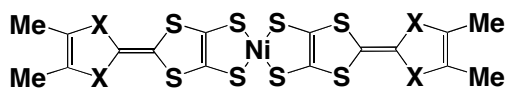


セレン原子を導入した TTF 型ジチオラトニッケル錯体の 合成、構造と物性

(大阪電通大工¹・東大院理²・日大文理³・分子研⁴・JST CREST⁵)

○藤原絵美子^{1,2}・伊藤太一²・周 彪^{2,3}・小林昭子^{2,3}・岡野芳則⁴・小林速男^{4,5}

[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、良伝導性物質の構築が期待できる。



[Ni(dmdt)₂]: X=S
[Ni(dm_sdstfdt)₂]: X=Se

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、単一成分分子金属[Ni(dmdt)₂]に対して Se 原子を導入した [Ni(dm_sdstfdt)₂] の合成を試みた。昨年の分子構造総合討論会では、その過程で得られた (nBu₄N)[Ni(dm_sdstfdt)₂]が、モノアニオン錯体であるにも拘わらず室温付近で金属的伝導挙動を示す事、低温ではキャント磁性による傾角弱強磁性体になる事を報告した。拡張 π 共役系と Se 原子を有する、この種のモノアニオン錯体では、オンサイトクーロン斥力の減少と分子間相互作用の増大によって金属性の発現が期待される。今回、(nBu₄N)[Ni(dm_sdstfdt)₂] を小さなサイズのカチオンで置換した (Et₄N)[Ni(dm_sdstfdt)₂] を合成し、その構造と伝導性を調べた。また、中性錯体 [Ni(dm_sdstfdt)₂] の伝導性と磁性を調べた。

[実験および考察] 前駆体の (Me₄N)₂[Ni(dm_sdstfdt)₂] は、アルゴン雰囲気下、シアノエチルチオ基が置換した DSDTF 誘導体を 25 wt% Me₄NOH-MeOH 溶液を用いて脱保護後、-78°C 下で NiCl₂·6H₂O-MeOH 溶液を加え室温まで昇温することによって、空气中不安定な赤茶色粉末として得られた。この錯体を Et₄N·PF₆ を含む MeCN 溶液中、定電流電解法 (0.1 μA) を用いて 40°C で電解酸化することによって、微小な紫色板状結晶と黒色微結晶が得られた。板状結晶について構造解析を行った。Crystal data: C₁₂H₁₆N_{0.5}S₄Se₂Ni_{0.5}, P $\bar{1}$, a=7.930(1), b=8.940(2), c=12.460(2) Å, α=74.58(1), β=79.76(2), γ=84.52(2)°, V=836.9(3) Å³, Z=2, R= 0.047, R_w=0.057. 結晶中には結晶学的に独立な Et₄N⁺カチオン半分と [Ni₂(dm_sdstfdt)₂]⁻アニオン半分が存在し、得られた結晶は (Et₄N)[Ni(dm_sdstfdt)₂] のモノアニオン錯体であることが判った。(図 1) [Ni(dm_sdstfdt)₂]⁻アニオンは Ni 周りではほぼ平面となっているが、DSDTF 骨格の S 原子と Se 原子の部分で椅子型に折れ曲がった歪んだ分子構造をもつ。(図 1) 結晶中で、各 [Ni(dm_sdstfdt)₂]⁻アニオンは分子長軸方向に 12.98 Å の Slip distance でスライドしながら配列し、各アニオンが片方の配位子を重ねながら [10-1] 方向に沿って 2.95 Å の小さな面間距離で積み重なった結晶構造となっている。(図 2) また、この錯体は [010]

方向に沿ってアニオン層とカチオン層が積層した構造をもち、層間での分子間面間距離は 4.36 Å であった。この錯体は比較的小さなカチオンを含むモノアニオン錯体であるが、カルコゲン接触は分子横方向のみに一次的にみられた。(図 2) 拡張 Hückel 法を用いて重なり積分を計算した。その結果、カルコゲン接触がみられた方向よりもむしろ、(0,0,0)と(1,0,-1)上の分子間および(0,0,0)と(2,0,-1)上の分子間で大きな重なり積分値が与えられ、二次元的な分子間相互作用が示唆された。四端子法を用いて単結晶試料の電気抵抗を 4.2-400 K の温度領域で調べた。この錯体はモノアニオン錯体としては比較的高い室温伝導度 ($0.076 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) を示したが、 $n\text{Bu}_4\text{N}$ 錯体の室温伝導度 ($0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) と比較すると低い値となっている。また、抵抗の温度依存性は、活性化エネルギーが 16 meV の半導体的な挙動を示した。

一方、黒色微結晶は元素分析の結果(計算値 ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_8\text{Se}_4\text{Ni}_1$): C 23.01, H 1.45, N 0.00%, 実測値: C 23.19, H 1.70, N 0.00%) から中性錯体 $[\text{Ni}(\text{dmdsdtfdt})_2]$ であることが判った。四端子法を用いて加圧成形試料の電気抵抗を調べた。 $[\text{Ni}(\text{dmdsdtfdt})_2]$ は $165 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と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、活性化エネルギーは 10 meV と小さく、この錯体は低温部においても高伝導性 [$\sigma(4.2 \text{ K})/\sigma_{\text{rt}} \approx 1/2$] を示す。また、10 kOe の磁場下で測定した静磁化率 ($\chi_{300 \text{ K}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$) は Pauli 常磁性的な挙動であり、これらの結果から $[\text{Ni}(\text{dmdsdtfdt})_2]$ は本質的には金属であると考えられる。

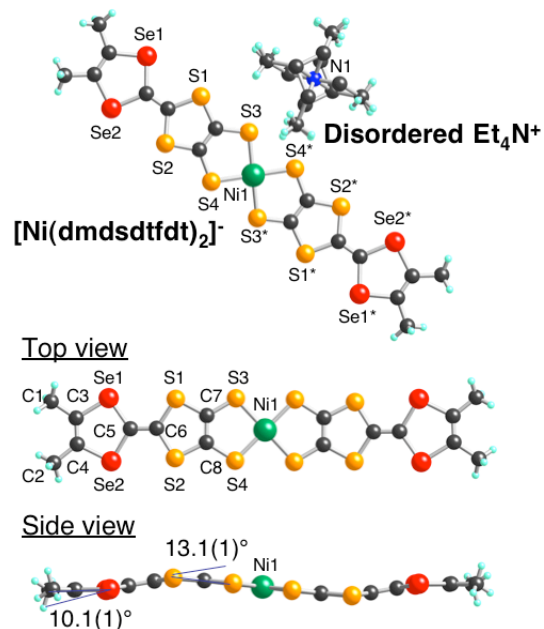


図 1 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmdsdtfdt})_2]$ の分子構造。

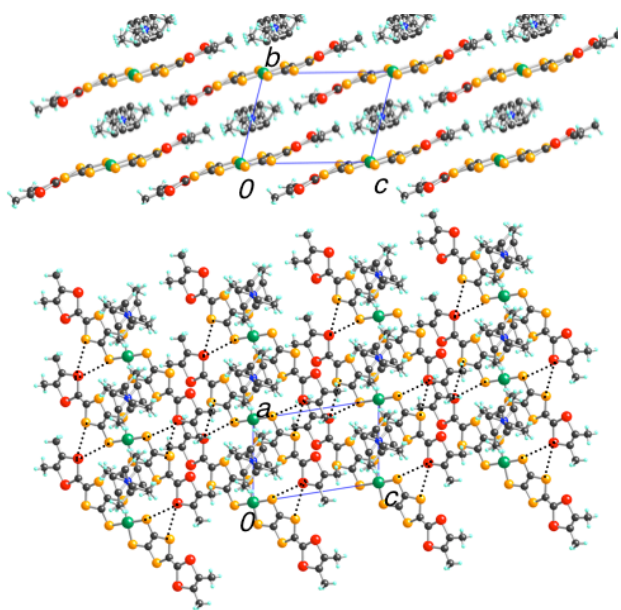


図 2 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmdsdtfdt})_2]$ の結晶構造。

* 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。