

非対称 $[Au^{III}(C-N)(S-S)]$ 型ジチオレート錯体を用いた伝導体の構造および導電性

(理研・科学技術振興機構・阪大院工) 久保和也・中尾朗子・加藤礼三・松林玄悦
Structures and electrical conductivities of asymmetrical $[Au^{III}(C-N)(S-S)]$ type dithiolate complexes (RIKEN, JST-CREST, Graduate School of Engineering, Osaka University) Kazuya Kubo; Akiko Nakao; Reizo Kato; Gen-etsu Matsubayashi

以前、*C*-脱プロトン化-2-フェニルピリジン (ppy⁻) と、ET 構造を含むジチオレート配位子 ($C_8H_4S_8^{2-}$) をともに有する非対称な平面四配位型金 3 価錯体 $[Au^{III}(ppy)(C_8H_4S_8)]$ (1) のカチオンラジカル塩の結晶構造ならびに導電性について報告した¹⁾。今回、BO 構造を有するジチオレート配位子 ($C_8H_4S_6O_2^{2-}$) をもつ非対称型金 3 価錯体 $[Au^{III}(ppy)(C_8H_4S_6O_2)]$ (2) を新たに合成し、1 および 2 のカチオンラジカル塩の構造ならびに導電性について検討した。1 および 2 を種々の対アニオン存在下、20-30 °C で PhCN あるいは PhCl 中、0.4 μA の定電流で電解酸化することにより、 $[Au(ppy)-(S-S)]_2[Q][solvent]_n$ [$Q = PF_6^-$, BF_4^- , AsF_6^- and TaF_6^- ; solvent = PhCl and PhCN; $n = 0-0.5$] 型のカチオンラジカル塩の結晶を得た。図 1 に $[Au(ppy)(C_8H_4S_8)]_4[AsF_6]_2[PhCl]$ の構造を示す。これらの結晶は、結晶学的に独立なカチオンラジカル 2 分子からなる構造 ($S-S = 1$, $Q = PF_6^-$ / $S-S = 2$, $Q = BF_4^-$) と、4 分子からなる構造 (図 1: $S-S = 1$, $Q = AsF_6^-$, TaF_6^-) の 2 種類があることが分かった。1 の BF_4 塩は、50 K 付近で抵抗極小をもつが 4.2K まで基本的に金属的挙動を示し、他のカチオンラジカル塩もバンドギャップの比較的小さい半導体的挙動を示した。このような、非対称配位子を有する金属錯体を用いた伝導体で、金属的挙動を示すものは初めての例であり、金属錯体系伝導体の新たな構成分子を見出すことができた。

1) 久保和也ら、日本化学会第 83 回春季年会(東京)、2F3-40(2003)。

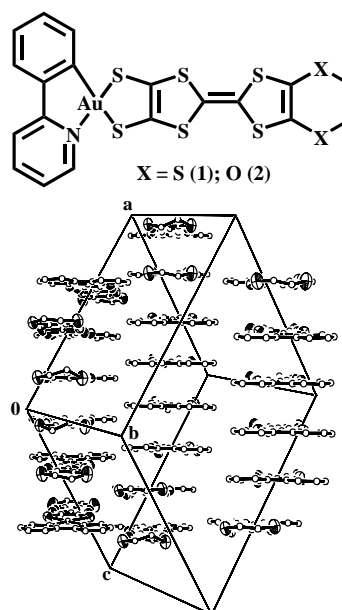


図 1 $[Au(ppy)(C_8H_4S_8)]_4[AsF_6]_2[PhCl]$ のカチオン部分の結晶構造