

ピリジン部位を有するDT-TTF系ドナーを配位子とする 遷移金属錯体の構造と物性

¹愛媛大院理工, ²愛媛大RU:PGeS, RU:OSC, ³東大物性研

○白旗 崇^{1,2}, 城下雄亮¹, ホア テイ トウイ ユン¹, 木下直哉¹, 吉村 彩¹, 上田 顕³,
森 初果³, 御崎 洋二^{1,2}

Structural and physical properties of transition metal complexes based on pyridine ligand with DT-TTF

○Takashi Shirahata^{1,2}, Yusuke Shiroshita¹, THI THUY DUNG HOA¹, Naoya Kinoshita¹,
Aya Yoshimura¹, Akira Ueda³, Hatsumi Mori³, Yohji Misaki^{1,2}

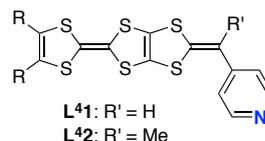
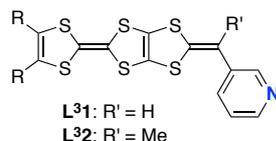
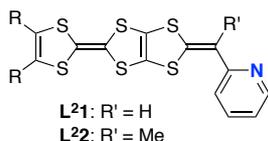
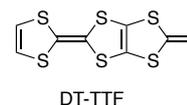
¹ Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan

² Research Unit for Power Generation and Storage Materials, and Research Unit for
Development of Organic Superconductors, Ehime University, Japan

³ The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 New pyridine-based ligands **Lⁿ1–2** with DT-TTF moiety were successfully synthesized, where DT-TTF is 1,3-dithiolo[4,5-*d*]-tetrathiafulvalene. Single crystals of the cobalt complexes (**L³2a**)₂CoCl₂ and (**L⁴1a**)₂CoBr₂ were prepared by a slow diffusion method with carbon disulfide solution of ligands (**L³2a** and **L⁴1a**) and acetonitrile solution of cobalt halides (CoCl₂·H₂O and CoBr₂). (**L³2a**)₂CoCl₂ crystallize in triclinic *P* $\bar{1}$, while (**L⁴1a**)₂CoBr₂ crystallize in orthorhombic *Pbcn*. The Co(II) centers of these complexes are coordinated with two pyridine-based ligands and two halide ions. The geometry of the cobalt(II) centers is distorted tetrahedral (N–Co–N = 113.50(13) and Cl–Co–Cl = 123.26(4)° for (**L³2a**)₂CoCl₂ and N–Co–N = 108.6(3) and Br–Co–Br = 120.76(7)° for (**L⁴1a**)₂CoBr₂). The arrangements of the DT-TTF moieties showed two-dimensional nature; however, they exhibited insulating properties due to neutral state of DT-TTF moieties.

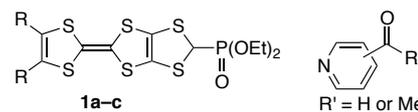
【序】 テトラチアフルバレン(TTF)に2-アルキリデン-1,3-ジチオール部位が縮合したDT-TTF(1,3-dithiolo[4,5-*d*]-tetrathiafulvalene, 右図)の誘導体は二次元的な分子配列をもつ分子性導体を与えやすい。そのため、DT-TTF誘導体を成分とする分子性導体は低温まで金属的な振る舞いを示す [1,2]。この良好な伝導特性を利用することにより、磁性伝導体などの多機能な物質の開発が期待される。これまでにDT-TTF骨格に遷移金属への配位能を付与する目的で、ジピリジンやジアザフルオレン部位を導入した分子が合成されている [3,4]。しかしながら、遷移金属錯体の結晶構造は報告されていない。本研究では、DT-TTF骨格に一つのピリジン部位を導入した新規配位子 **Lⁿ1–2** (*n* = 2, 3, 4; *n* はピリジンの置換位置を示す) を合成し、(**L³2a**)₂CoCl₂ および(**L⁴1a**)₂CoBr₂ の結晶構造解析に成功したので報告する。



a: R = SMe
b: 2R = S(CH₂)₂S
c: 2R = O(CH₂)₂O

【実験】 化合物 **1a–c** と対応するカルボニル化合物を THF 中、-78 °C において塩基 (*n*-BuLi または LDA) で処理することにより、DT-TTF 骨格を有する新規配位子 **Lⁿ1–2**

を 18–86%の収率で得た。配位子の二硫化炭素溶液に $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ または CoBr_2 のアセトニトリル溶液を静かにのせて、アルゴン下室温で静置してゆっくりと拡散させることにより、 $(\text{L}^3\text{2a})_2\text{CoCl}_2$ を暗緑色のブロック状結晶として、 $(\text{L}^4\text{1a})_2\text{CoBr}_2$ を黒色の針状晶として得た。これらの結晶を用いて結晶構造解析を行った。



【結果・考察】 $(\text{L}^3\text{2a})_2\text{CoCl}_2$ は三斜晶系 $P\bar{1}$ に属する。Fig. 1 に $(\text{L}^3\text{2a})_2\text{CoCl}_2$ の結晶構造を示す。コバルト(II) 中心には、結晶学的に独立な二つの $\text{L}^3\text{2a}$ 配位子 A, B および二つの塩化物イオンが配位している。コバルト中心の結合角は $\text{N}-\text{Co}-\text{N} = 113.50(13)$, $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl} = 123.26(4)$, $\text{N}-\text{Co}-\text{Cl} = 102.59(9)-108.42(9)^\circ$ であり、歪んだ四面体構造をとっている。 $\text{L}^3\text{2a}$ 配位子のピリジル基はメチル基との立体反発を避けるために、DT-TTF 骨格に対してややねじれており、ピリジル基と DT-TTF 骨格の二面角は配位子 A では 32.9° 、配位子 B では 24.8° である。赤で示した配位子 A は a 軸に沿って積層してカラムを形成している。一方、青で示した配位子 B は二量体を形成している。各配位子ごとに AM1 法を用いて HOMO を計算し、重なり積分を見積もったところ、 ab 面内に $1.99-8.67 \times 10^{-3}$ の比較的大きな重なりがあることが分かった。

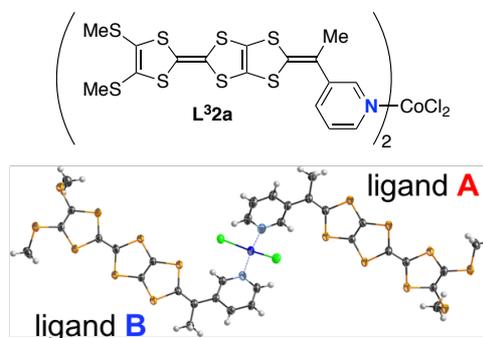


Fig. 1. Crystal structure of $(\text{L}^3\text{2a})_2\text{CoCl}_2$

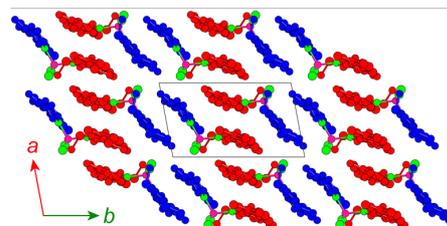


Fig. 2. Arrangement of $\text{L}^3\text{2a}$ ligands in $(\text{L}^3\text{2a})_2\text{CoCl}_2$ viewed along the c axis. Red and blue atoms represent those of ligand A and B, respectively. Green atoms represent nitrogen and chlorine atoms bonded to Co(II) center.

一方、 $(\text{L}^4\text{1a})_2\text{CoBr}_2$ は直方晶系 $Pbcn$ に属し、コバルト中心には結晶学的に等価な二つの $\text{L}^4\text{1a}$ 配位子と等価な二つの臭化物イオンが配位している。コバルト中心は歪んだ四面体構造をとっている ($\text{N}-\text{Co}-\text{N} = 113.50(13)$, $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl} = 123.26(4)$, $\text{N}-\text{Co}-\text{Cl} = 102.59(9)-108.42(9)^\circ$)。 $\text{L}^3\text{2a}$ 配位子と異なり、アルキリデン部位がより小さい水素原子であるため、立体反発が軽減され、平面性が高くなっている。 $(\text{L}^3\text{2a})_2\text{CoCl}_2$ と同様の手法で重なり積分を見積もったところ、積層方向の b (-7.19×10^{-3}) よりも斜め方向の p (11.47×10^{-3}) の方が大きな値を示した。

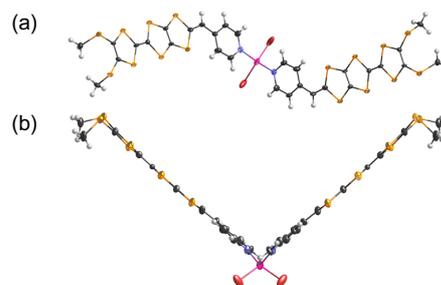


Fig. 3. Crystal structure of $(\text{L}^4\text{1a})_2\text{CoBr}_2$; (a) top view and (b) side view.

これらの錯体は配位子の DT-TTF 骨格が二次元的な配列をしているが、DT-TTF 部位が中性であるため絶縁体であった。当日はこれらの錯体の磁性についても報告する。

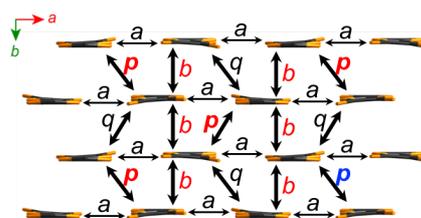


Fig. 4. Arrangement of $\text{L}^4\text{1a}$ ligands in $(\text{L}^4\text{1a})_2\text{CoBr}_2$. Hydrogen atoms, Co center, bromide ions, and pyridyl groups are omitted for clarity.

【参考文献】

- [1] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 633 (1997). [2] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **22**, 1341 (1993). [3] 佐竹由里恵, 卒業論文, 京都大学, 2002. [4] K. Sako *et al.*, *Chem. Lett.* **31**, 592 (2002).