

## 2P047

### 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を用いた 遷移金属錯体の合成、構造、物性

(名大 VBL・名大院理) ○珠玖良昭、阿波賀邦夫

### Syntheses, crystal structures and physical properties of dithiolene ligand with thiadiazole dioxide moiety

(VBL & 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、 $\text{TCNE}^{\cdot-}$ 、 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ といったラジカルアニオンの塩および遷移金属錯体の多くが、多次元的なネットワーク構造を有し、特に TCNE は室温で強磁性体となる  $\text{V}\cdot\text{TCNE}$  [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。我々は1,2,5-チアジアゾール 1,1-ジオキシド骨格が強い電気吸引性を有することから電子アクセプター性分子の骨格として着目し、現在までに、この骨格を有するフェナントロリン誘導体が良好な電子アクセプターとなり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、1,2,5-チアジアゾール 1,1-ジオキシド骨格を有するジチオレン化合物 ( $\text{tdasO}_2$ 、図 1) を配位子として用い、その遷移金属錯体の合成を行った。本発表では、 $\text{tdasO}_2$  錯体の構造と物性について報告する。

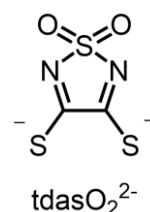
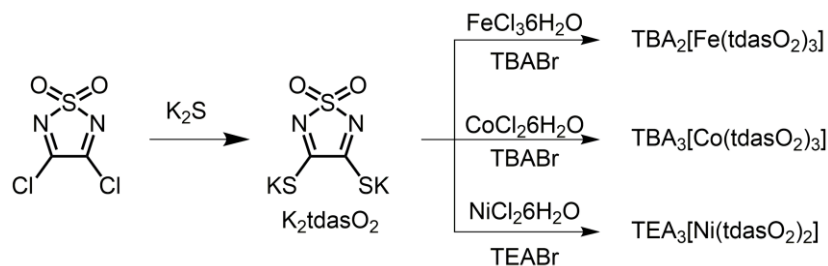


図 1  $\text{tdasO}_2$  の  
分子構造

**【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] と硫化カリウムとの反応によって配位子  $\text{tdasO}_2$  のカリウム塩を合成し、生成物と遷移金属塩および臭化テトラアルキ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、濃緑色の鉄錯体、黄色のコバルト錯体を得た。(スキーム 1)。また、鉄およびコバルト錯体はアセトニトリル溶液へのジエチルエーテルの気相拡散法により、ニッケル錯体は水・メタノール溶液から濃縮法により単結晶作成を行った。



スキーム 1  $\text{tdasO}_2$  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、鉄錯体の濃緑色角柱結晶およびコバルト錯体の暗黄色角柱上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  $\text{TEA}_2[\text{Ni}(\text{tdasO}_2)_2]$  および-3 価の六配位トリス錯体  $\text{TBA}_3[\text{Fe}(\text{tdasO}_2)_3]$ 、 $\text{TBA}_3[\text{Co}(\text{tdasO}_2)_3]$  であることが分かった (図 2)。

次に、1 mM の各錯体の CV 測定を、0.1 M  $\text{TBAClO}_4$  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。コバルト、ニッケル錯体においては-2.1 V ~ -1.4 V (vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) の掃引範囲で、二つの可逆な配位子由来の酸化還元波が見られた。鉄錯体においては配位子由来の一つの可逆な酸化還元波および一つの不可逆な酸化還元波にくわえ鉄由来の酸化還元波が見られた。ジチオレン錯体において-2 価の配位子がさらに還元される例は少なく [4]、チアジアゾールジオキシド部位の非常に強い電子アクセプター性を反映している。

現在これらジチオレン錯体の結晶において各種物性測定も進めており、当日はこれら構造と物性について詳細に報告する。

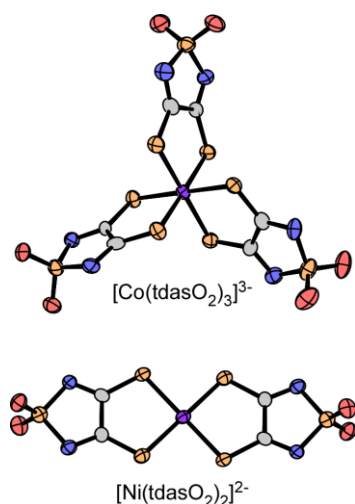


図 2  $[\text{Co}(\text{tdasO}_2)_3]^{3-}$  および  $[\text{Ni}(\text{tdasO}_2)_2]^{2-}$  の分子構造

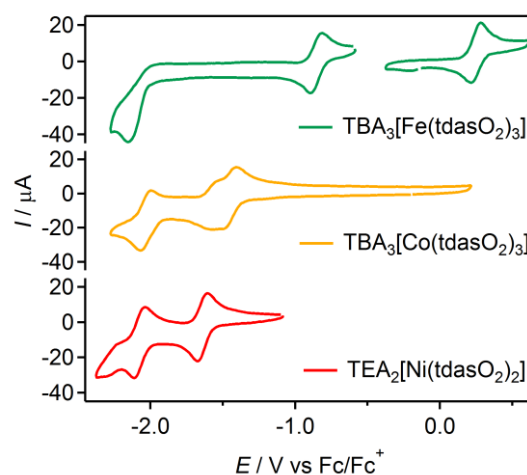


図 3  $\text{TBA}_3[\text{Fe}(\text{tdasO}_2)_3]$ 、 $\text{TBA}_3[\text{Co}(\text{tdasO}_2)_3]$  および  $\text{TEA}_2[\text{Ni}(\text{tdasO}_2)_2]$  の CV

[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. B. Heuer, W. H. Pearson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3507-3513 (1996)