

銅(II)ジチオレン錯体が持つ不対電子の電気・磁気挙動

(愛媛大・院理工) ○野間博貴, 小原敬士, 山本 貴, 内藤俊雄

Electrical and Magnetic Behavior of Unpaired Electrons of Copper(II) Dithiolene Complexes

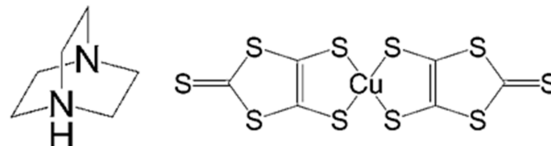
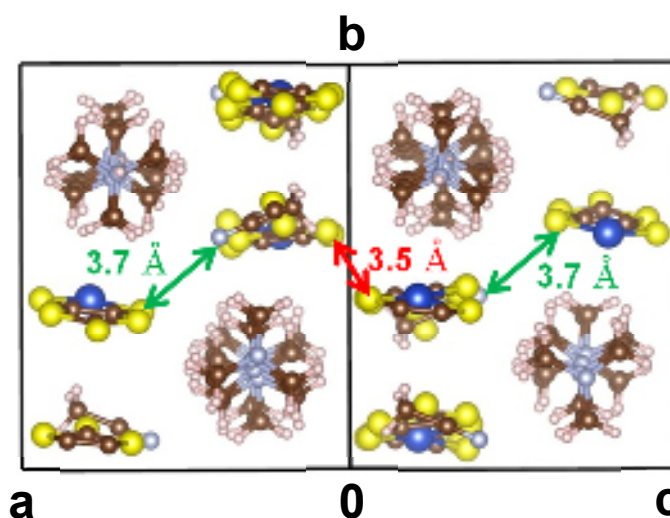
(Ehime Univ.) ○Hiroki Noma, Keishi Ohara, Takashi Yamamoto, Toshio Naito

【序論】

$[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ ($\text{dmit} = \text{C}_3\text{S}_3^{2-}$) (Fig. 1)は Cu(II)が平面四配位を取りながらも、局在スピンをもちうる点で、特異的な分子である。これまでに $[\text{TBA}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$ ($\text{TBA}^+ = n - (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$)の不対電子は錯体分子内で 91-100% 非局在化していることが分かった^[1]。TBA⁺が嵩高いために結晶中で $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 同士の距離が大きく、 $[\text{TBA}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$ は絶縁体であるが、より小さなカウンターカチオンを組み合わせれば、遷移金属のような磁性・伝導性を示す可能性もある。そこで、今回はより小さなカウンターカチオンであるプロトン化した DABCO (diazabicyclo[2.2.2]octane) (Fig. 1)を用いた結晶を作製し、単結晶 X線構造解析、強結合近似バンド計算、伝導度測定を行った。

【結果と議論】

得られた結晶は $[\text{DABCO-H}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{S}_{10}\text{Cu}$)であり、過去に報告はない。結晶構造 (Monoclinic, Space Group $P2_1/n$ (#14), $Z=4$, $a = 12.0835(3) \text{ \AA}$, $b = 13.1842(3) \text{ \AA}$, $c = 18.6874(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.9874(7)^\circ$) を Fig. 2 に示す。結晶学的に独立な分子は DABCO-H⁺ 2 分子、 $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 1 分子、 CH_3CN 1 分子である。TBA⁺に代わり DABCO-H⁺を用いることで、 $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 分子同士の硫黄原子間の最近接距離を $3.499(1) \text{ \AA}$ と、 $[\text{TBA}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$ の $6.138(1) \text{ \AA}$ に

Fig. 1 DABCO-H⁺ (左)と $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ (右)Fig. 2 $[\text{DABCO-H}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造 (C: 茶色、H: 桃色、N: 灰色、S: 黄色、Cu: 青色)

比べて縮めることができた。前者の距離は硫黄のファンデルワールス半径の和 3.60 \AA よりも小さい。さらに、 3.6 \AA 程度の S-S 接触が $[10-1]$ 方向に一次的に繋がっているため、 $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ は結晶中で伝導パスを形成している可能性がある。伝導度は $\sim 2.6 \times 10^5 \text{ \Omega cm}$ (298 K)、活性化エネルギー E_a は $\sim 0.17 \pm 0.01 \text{ eV}$ で半導体的挙動であった (Fig. 3)。

強結合近似バンド計算を行った結果、 $[\text{DABCO-H}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ はフェルミ面を持たず、絶縁体であると考えられる。バンドギャップは $\sim 0.03 \text{ eV}$ であり、Fig. 3 の結果から求めた値よりも有意に小さいため、電子相関の強い系であると考えられる。

結晶中で DABCO-H^+ は水素結合により一次的に繋がっている (Fig. 4)。そのため、結晶中の DABCO-H^+ のプロトンの位置は固定されている可能性が高い。

一方、 $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ は平面から歪んだ構造をとっている (Fig. 5)。 $[\text{TBA}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$ では $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ は平面構造^[1] であるため、カウンターカチオンによって分子構造が変わったと考えられる。平面性の変化は分子内の不対電子の密度分布に影響を及ぼすため、 $[\text{TBA}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$ では錯体分子内で 91-100 % 非局在化していた不対電子が $[\text{DABCO-H}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ では Cu^{2+} 上により局在化していると考えられる。これは予備的な ESR 測定の結果と矛盾しない。

【結論】

強結合近似バンド計算の結果と電気抵抗の温度変化から求めたバンドギャップには有意な差があるため、 $[\text{DABCO-H}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ は電子相関が強い物質であると考えられる。更に結晶中で $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ は歪んだ平面構造をとっている。以上の結果は不対電子が Cu^{2+} 上に局在化していることを示唆する。その一方で結晶中では $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ が一次的な伝導パスを形成しており、電気抵抗が高いながらも半導体的挙動を示した。従って、分子内にはある程度非局在化した不対電子も存在すると考えられる。冒頭で述べたように $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ 上の不対電子は周囲の環境に敏感に応答して局在性が変わるという特徴が、両物質の違いとして顕著に現われたものと考えられる。分子内の不対電子の密度分布については、今後更に検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] H. Noma *et al.*, *Chem. Lett.*, Vol.43, No.8, p.1230-1232 (2014).
 [2] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, 441-451 (1964).

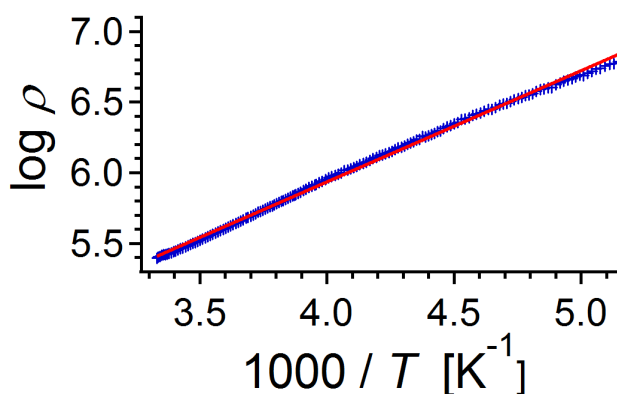


Fig. 3 $[\text{DABCO}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ の電気抵抗 ρ の温度依存性
赤：近似直線 青：実測値

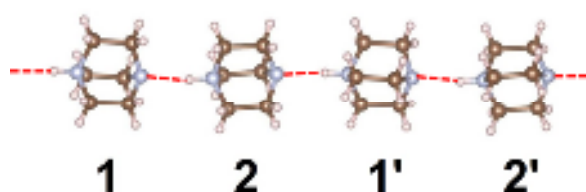


Fig. 4 結晶中の DABCO-H^+ の配列
非結合 N-H 間距離
1-2 間 $1.907(2) \text{ \AA}$
2-1' 間 $1.889(2) \text{ \AA}$

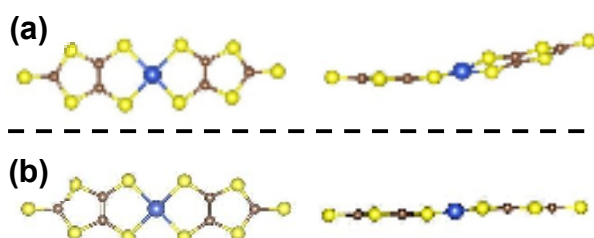


Fig. 5 $[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$ の分子構造
(a) $[\text{DABCO-H}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]\text{CH}_3\text{CN}$
(b) $[\text{TBA}]_2[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$