

## 2,2'-ビピリジン誘導体と TTF 骨格を含むジチオレン配位子が結合した非対称平面 4 配位型パラジウム(II)錯体の合成とラジカルカチオン塩の結晶構造

(兵庫県立大理<sup>1</sup>・兵庫県立大院理<sup>2</sup>) ○望月 理美<sup>1</sup>・山田 順一<sup>2</sup>・久保 和也<sup>2</sup>  
 Synthesis of Unsymmetrical Square-Planar Palladium(II) Complexes Coordinated by 2,2'-Bipyridine Derivatives and a Dithiolene Ligand with a TTF Skeleton and Crystal Structures of Their Radical Cation Salts (<sup>1</sup>*School of Science, University of Hyogo*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Satomi Mochizuki,<sup>1</sup> Jun-ichi Yamada,<sup>2</sup> Kazuya Kubo<sup>2</sup>

Unsymmetrical metal-dithiolene complexes serve as donor components of molecular conductors which show metallic or semiconducting behavior [1]. In this study, we have synthesized new unsymmetrical palladium complexes coordinated by 2,2'-bipyridine derivatives and a C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub><sup>2-</sup> ligand (Scheme 1). Electrochemical crystallization of the complex (bpy)Pd(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>) gave radical cation crystals [(bpy)Pd(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)](anion) (**1**: anion = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, **2**: anion = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Salt **1** crystallizes in a triclinic crystal system with a space group of *P*-1 (Figure 1), in which the radical cations form 1D columns with a head-to-head arrangement along the *a* axis and are interacted through S...S contacts (3.511–3.580 Å) shorter than the sum of van der Waals radii of the sulfur atoms (< 3.7 Å). The adjacent columns also interact with each other through short S...S contacts (3.371–3.606 Å) along the *b* axis. The BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anions are positioned at crystalline spaces between the columns. Crystal **2** was found to be isostructural to **1**.

**Keywords** : Molecular conductor; Unsymmetrical complex; Palladium(II) complex; Dithiolene ligand; Crystal structure

【序】非対称型ジチオレン金属錯体は分子性導体のドナー成分として用いられており、そのラジカルカチオン結晶は金属的挙動や半導体的挙動を示す[1]。本研究では、種々の 2,2'-ビピリジン誘導体と C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub><sup>2-</sup>配位子からなる新しい非対称型パラジウム錯体を合成した(Scheme 1)。得られた(bpy)Pd(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)錯体の電解結晶成長により、ラジカルカチオン結晶[(bpy)Pd(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>8</sub>)](anion) (**1**: anion = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, **2**: anion = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)の作製に成功したので、それらの結晶構造について報告する。

【結果】図 1 に 93 K における結晶 **1** の *a* 軸方向から見た結晶構造を示す。晶系は triclinic、空間群は *P*-1 であった。ラジカルカチオン分子は、*a* 軸方向に head-to-head で配列した一次元的なカラムを形成していた。カラム内には S 原子の van der Waals 半径の和(3.7 Å)よりも短い S...S コンタクト(3.511~3.580 Å)を介した分子間相互作用が見られた。隣接したカラム間にも *b* 軸方向に S...S コンタクト(3.371~3.606 Å)を介した分子間相互作用が見られ、層状構造が形成されていた。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンはカラム間の空隙を埋める位置に存在した。結晶 **2** も類似の構造を形成していた。

[1] K. Kubo *et al.*, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, 27, 35.

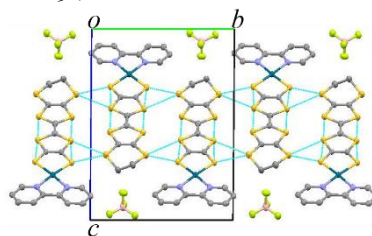
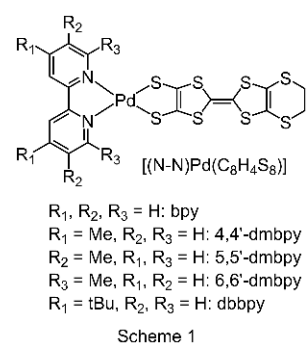


図 1. 結晶 **1** の 93 K における *a* 軸方向から見た結晶構造(点線は S...S コンタクト)。