1Pa128 TSF 骨格を有する中性遷移金属錯体[Ni(tsfdt)₂]の 合成、構造、物性

(東大院理^{1,†}・広大院工²・分子研³・JST CREST⁴)

佐々匡昭^{1,†}・藤原絵美子^{1,†}・小林昭子^{1,†}・瀧宮和男²・大坪徹夫²・藤原秀紀^{3,4}・小林速男^{3,4}

【序】従来単一成分からなる分子性結晶は絶縁体と考えられてきた。しかしながら我々のグループはテトラチア フルバレン(TTF)骨格をもつ中性遷移金属錯体[Ni(tmdt)₂] [tmdt = trimethylenetetrathiafulvalenedithiolate]が、極低 温まで安定な三次元単一成分分子金属であることを報告した。この中性錯体では、HOMO と LUMO のエネルギ ー差が非常に小さく、結晶状態で横方向の相互作用が大きくなっており、HOMO と LUMO バンドが交差しバン ド内にキャリアが発生したため金属性を示したと考えられる。今回、より高い伝導性を示す分子性結晶を構築し、 単一成分分子金属の構造および物性を明らかにするため、結晶中で分子間相互作用が大きくなると予想されるセ レン原子を導入した配位子を用いた金属錯体("Bu₄N)[Ni(tsfdt)₂] [tsfdt = tetraselenafulvalenedithiolate] および [Ni(tsfdt)₂]の合成を行った。("Bu₄N)[Ni(tsfdt)₂]の結晶構造を X 線結晶構造解析により決定した。[Ni(tsfdt)₂]につい ては加圧形成試料の電気伝導度の温度依存性、粉末試料の静磁化率の温度依存性を測定したので報告する。

【合成】配位子 1 は既報*¹に基づいて合成した。金属錯体の合成は全て、シュレンク法によりアルゴン雰囲気下 で行われた (Scheme 1)。(Me₄N)₂[Ni(tsfdt)₂] 2 は 1 を MeOH-THF 中 25 wt% Me₄NOH / MeOH で処理した後、-78°C 下、NiCl₂•6H₂O の MeOH 溶液を加え室温に戻すことで、茶色粉末として得られた。

"Bu₄N•PF₆ を支持電解質としてを含む MeCN 中、2 を定電圧電解法(0.8V, 7days)により電解酸化したところ、黒 色板状晶の ("Bu₄N)[Ni(tsfdt)₂] 3 が得られた。

また、"Bu₄N•PF₆を支持電解質としてを含む DMF 中、2 を定電圧電解法(0.8V, 7days)により電解酸化したところ、 黒色粉末が得られた。元素分析の結果(カッコ内は C₁₂H₄Ni₁S₄Se₈とした時の理論値)はC: 14.91 % (15.12 %) H: 0.42 % (1.05 %) N: 0 % (0 %)であり、EPMA の結果は Ni : S : Se = 1 : 3.66 : 6.84 であった。よって、この黒色粉末は中性 錯体[Ni(tsfdt)₂] 4 と考えられる。



Scheme 1.

^{*1} Takimiya, K.; Kataoka, Y.; Niihara, N.; Aso, Y.; Otsubo, T. J. Org. Chem. , 2003, 68, 5217-5224



図1. ("Bu₄N)[Ni(tsfdt)₂]3の結晶構造

【3 の結晶構造】黒色板状晶の ("Bu₄N)[Ni(tsfdt)₂] 3 の構造を決定した(図1)。結晶サイズが 0.05 x 0.03 x 0.01 mm³ と非常に小さく、高輝度 X 線発生装置と X 線集光ミラー(Confocal mirror)を組み合わせた CCD 型単結晶 X 線回 折装置 AFC-8 MERCURY (Rigaku)を用いて測定した。 3 の結晶学データ: orthorhombic, *Pna2*₁, *a* = 19.689 (6), *b* = 12.116 (4), *c* = 56.69 (2) Å, *V* = 13524.3 (71) Å³, *Z* = 8, *R* = 0.137, *R*_w = 0.157. ユニットセル中には結晶学的に独立な 錯体[Ni(tsfdt)₂] が 3 つ(図 1.中の ABC)と "Bu₄N カチオンが 3 つ存在していた。錯体 ABC はそれぞれ "Bu₄N カチオ ンを挟んで、サンドイッチ状に *a* 軸方向に積み重なっていた。 錯体 A と錯体 B は同一方向に積み重なっているが、 錯体 C はこれらと V 字をとるような配列になっていた。"Bu₄N カチオンを挟んだ構造のため、短いカルコゲン-カルコゲン接触は存在しなかった。



図 2. [Ni(tsfdt)₂] 4 の電気伝導度の温度依存性

【4 の電気伝導度】中性錯体 4 の加圧形成試料の電気抵抗の温度依存性を、4 端子法により室温から 4.2 K まで測定した。図 2 に示すようにこの錯体の電気抵抗は 40 K 付近までなだらかに増加し、40 K 以下の温度では、大きな電気抵抗の上昇がみられた。またこのサンプルの室温電気伝導度は 9.0 S cm⁻¹ であり加圧形成試料にも関わらず比較的大きな値を示した。室温から 40K までの活性化エネルギーは 9.5 meV であり、非常に小さな値を示した。

【4 の静磁化率】中性錯体 4 の粉末試料の静磁化率の温度依存性を SQUID 用い、2.0 T で室温から 2K まで測定 した(図 3)。パスカルの反磁性成分を-3.2 x10⁴ emu•mol⁻¹ として補正を行った。室温での静磁化率は 3.8 x 10⁻⁴ emu•mol⁻¹であり、室温から 40 K 付近までは磁化率の温度依存性に大きな変化はみられなかったが、低温部で磁 化率の増加が観測できた。この結果から、この錯体は金属的である可能性が高いと考えられる。

【まとめ】TSF 骨格を有する遷移金属錯体の合成を行った。("BuN₄)[Ni(tsfdt)₂] 3 の単結晶を用い X 線結晶構造解 析によりその構造を決定した。 中性錯体[Ni(tsfdt)₂] 4 の加圧形成試料の電気伝導度の温度依存性、粉末試料の静 磁化率の温度依存性を測定した。この錯体は[Ni(dt)₂](dt = tetrathiafulvalenedithiolate)と同様に活性化エネルギーが 小さく、金属的である可能性が高いと考えられた。

^{*}における研究は 21 世紀 COE プログラム「フロンティア基礎化学」研究拠点形成事業の下に行われた。

図 3. [Ni(tsfdt)₂] 4 の静磁化率の温度依存性