

4A03 $M(\text{hfac})_2(\text{EDO-pyridine-EDT-TTF})_2$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$)の合成と結晶構造

(京大院理¹・レンヌ大²) ○太田明¹, Lahcène Ouahab², Stéphane Golhen²,
Olivier Cador², 吉田幸大¹, 齊藤軍治¹

[序] 磁性と導電性が共存および相関した物性を示す電荷移動錯体を得ることを目的として、新規に合成したドナー分子(EDO-pyridine-EDT-TTF; EOpyET)の末端ピリジン基が遷移金属に配位した、 $M(\text{hfac})_2(\text{EOpyET})_2$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$ (**1**), Mn^{II} (**2**), hfac = hexafluoroacetylacetonate)を合成した。

[結果と考察] EOpyETはBEDT-pyの合成法に準じて合成した(図1)¹。CH₂Cl₂とMeOHを溶媒として再結晶することにより、橙色菱形の単結晶を得て構造解析を行った。結晶構造中でTTF骨格部分は舟形に曲がっていて、ピリジン基とはほぼ垂直に振れていた(図2、表1)。

1と**2**は共に $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{TTF-py})_2$ と同様の方法で合成した^{2,3}。CH₂Cl₂とMeOHを溶媒として再結晶することにより、それぞれ赤色板状の単結晶を得て構造解析を行った。M原子は対称心上に位置していて、二つのEOpyETは互いに向き合って配位していた。両錯体は互いに同型構造だった。結晶構造中でTTF骨格部分の積層カラムから成る、二次元的な層状構造が形成されていた(図3)。TTF骨格部分は平面的で、ピリジン骨格とはほぼ垂直に振れていた。

一方、 $\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2(\text{EOpyET})$ (**3**)は、**1**の反応溶液を濃縮することで緑色ブロック状結晶として得られた。構造解析を行ったところ、EOpyETのN原子が配位した、5配位の錯体を形成していた(図4)。TTF骨格部分は折れ曲がっていて、ピリジン骨格とはほぼ垂直に振れていた。

Cyclic voltammetryの測定から求めた各化合物の酸化還元電位と、電解酸化については当日報告する予定である。

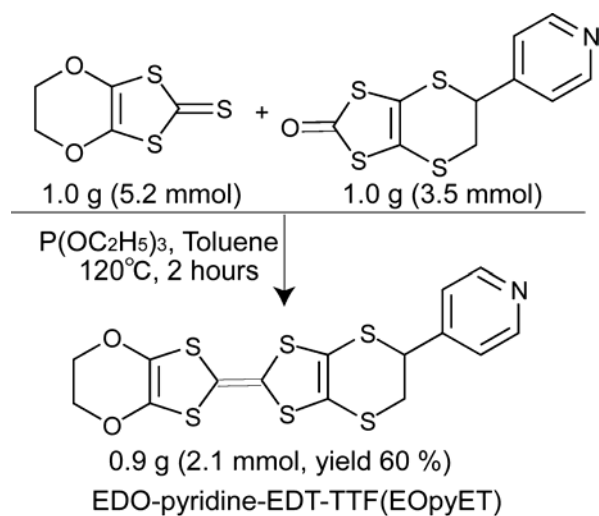


図1 EOpyETの合成

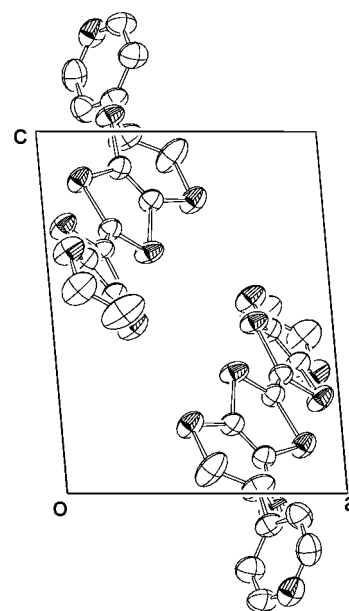
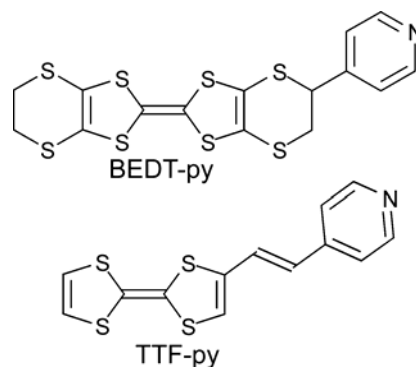


図2 EOpyETの結晶構造(b軸投影図)

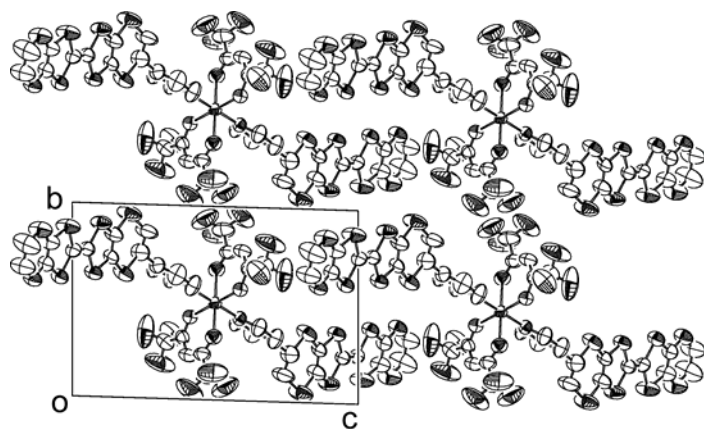


図3 1の結晶構造(a軸投影図)

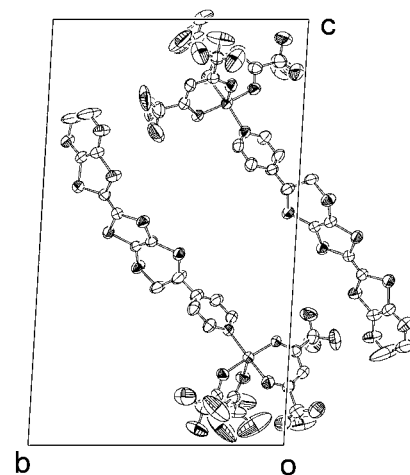


図4 3の結晶構造(a軸投影図)

表1 結晶学的パラメーター

	EOPyET	1	2	3
晶系	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
空間群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	8.40600(29)	7.10850(40)	7.10130(90)	9.29370(10)
b (Å)	10.50930(29)	11.12100(70)	11.11050(150)	15.18970(20)
c (Å)	11.53180(50)	16.36280(110)	16.34590(270)	24.31740(59)
α	64.7580(20)	91.6823(23)	91.6622(61)	92.4609(6)
β	86.9231(16)	91.0145(29)	91.0365(66)	93.0483(6)
γ	72.4440(21)	93.5467(30)	93.6505(61)	105.4911(12)
V (Å ³)	875.215(58)	1290.258(139)	1286.260(319)	3297.633(100)
Data > 3 σ (I)	2509	2381	1195	7174
parameters	217	340	340	919
Z	2	1	1	2
R	0.043	0.073	0.086	0.055
Rw	0.118	0.208	0.218	0.136

[1] W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245

[2] F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6541

[3] F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1791