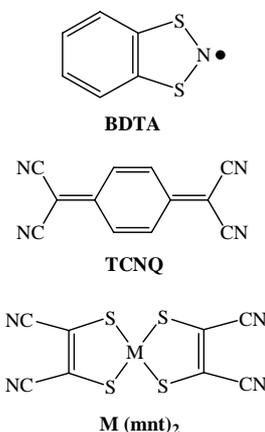


4P006 環状チアジラジカル BDTA がつくる錯体の多次元構造と物性

(名大院理¹・名大物質国際研²) 梅園義勝¹, 藤田 渉², 阿波賀邦夫¹

【緒言】

環状 S N ラジカルは、強い分子間相互作用と化学的安定性、そして多次元的な結晶構造をもつ極めて特異な有機化学種である。このような性質から電気伝導性や磁気特性の発現など、様々な新規物性が期待されている。1,3,2-Benzodithiazolyl (BDTA) はヒステリシスを伴う常磁性 反磁性転移と二重融解を示す。また、それ自体が多次元的な構造を自己組織化するため、様々なアクセプターと化合した場合でも多次元的な構造と、それに由来した物性発現が期待できる。我々はこれまでの研究で、BDTA・TCNQ が半導体的伝導性を示すことを、また、BDTA・[Ni(mnt)₂] が強磁性的相互作用と 3.4K で反強磁性転移を示すことを見出している。今回、我々はその他のアクセプターについても錯体の形成を試みた。その結果、以下のものが得られたので (表.1) それらについて報告する。



サンプル	構造	物性
BDTA・TCNQ	分離積層カラム	半導体的電気伝導性
BDTA・[Ni(dmit) ₂]	-	良伝導性 (ペレット試料)
BDTA・[Pt(mnt) ₂]	交互積層カラム	強磁性的相互作用、反強磁性転移
BDTA・[Ni(mnt) ₂]	交互積層カラム	強磁性的相互作用、反強磁性転移
BDTA・[Co(mnt) ₂]	[Co(mnt) ₂] が強く二量化、Co は 5 配位	反磁性、絶縁体
(BDTA) ₂ ・[Co(mnt) ₂]	[Co(mnt) ₂] の間に向かい合った BDTA が挟まれる構造	-
(BDTA) ₂ ・[Fe(mnt) ₂]Cl	[Fe(mnt) ₂] の Fe に Cl が配位し、square-pyramidal 構造	S=3/2 の中間スピン状態
BDTA・F ₁ TCNQ	交互積層カラム	-
BDTA・F ₂ TCNQ	二量化した F ₂ TCNQ、BDTA、反転した BDTA の周期構造	反磁性、絶縁体

表.1. BDTA と種々のアクセプターとの錯体の構造と物性

【実験及び結果】

(BDTA)₂[Co(mnt)₂] は BDTA・Cl と (n-Bu₄N)₂[Co(mnt)₂] を MeCN-EtOH 混合溶媒中で反応させて合成した。ろ液を冷却することで黒色ブロック状結晶が得られた。結晶構造解析を行った。BDTA はラジカル時とカチオン時で S-N 結合の長さに変化が表れることがわかっており、この錯体中での長さと比較したところ、BDTA はカチオンになっていると考えられる。Fig.1 に bc 面から見た結晶構造を示す。2 分子の BDTA は互いの SNS 環が向かいあっており、これが [Co(mnt)₂] の間に挟みこまれる構造を取っていた。向かいあ

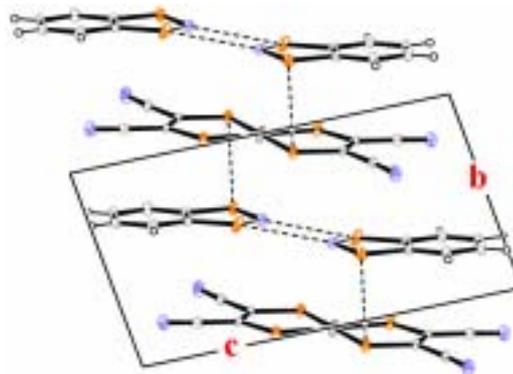


Fig.1. bc 面から見た (BDTA)₂[Co(mnt)₂] の結晶構造

っている BDTA は片方の分子が上に配置する $[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ と、もう片方の BDTA が下側にある $[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ との間に $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触を形成していた。Fig.2 に a 軸に沿って見た構造を示す。a 軸に沿って隣り合う BDTA と $[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ との間に $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触が観測された。先ほど示した bc 面内の $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触とあわせると、全体で狙い通り多次元的な結晶構造を取っていた。

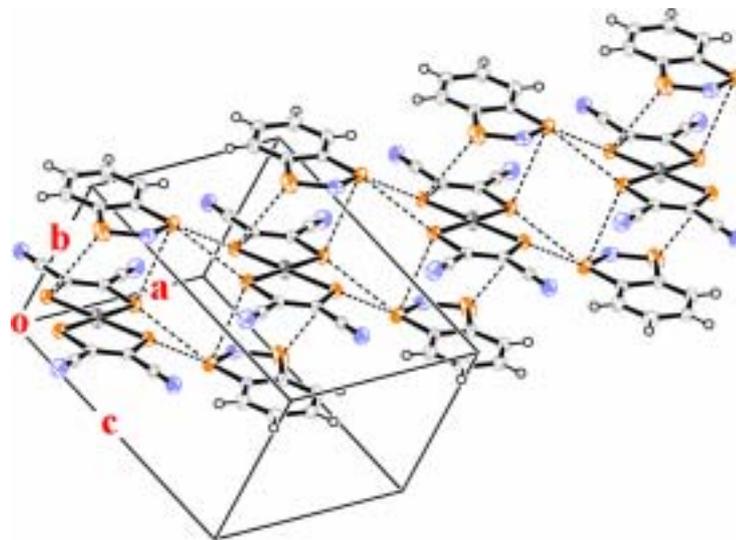


Fig.2. a 軸に沿って見た $(\text{BDTA})_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ の結晶構造

磁化率の温度依存性を測定した (Fig.3)。220-300K では降温に従い磁化率値が上昇する Curie-Weiss 則的な挙動を示した。しかし、200K 付近において値のわずかな減少が観測された。それ以下の温度領域では降温に従い値は上昇し、4K において極大値が観測された。それ以下の温度領域においては降温に従い値は減少した。200K 付近の異常に関しては構造相転移など、何らかの転移が起きている可能性があり、現在詳細を研究中である。

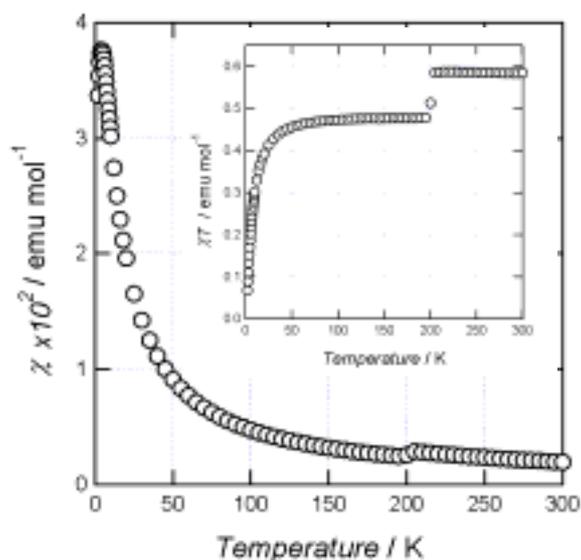


Fig.3. $(\text{BDTA})_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ の χ - T プロット

Inset は χT - T プロット

$(\text{BDTA})_2[\text{Fe}(\text{mnt})_2]\text{Cl}$ は $\text{BDTA}\cdot\text{Cl}$ と $(n\text{-Bu}_4\text{N})\cdot[\text{Fe}(\text{mnt})_2]$ を $\text{MeCN}\text{-EtOH}$ 混合溶媒中で反応させて合成した。ろ液を冷却することで黒色板状結晶が得られた。この錯体においても BDTA はカチオンで存在していた。結晶構造解析を行なった。 $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]$ の Fe に Cl 原子が配位し、 $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]$ が折れ曲がり、Fe を中心にした square-pyramidal 構造をとっていた。2つの BDTA 分子は突き出た Cl 原子を両側から挟むように配置しており、 $\text{S}\cdots\text{S}$ 及び $\text{S}\cdots\text{N}$ コンタクトが $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]$ との間に観測された。

磁化率の温度依存性を測定した。2-400K で $C = 1.93 \text{ emu K mol}^{-1}$ ($S = 3/2$) の Curie-Weiss 則に従った。このとき、スピンは Fe に由来するものであり、中間スピン状態となっていることがわかった。

当日は 表.1 の他の錯体についても議論する予定である。