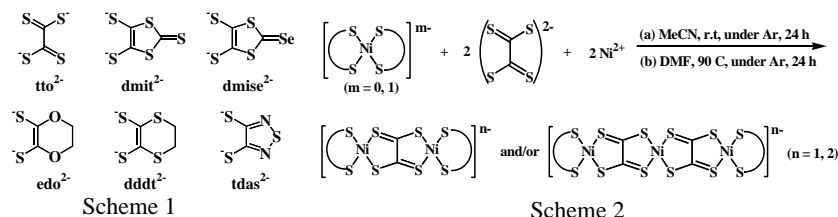


# 新規多核金属錯体を導入した分子性導体の開発およびその導電性

(理研・科学技術振興機構) 久保和也・中尾朗子・山本浩史・加藤礼三

【序】カルコゲン原子を有する様々な有機物や遷移金属錯体を用いた分子性導体の研究が、広く行われてきた。これら分子性導体は、伝導性、磁性などの観点から様々な物性を発現することで知られている。分子性導体において初めて見出された新しい物性現象もあり、今後、分子性導体における物性開発には新規分子の開発が欠かせない。我々はこれまでに、分子性導体への導入を目指して、多核ジチオレン遷移金属錯体の開発を行ってきた。多核ジチオレン金属錯体は、汎用的な合成法が確立されておらず、分子性導体への導入例はない。本研究では、 $tto^{2-}$  (tetrathiooxalate) 架橋配位子を有する多核ジチオレン金属錯体の開発を行い、それらの合成法を確立し、種々の新規多核金属錯体の結晶構造を明らかにすることができたので、それらの詳細について報告する。

【合成】Scheme 1 に示すジチオレン配位子を有する単核金属錯体  $[Ni(S-S)_2]^{m-}$  [ $m = 0, 1$ ] (0.121 mmol),  $(Et_4N)_2(tto)$  (0.242 mmol),  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.242 mmol) を、MeCN あるいは DMF (50



ml) 中で 24 時間反応させることにより、目的とする三核錯体  $[(tto)_2Ni_3(ddd_t)_2]^{2-}$  (**1**),  $[(tto)_2Ni_3(edo)_2]^{2-}$  (**2**), および二核錯体  $[(tto)Ni_2(ddd_t)_2]^{2-}$  (**3**),  $[(tto)Ni_2(edo)_2]^{2-}$  (**4**),  $[(tto)Ni_2(tdas)_2]^{2-}$  (**5**),  $[(tto)Ni_2(dmit)_2]^{2-}$  (**6**),  $[(tto)Ni_2(dmise)_2]^{2-}$  (**7**) を得た (Scheme 2)。目的とする多核金属錯体の確認および分離精製は、ESI-Mass スペクトルおよび、HPLC(固定相: ODP カラム; 展開相: MeCN:H<sub>2</sub>O = 95:5 v/v) を用いて行った。さらに種々の対カチオン存在下、アセトンまたは MeCN 中で再結晶することにより単結晶  $(Ph_4P)_2$ [**1**],  $(Bu_4N)_2$ [**5**],  $(Bu_4N)_2$ [**6**],  $(Ph_4P)_2$ [**7**] を得た。

【結果】三核錯体  $(Ph_4P)_2$ [**1**] のアニオン部分の分子構造を図 1 に示す。a 軸方向に積層したカチオン部分をアニオン部分が囲い込

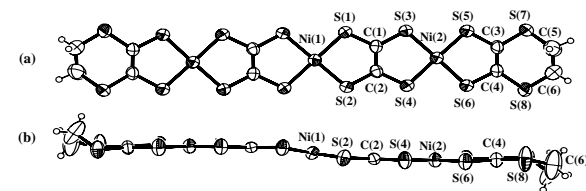


図 1 三核錯体  $(Ph_4P)_2$ [**1**] のアニオン部分の分子構造

む構造をとっている。このタイプの三核錯体では、その結晶構造を明らかにできた最初の例である。二核錯体の  $Bu_4N^+$  塩は、アニオン層とカチオン層が交互に積層した構造となっている。また、構造は未確定であるが三核錯体  $(Et_4N)[(tto)_2Ni_3(edo)_2]$  の電気抵抗は、 $r.t. = 1.1 \times 10^3$  cm、活性化エネルギー  $E = 0.29$  eV の半導体的挙動を示した。