

## カテコール部位を有するジチオレン配位子を用いた 新規な水素結合型金属錯体の合成、構造および物性

<sup>1</sup>東大物性研, <sup>2</sup>産総研

○横森 創<sup>1</sup>, 上田 顕<sup>1</sup>, 東野 寿樹<sup>1,2</sup>, 森 初果<sup>1</sup>

### Syntheses, structures, and physical properties of novel hydrogen-bonded metal complexes based on a dithiolene ligand with catechol moiety

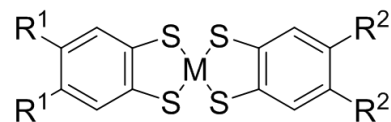
○So Yokomori<sup>1</sup>, Akira Ueda<sup>1</sup>, Toshiki Higashino<sup>1,2</sup>, Hatsumi Mori<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

**【Abstract】** Hydrogen bonds play an important role in the control of the crystal structures and functionalities in various materials. Our group has successfully synthesized hydrogen-bonded functional materials with unique structural and physical properties. Recently, we have started to develop hydrogen-bonded functional metal complexes having unique structural and electronic properties based on the coupling of  $d-\pi$ ,  $d-d$  and  $\pi-\pi$  interactions and hydrogen bonds. In this study, we have succeeded in the synthesis of several kinds of novel hydrogen-bonded metal-dithiolene complexes. In particular, the  $\text{Au}^{\text{III}}$  complex with two catechol moieties forms a unique three-dimensional framework based on intermolecular hydrogen bonds. In this presentation, we report the detailed structures and properties of these complexes.

**【序】** 水素結合は、強い方向性を有する静電的な非共有結合性相互作用であり、分子やイオンの集積化や配列・構造制御、さらには電子構造・機能性制御などの観点から多様な物質群において重要な役割を果たしている。我々は、このような特性を活かした新しい水素結合型機能性物質の開発研究に取り組んでいる [1-5]。その構成要素として最近、水素結合性官能基を有する金属ジチオレン錯体に着目した (Fig. 1)。上述した水素結合の特性と、従来の金属ジチオレン錯体系で見られる錯体内  $d-\pi$  相互作用や錯体間での  $d-\pi$ ,  $d-d$ ,  $\pi-\pi$  相互作用を組み合わせることで、新しい構造的・電子的特徴を有する金属ジチオレン錯体系の構築を目指している。



M = transition metals

$\text{M}(\text{catdt})_2$ :  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}$

$\text{M}(\text{dmbt})_2$ :  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OMe}$

$\text{M}(\text{catdt})(\text{bdt})$ :  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$

**Fig. 1.** Target metal-dithiolene complexes in this study.

前回の日本化学会春季年会において、目的化合物  $\text{M}(\text{catdt})_2$  のヒドロキシ基をメチル保護した  $\text{M}(\text{dmbt})_2$  (Fig. 1) のアニオン塩 ( $\text{M} = \text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ) ならびに中性錯体 ( $\text{M} = \text{Au}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ ) の合成と構造、物性について報告した [7]。これらの知見を基に今回、目的の  $\text{M}(\text{catdt})_2$  を基盤とした新規錯体の合成に取り組んだ。現在のところ、中心金属が  $\text{Au}^{\text{III}}$  および  $\text{Pd}^{\text{III}}$  である  $\text{M}(\text{catdt})_2$  のアニオン塩を数種類得ることができ、分子間水素結合に基づく特徴的な一次元鎖構造や3次元チャンネル型フレームワーク構造を見いだした。また、ヒドロキシ基を2個有する新規化合物  $\text{M}(\text{catdt})(\text{bdt})_2$  (Fig. 1) の合成も検討している。発表では、得られた新規錯体の合成、構造・物性について報告する。

**【実験方法】** 文献 [6] を参考に配位子 catdt [ $C_6H_2(OH)_2(SH)_2$ ] の塩 catdt $\cdot$ 2Ph<sub>4</sub>PBr $\cdot$ H<sub>2</sub>O を合成した. これを、Na(AuCl<sub>4</sub>) $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O あるいは PdCl<sub>2</sub> とともに DMF に溶解させた後、ジエチルエーテルを加え、静置することで新規錯体 **1**<sup>Au</sup>, **1**<sup>Pd</sup> が得られた. さらに **1**<sup>Au</sup> を水-メタノール中で攪拌し、得られた淡緑色粉末をアセトンに溶解させ、ジエチルエーテルを加え静置したところ、新規錯体 **2** が得られた. これらの結晶について単結晶 X 線構造解析を行い、組成ならびに結晶構造を明らかにした.

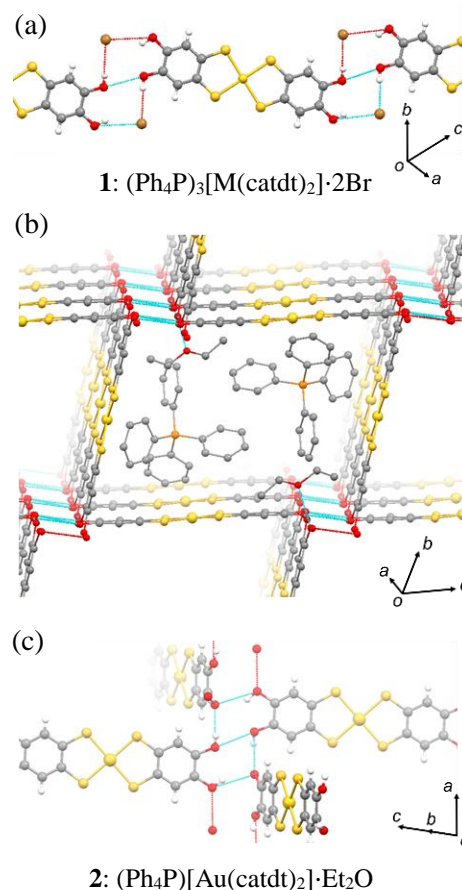
**【結果・考察】** 単結晶 X 線構造解析の結果, **1**<sup>Au</sup>, **1**<sup>Pd</sup> は, 組成式 (Ph<sub>4</sub>P)<sub>3</sub>[M(catdt)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2Br (M = Au<sup>III</sup>, Pd<sup>III</sup>) で表され, M(catdt)<sub>2</sub> はアニオン状態であることが分かった. またこれらの結晶は、同様の組成を持ち M = Ni<sup>III</sup>, Cu<sup>III</sup> である既知の錯体 [6] と同形であり, M(catdt)<sub>2</sub> は Br<sup>-</sup> を介した水素結合(O-H $\cdots$ Br $\cdots$ H-O) によって一次元鎖状に連結されていた (Fig. 2a).

また, **1**<sup>Au</sup> を用いて得られた結晶 **2** は, 組成式 (Ph<sub>4</sub>P)[Au(catdt)<sub>2</sub>] $\cdot$ Et<sub>2</sub>O で表され, **2** においてもジチオレン錯体分子 Au(catdt)<sub>2</sub> はアニオン状態であることが分かった. しかし, 全体の結晶構造は **1**<sup>Au</sup> と大きく異なっており, **2** では Fig. 2b に示した 3 次元チャンネル型フレームワーク構造が形成されていた.

Fig. 2c に示したように, Au(catdt)<sub>2</sub> 分子間には, 上下左右方向に多数の O-H $\cdots$ O 水素結合 ( $d_{OO} = 2.68 \sim 2.98 \text{ \AA}$ ) が存在していた. 一方で, 硫黄原子間や金原子間には有意な近接は見られなかった. この 3 次元フレームワークの一辺の長さは約 1 nm であり, フレームワーク内部には Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> および Et<sub>2</sub>O が存在していた (Fig. 2b). 分子間水素結合によるこのような 3 次元フレームワーク構造を有する化合物は珍しく [8], また **2** はジチオレン錯体分子を含むことから電子構造・物性という観点からも興味深い. 今回得られた **2** においてはジチオレン錯体分子 [Au(catdt)<sub>2</sub>] が閉殻種であるため, **2** は非磁性の絶縁体であった. 現在, **2** の中心金属を変えた新規錯体の合成を検討している. 発表では, これらの新規錯体の合成ならびに結晶構造の詳細と物性について報告する予定である.

### 【参考文献】

[1] T. Higashino; A. Ueda; H. Mori *et al.* *Chem. Commun.* **53**, 3426 (2017). [2] T. Isono; A. Ueda; H. Mori *et al.* *Nature Commun.* **4**, 1344 (2013). [3] A. Ueda; H. Mori *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014). [4] T. Isono; A. Ueda; H. Mori *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **112**, 17720 (2014). [5] A. Ueda; H. Mori *et al.* *Chem. Eur. J.* **21**, 15020 (2015). [6] D. Coucouvanis *et al.* *Inorg. Chem.* **48**, 8830 (2009). [7] 横森ら, 日本化学会第 97 回春季年会, 1B2-40 (2017). [8] 例えば A. Ranganathan *et al.* *Cryst. Eng. Comm.* **12**, 4268 (2010).



**Fig. 2.** (a) Hydrogen-bonded 1D chain in **1**. (b) Hydrogen-bonded 3D framework and (c) intermolecular hydrogen-bonding interactions in **2**.