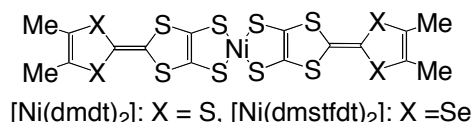


## 2E01

### セレン原子を導入した TTF 型ジチオラトニッケルモノアニオン錯体の特異な相転移

(東大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>・科技団 CREST<sup>3</sup>) ○藤原絵美子<sup>1</sup>、山本貴美子<sup>1</sup>、周 彪<sup>1</sup>、島村み奈<sup>1</sup>、小林昭子<sup>1</sup>、岡野芳則<sup>2</sup>、高橋一志<sup>2,3</sup>、小林速男<sup>2,3</sup>

[序] 錯体の分子設計において、重カルコゲン原子を用いる事は、結晶中で分子間の相互作用が強化され、バンド幅が広がる可能性があり、良い伝導性物質の構築が期待できる。さらには積層方向だけでなく、横方向の相互作用も強化される。我々は TTF 型ジチオラト金属錯体に基づく新規伝導体の開発を目指し、単一成分金属[Ni(dmdt)<sub>2</sub>]



に対して Se 原子を導入した[Ni(dmstfdt)<sub>2</sub>]の開発を試みた。目的の錯体を作製する過程で、組成比が 1:1 の比較的良好伝導性のテトラブチルアンモニウム塩が得られたので、構造と物性を調べた。

[実験および考察] 前駆体となる(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ni(dmstfdt)<sub>2</sub>]は、シアノエチルチオ基が置換した STF 誘導体を THF 中 25wt% Me<sub>4</sub>NOH-MeOH 溶液を用いて脱保護後、-78°C 下で NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-MeOH 溶液を加え室温まで昇温することで、空气中不安定な赤茶色粉末として得られた。(<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmstfdt)<sub>2</sub>]は、この錯体を <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N·PF<sub>6</sub> を含む MeCN 溶液中定電流電解法(0.2 μA)で酸化することで、微小な茶褐色板状結晶として得られた。この結晶について室温で構造解析を行った。(Fig.1) Crystal data: C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>1</sub>S<sub>8</sub>Se<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>, *Triclinic*, *P* $\bar{1}$ , *a* = 19.541(9), *b* = 8.661(3), *c* = 26.660(11) Å,  $\alpha$  = 90.715(7),  $\beta$  = 110.509(9),  $\gamma$  = 92.601(7)°, *V* = 4219.9(31) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.061, *Rw* = 0.070. この結晶は結晶学的に独立な二つの[Ni(dmstfdt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (A, B)と二つの <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (C, D)から成り、アニオン(A, B)はジセレノール環および中心金属部分で若干歪んだ非平面的な分子構造を有する。錯体分子(A, B)は分子面を 42.6(1)°の角度で傾けながら *a* 軸に沿って交互に配列し、この一次元配列が *c* 軸に沿って無限に連なることで *ac* 面内にアニオン層が形成されている。嵩高なカチオン(C, D)の層とアニオン層が *b* 軸に沿って交互に積層した構造であるため、アニオン層間に短い接触はないが、アニオン層内には S や Se 原子を介した多くの接触がみられ、二次元のカルコゲン接触網が発達している。

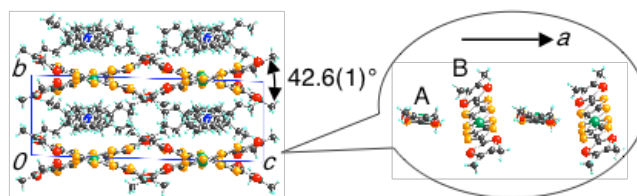


Fig. 1 (<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmstfdt)<sub>2</sub>]の室温の構造

単結晶試料を用いて四端子法で電気抵抗の温度依存性を調べた。(Fig. 2) この錯体は嵩高なカチオンを含むモノアニオン錯体であるが、比較的高い室温伝導度 ( $\sigma_{300K} = 0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) を示した。抵抗の温度依存性は 300-340 K の範囲では(半)金属的で、試料を冷却すると、絶縁化

が生ずる 147 K 付近まで非常に緩やかな抵抗増加( $E_a$  150-270K = 17 meV)を示した。多結晶試料の静磁化率(10 kOe, 2-300K)は、冷却に伴って増加し、絶縁化が生じた温度付近に小さな異常を示した後、30 K 付近を極大に低温部で減少する振る舞いがみられた。(Fig. 3) 150–300 K (半導体領域) そして 80-120 K (絶縁体領域) の静磁化率は、いずれも Curie-Weiss 則 ( $C_{150-300\text{ K}} = 0.331 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\theta_{150-300\text{ K}} = -27 \text{ K}$ ;  $C_{80-120\text{ K}} = 0.393 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\theta_{80-120\text{ K}} = -76 \text{ K}$ ) が適用でき、負の Weiss 温度からスピン間に反強磁性的な相互作用が働いていることが判った。また、ESR 測定により与えられた  $g$  値(= 2.027)と  $S = 1/2$  スピンから予想される Curie 定数は  $0.385 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  であり、半導体領域では約 85%の  $S = 1/2$  スピンが、絶縁体領域ではアニオン一分子あたり一個の  $S = 1/2$  スピンが局在していると推定される。

室温の構造を基に拡張 Hückel 法により計算した MO は、通常の TTF 型ジチオレン金属錯体と同様の HOMO, LUMO の対称性を持ち、HOMO-LUMO Gap はアニオン A で 0.203、アニオン B で 0.163 eV と小さな値を示した。バンド計算からは電子と空孔の三次元フェルミ面が与えられ、(半) 金属的な伝導挙動を支持する結果が得られた。

絶縁化の原因を探るために 90 K において構造解析を行った。その結果、結晶構造の対称性の変化がみられ、 $b$  軸(アニオンおよびカチオン層の積層方向)が二倍周期になっていることが判った。Crystal data:  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_1\text{S}_8\text{Se}_4\text{Ni}_1$ , *Monoclinic*,  $P2_1/a$ ,  $a = 19.879(11)$ ,  $b = 17.167(8)$ ,  $c = 25.55(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.315(3)^\circ$ ,  $V = 8065.5(74) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R = 0.100$ ,  $R_w = 0.131$ . 90 K では、結晶学的に独立な二種類のアニオン(A', B')の分子構造は、アニオン B'については室温の場合と同様に歪んでいるが、アニオン A'については比較的高い平面性を示した。90 K では各々の一次元配列は種類のアニオンのみから成り、アニオン層は二種類の一次元配列により構成されている。MO は大きさが乱れているものの室温の場合と同様の対称性を持ち、HOMO-LUMO Gap は平面性のアニオン A' では 0.401 eV と大きく、非平面性のアニオン B'では 0.125 eV と小さい。バンド計算を行ったところ、この錯体は低温部において構造相転移を伴ってバンド絶縁体となることが示唆された。

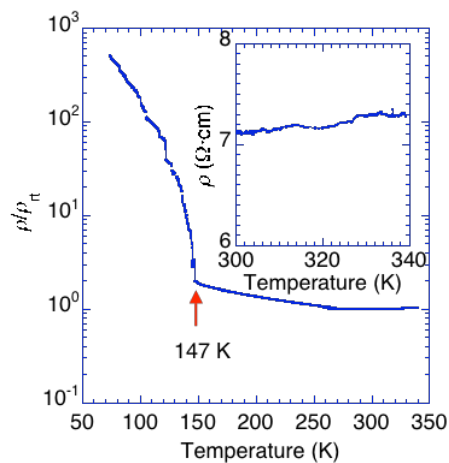


Fig. 2 ( ${}^n\text{Bu}_4\text{N}$ )[Ni(dmstfdt) $_2$ ]の電気抵抗

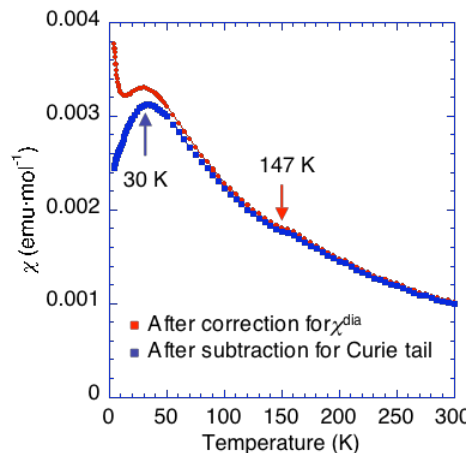


Fig. 3 ( ${}^n\text{Bu}_4\text{N}$ )[Ni(dmstfdt) $_2$ ]の静磁化率