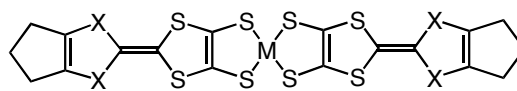


4A09 セレン原子を有する伝導性単一成分金属錯体の合成、構造と物性

(東大院理¹・名大院工²・JASRI³・分子研⁴・JST, CREST⁵)

○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³, 坂田 誠², 崔 亨波^{4,5}, 高橋一志^{4,5}, 小林速男^{4,5}

【序】通常、単一種の分子だけから構成された分子性結晶は、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空であるかのいずれかであり、絶縁体の典型であると考えられていた。しかし、

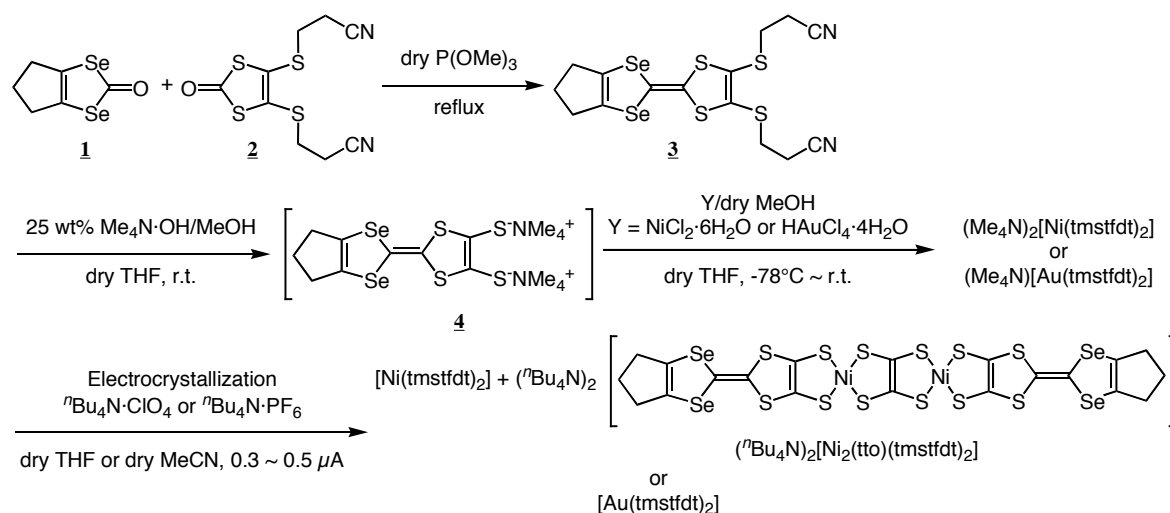


[Ni(tmtdt)₂]: M = Ni, X = S
 [Au(tmtdt)₂]: M = Au, X = S
 [Ni(tmstfdt)₂]: M = Ni, X = Se
 [Au(tmstfdt)₂]: M = Au, X = Se

近年、単一成分 TTF (tetrathiafulvalene) 型ジチオラト金属錯体 [Ni(tmtdt)₂] (tmtdt = trimethyleneTTFdithiolate) が開発され、その三次元的な結晶および電子構造により低温まで金属性を保持することが明らかになった。この発見は、小さな HOMO-LUMO エネルギーギャップと強い分子間相互作用の実現が単一成分分子金属を構築するために重要であるという分子設計条件を与えた。一方、[Ni(tmtdt)₂]と同型の結晶構造を持つ[Au(tmtdt)₂]では、82 K という高い温度において SDW 反強磁性相転移が確認され、転移温度以下でも Fermi 面が存在していることが判る等、この種の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、[M(tmtdt)₂] (M = Ni, Au)の硫黄原子を部分的にセレン原子で置換した[M(tmstfdt)₂] (M = Ni, Au; tmstfdt = trimethylenediselenadithiafulvalenedithiolate)を新たに作成したので、それらの構造と物性について検討する。

【実験および考察】[M(tmstfdt)₂] (M = Ni, Au)はスキーム1に従って合成した。まず、ケトン体**1**と**2**を原料とし、P(OMe)₃を用いたクロスカップリング反応により、12 %の収率で保護基が置換したSTF (diselenadithiafulvalene) 誘導体**3**を合成した。(Me₄N)_n[M(tmstfdt)₂] (M = Ni, n = 2; M = Au, n = 1)は、THF中、25 wt% Me₄N-OH/MeOH溶液を用いて**3**を脱保護した

スキーム 1 [M(tmstfdt)₂] (M = Ni, Au) の合成



後、生成した Me_4N^+ 塩4を $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ または $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 溶液で処理することにより、それぞれ 薄赤茶色粉末と茶色粉末として得られた。さらに、支持電解質(${}^n\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ または ${}^n\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$)を含むTHFまたはMeCN溶液中、これらの錯体を定電流電解法(0.3 ~ 0.5 $\square\text{A}$)により電解酸化することで、ニッケル錯体については茶色板状結晶と黒色微結晶が、金錯体では黒色微結晶が得られた。ニッケル錯体の板状結晶について構造解析を行った。Crystal Data for $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}_2(\text{tto})(\text{tmstfdt})_2]$: Triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.883(11)$, $b = 9.873(12)$, $c = 20.90(3)$ Å, $\beta = 82.02(4)$, $\alpha = 83.43(4)$, $\gamma = 68.63(3)^\circ$, $V = 1686.1(38)$ Å³, $Z = 1$, $R = 0.069$, $R_w = 0.075$. この錯体では、一つの ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ カチオンと $[\text{Ni}_2(\text{tto})(\text{tmstfdt})_2]^{2-}$ アニオン半分が結晶学的に独立である。結晶中では高高度な ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ カチオンと $[\text{Ni}_2(\text{tto})(\text{tmstfdt})_2]^{2-}$ アニオンが交互に配列しているため、アニオン分子間に短いカルコゲン接触はみられなかった。一方、 $[\text{M}(\text{tmstfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)の黒色微結晶については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った。得られた $[\text{M}(\text{tmstfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)のX線粉末回折パターンは、硫黄類縁体 $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)と類似しており、これらの錯体の結晶構造はいずれも同型であることが判った。そこで、MEM/Rietveld法を採用して $[\text{M}(\text{tmstfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)の構造決定を行った(図1)。Crystal Data for $[\text{Ni}(\text{tmstfdt})_2]$: Triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.5299(1)$, $b = 7.5228(2)$, $c = 12.1648(2)$ Å, $\beta = 90.789(2)$, $\alpha = 96.847(2)$, $\gamma = 103.795(3)^\circ$, $V = 575.64(4)$ Å³, $Z = 1$, $R_{wp} = 0.088$, $R_I = 0.114$. Crystal Data for $[\text{Au}(\text{tmstfdt})_2]$: Triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.5220(7)$, $b = 7.5032(3)$, $c = 12.303(2)$ Å, $\beta = 90.26(1)$, $\alpha = 96.85(2)$, $\gamma = 103.43(2)^\circ$, $V = 581.1(2)$ Å³, $Z = 1$, $R_{wp} = 0.017$, $R_I = 0.067$. $[\text{M}(\text{tmstfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)は単位格子中に一分子のみが存在した非常に単純な結晶構造を持つ。金属原子は各格子点に位置し、分子半分の結晶学的に独立である。両者の錯体の分子構造は分子全体を通してほぼ平面で、M-Sの平均結合距離 ($\text{M} = \text{Ni}$, 2.166 Å; $\text{M} = \text{Au}$, 2.277 Å)を比較すると原子半径の小さなニッケル原子を中心金属に持つ $[\text{Ni}(\text{tmstfdt})_2]$ で短くなっていることが判った。また、図1bに示すように各分子は分子半分を重ねて $[010]$ 方向に向かってジグザク様式で配列しているが、分子間間距離は $(0,0,0)$ と $(1,1,1)$ 上の分子間で3.83 ($\text{M} = \text{Ni}$)または3.65 ($\text{M} = \text{Au}$) Å、そして $(0,0,0)$ と $(1,0,1)$ の分子同士では3.42 ($\text{M} = \text{Ni}$)または3.65 ($\text{M} = \text{Au}$) Åとなっている。さらに、 $[\text{M}(\text{tmstfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)では、硫黄類縁体 $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)と同様に、 $[100]$ 方向や、 $[001]$ そして $[011]$ 方向に短いカルコゲン接触が多数みられ、結晶中には三次元的なカルコゲン接触網が発達していることが判った。当日は、 $[\text{M}(\text{tmstfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$)の結晶および電子構造に加えて、電気的および磁氣的性質についても議論する予定である。

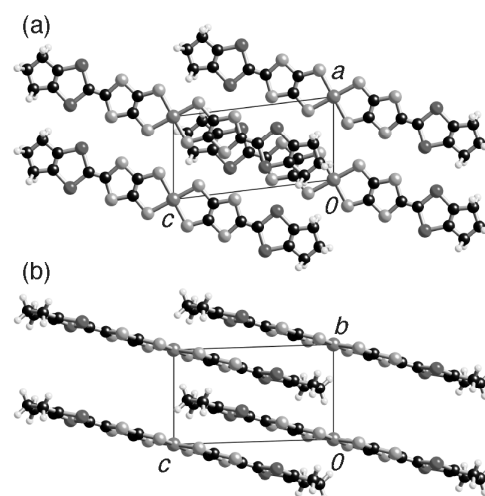


図1 $[\text{Au}(\text{tmstfdt})_2]$ の結晶構造

* 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もとに研究を行った。