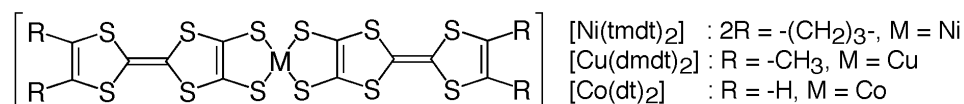


単一成分分子から成る TTF 型ジチオラトコバルト錯体の合成、構造と物性

(東大院理¹・名大院工²・分子研³・科技団 CREST⁴) ○藤原絵美子^{1,*}・小林昭子^{1,*}・藤城雄一²・西堀英治²・高田昌樹²・坂田誠²・藤原秀紀^{3,4}・小林速男^{3,4}

【序】通常、単一成分から成る分子性結晶は、構成分子の分子軌道が分子間で重なることによって出来るバンドが電子によって完全に満たされているか、完全に空であるかのいずれかである。従って、このような分子性結晶は、構成原子が結晶を形成する際に自発的に金属バンドの形成と自由電子の発生をもたらす金属結晶とは対照的で、絶縁体の典型であると考えられていた。近年、極低温まで金属状態が安定な単一成分 TTF 型ジチオラト金属錯体 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が開発され、de Haas-van Alphen 効果の観測により Fermi 面を持つ金属であることが証明された。また、中心金属に磁性金属を導入した $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$ では 80% の Cu^{2+} の $1/2$ spin が局在しながら高い伝導性を示す常磁性体であることが判る等、単一成分分子から成る金属錯体において興味深い物性が見出されている。今回、我々は、TTF 型ジチオラト金属錯体に基づく新規な単一成分分子伝導体の開発を目指し、中心金属にコバルト原子を導入した TTF 型ジチオラト金属錯体 $[\text{Co}(\text{dt})_2]_2$ を合成し、その構造と物性を調べた。



【実験および考察】前駆体であるコバルト錯体 $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{dt})_2]$ は、シアノエチルチオ基が置換した TTF を THF 中で 25 wt% $\text{Me}_4\text{N}\cdot\text{OH}/\text{MeOH}$ 溶液を用いて加水分解した後、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 溶液と反応させることにより、紫色を帯びた灰色粉末として得られた。さらに、この錯体を $n\text{Bu}_4\text{N}\cdot\text{ClO}_4$ を含む PhCN 溶液中で定電流電解法 (0.5 A) を用いて電解酸化することにより、 $[\text{Co}(\text{dt})_2]_2$ の微小な黒色針状結晶が得られた。SPring-8 の放射光ビームライン BL02B2 を用いて X 線粉末回折実験を行い、GA (genetic algorithm) と Rietveld 解析により得られた錯体の構造を決定した。Crystal data for $[\text{Co}(\text{dt})_2]_2$: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.7185(3)$, $b = 10.9513(2)$, $c = 7.7336(1)$ Å, $\beta = 79.737(2)^\circ$, $\gamma = 96.474(2)^\circ$, $\alpha = 113.973(2)^\circ$, $V = 891.45(7)$ Å³, $Z = 1$, $R_{\text{wp}} = 0.053$, $R_i = 0.082$. この錯体は二個の $\text{Co}(\text{dt})_2$ ユニットが 3.12 Å の面間距離で分子長軸および短軸方向にそれぞれ 1.30 Å 及び 1.65 Å ずつスライドして face-to-face で重なり、各々のユニットのコバルトと硫黄原子間でユニット間配位結合 ($\text{Co}-\text{S} = 2.425$ Å) を持つ特徴的な構造を示す (Fig. 1)。分子内の二個の $\text{Co}(\text{dt})_2$ 部位はいす形に大きく折れ曲がり、 $\text{Co1}-\text{S1}-\text{S2}$ 面と $\text{Co1}-\text{S7}-\text{S8}$ 面との二面角は 12.1° であった。

Co(dt)₂ ユニット間には幾つかの短い S···S 距離 (< 3.7 Å) が見られた。結晶中では、各々の[Co(dt)₂]₂ 分子が 3.47 Å の面間距離で分子長軸および短軸方向にそれぞれ 0.92 そして 1.73 Å ずつスライドしながら face-to-face で [0 0 1] 方向に積層した構造を持つ (Fig. 2a)。積層方向には短い分子間 S···S 距離が一種類だけ見られた。さらに、[Co(dt)₂]₂ 分子は [1 0 0]、[1 1 0]、[2 1 0] 方向に位置する六個の分子によって分子短軸と長軸方向を囲まれ、[1 0 0]、[1 1 0] 方向に隣接する分子との間には数多くの短い S···S 距離が確認された (Fig. 2b)。拡張 Hückel 法を用いて重なり積分を計算した。その結果、短い S···S 距離が数多く存在する [1 0 0]、[1 1 0] 方向の分子との間で大きな重なり積分値が与えられ、この錯体はスタック方向よりもむしろ分子横方向に相互作用が強いことが判った。四端子法を用いて [Co(dt)₂]₂ の加圧成形試料の電気抵抗を室温から 0.55 K までの温度領域で調べた (Fig. 3)。加圧成形試料の測定であるにも拘わらず、[Co(dt)₂]₂ は 19 S·cm⁻¹ と比較的大きな室温伝導度を示した。抵抗の温度依存性は冷却に伴って室温から緩やかに上昇するが、この錯体は低温部においても高伝導性 [$\rho(0.55 \text{ K})/\rho_{\text{rt}} \approx 1/10$] を示していることから、この錯体は本質的には低温部まで金属である可能性が示唆される。5 kOe の磁場下、[Co(dt)₂]₂ の多結晶試料の静磁化率を 1.9–300 K の温度領域で調べた。[Co(dt)₂]₂ の室温静磁化率は $3.5 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。静磁化率の温度依

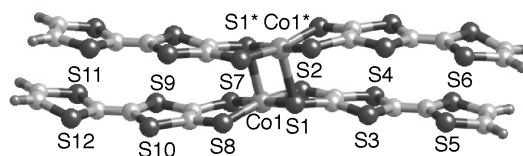


Fig. 1 Molecular structure of [Co(dt)₂]₂.

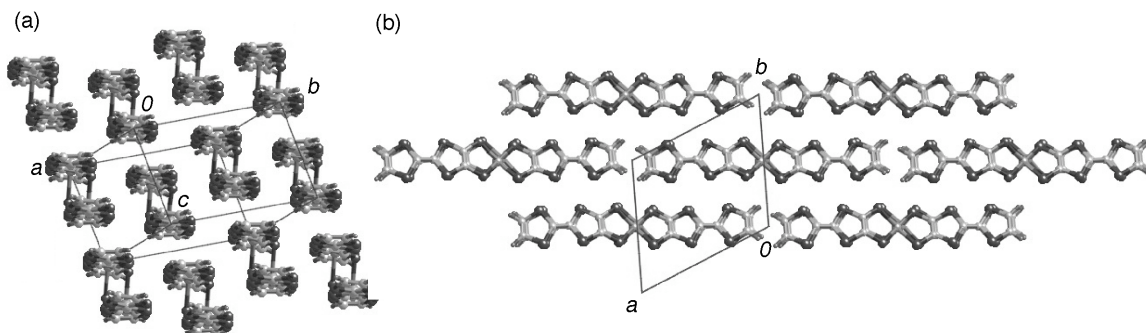


Fig. 2 Crystal structure of [Co(dt)₂]₂ (a) viewed along molecular long axis and (b) projected onto the *ab*-plane.

存性は低温部において僅かに上昇するが、50–300 K の温度領域においてほぼ一定の値を示した。ユニット間配位結合が存在した特徴的な分子構造を持つため、この錯体の磁性に対するコバルトスピンの寄与は殆ど無いか、もしくは非常に小さいことが推測される。

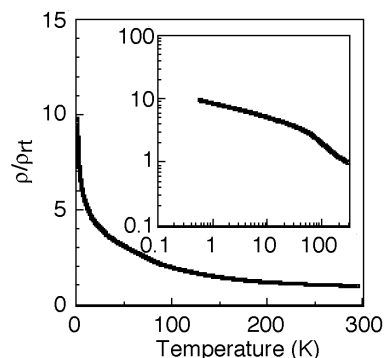


Fig. 3 Resistivity of compressed pellet sample of [Co(dt)₂]₂.