂ 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。² また当研究室ではシアノ基を有するジチオレン錯体である Pt(mnt)₂ アニオンと Et-4BrT カチオンからなる錯体 (Et-4BrT)₂[Pt(mnt)₂]₃ を合成し、硫黄の σ -hole 結合を利用した超分子ネットワーク構造の構築と、それに基づく物性の相関を明らかにしてきた。

本発表では(Et-4BrT)₂[Pt(mnt)₂]₃における金属ジチオレン錯体の中心金属やカチオン上のハロゲン元素を変化させた化合物を新たに合成し、超分子相互作用の変化に基づく結晶構造及び物性への影響を検討したのでこれを報告する。

【結果と考察】(Et-4XT)BF₄ (X = Br, I)を支持電解質とし、室温で(^tBu₄N)[Pt(mnt)₂]を電解酸化することで、(Et-4XT)₂[Pt(mnt)₂]₃ (**1**; X = Br, **2**; X = I)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 Pt(mnt)₂ アニオン一と半分子、Et-4XT 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。**1** と **2** の両者において Pt(mnt)₂ の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との間に静電的な σ ホール結合が形成されていたことが明らかとなった(図 1 (a), (b)、赤色点線)。一方で、**1** と **2** の結晶構造において、アニオンの積層構造に違いがみられた(図 1(c), (d))。結晶構造と重なり積分の値から、**1** ではアニオン B-B 間の二量化が示唆されるのに対し、**2** ではアニオン B'-A'-B'の三量化が示唆された。この積層構造の違いは結晶中の Et-4XT カチオンの配列の違いに基づいていた。**2** においては、臭素より強いハロゲン結合を示すヨウ素が、より多くの窒素と結合を形成するように配向しており、カチオンの持つハロゲン結合の性質が結晶中の分子配列に影響を及ぼすことが予想された。一方で、硫黄の σ -hole 結合に基づく超分子構造(図 1 に示される、紙面に平行な方向のアニオン-カチオン分子配列)には大きな差異は見られず、この結果は超分子構造の高い剛直性を示唆している。結晶構造の温度依存性を調べた結果、**1** が 160 K 付近でアニオンの積層方向への移動を伴う構造相転移を示す一方、**2** は構造相転移を示さなかった。

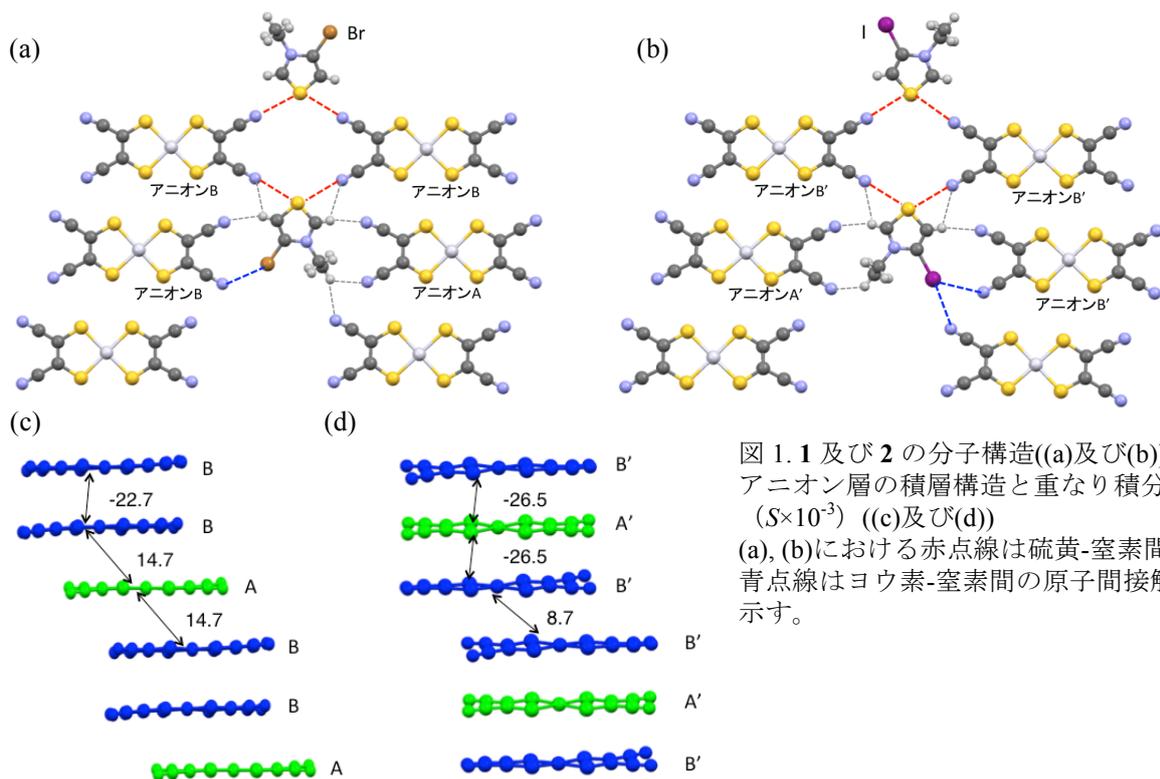


図 1. 1 及び 2 の分子構造((a)及び(b))と、アニオン層の積層構造と重なり積分値 ($S \times 10^{-3}$) ((c)及び(d)) (a), (b)における赤点線は硫黄-窒素間の、青点線はヨウ素-窒素間の原子間接触を示す。

1, 2 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 (χ_M) の温度依存性を調べたところ、1 において温度低下に伴い χ_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。二量体モデルによる解析の結果、スピンの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ことが明らかとなった。2 においても温度低下に伴い χ_M は減少し、260 K 付近で急峻に減少する挙動が見られた。

また、(Et-4IT)BF₄ を支持電解質として (ⁿBu₄N)[Ni(mnt)₂] を電解酸化したところ、(Et-4IT)[Ni(mnt)₂]₂ (3) が黒色板状結晶として得られた。113 K における単結晶構造解析の結果を図 2 に示す。単位格子中では結晶学的に独立な二つの Ni(mnt)₂ アニオンがそれぞれ独立した層を形成して、Bilayer 構造を構築していた。各層内でアニオンは二量体を形成し、 κ 型の配列をとっていることが明らかとなった。結晶中においてカチオンの硫黄原子及びヨウ素の σ -hole と、アニオン状の CN 基の N との間の原子間接触が観測されており、これらの超分子相互作用が特異な結晶構造の構築に寄与していると考えられる。予備的ではあるが、熱容量測定において γ がゼロでない有限の値に漸近するような結果が得られている。

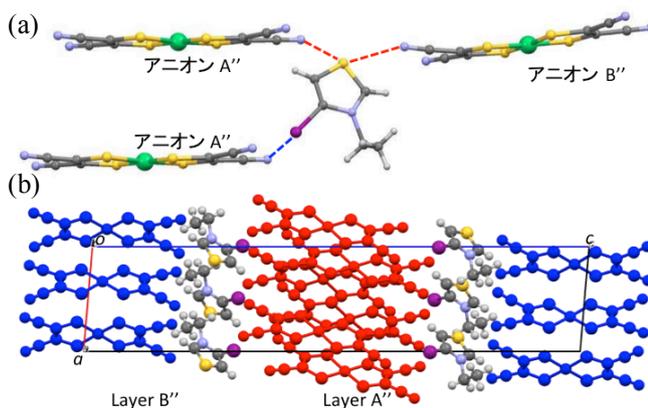


図 2. 3 の(a)分子構造及び(b)結晶構造。赤点線は硫黄-窒素間の、青点線はヨウ素-窒素間の原子間接触を示す。

【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