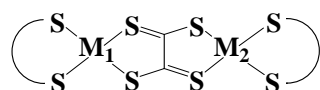


tto 架橋配位子を有する多核ジチオレン金属錯体の合成と構造

(理研・科学技術振興機構)

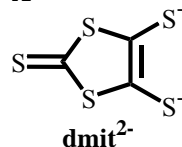
久保和也・中尾朗子・山本浩史・加藤礼三

【序】平面 4 配位構造のジカルコゲン金属錯体を構成分子とする分子性導体は、超伝導や金属伝導など、興味深い物性を発現することが知られている。これまで分子性導体には、主に単核のジカルコゲン金属錯体がいわれてきた。そこで本研究では、分子性導体になりうる新たな構成分子として A タイプの tto(テトラチオオギザレート)配位子で架橋された多核金属錯体を合成し、その構造および物性について検討した。

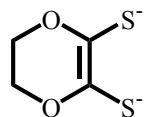


$M_1, M_2 = \text{Ni(II)}, \text{Pd(II)}$

A



dmit²⁻



edo²⁻

【合成】(1) 二核パラジウム dmit 錯体 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{tto})\text{Pd}_2(\text{dmit})_2]$ の合成: $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{tto})$ (100 mg, 0.24 mmol), $\text{Cs}_2(\text{dmit})$ (230 mg, 0.49 mmol), Bu_4NBr (160 mg, 0.49 mmol), $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (160 mg, 0.49 mmol) をアセトン/MeOH(95 ml, 75:20 (v/v))中、アルゴン下、室温で 2 時間 40 分反応させた。沈殿物を除去し、2-PrOH (60 ml)を加え、溶媒量を約 1/5 に濃縮した。析出した固体を濾別し、濃紫色粉末を得た (収量 180 mg, 収率 59%)。得られた固体を、アセトン/2-PrOH (110 ml, 6:5 v/v)で再結晶することによ

り、赤褐色針状の単結晶を得た。(2) 二核および三核ニッケル edo 錯体 $(\text{Et}_4\text{N})[(\text{tto})\text{Ni}_2(\text{edo})_2]$, $(\text{Et}_4\text{N})[(\text{tto})_2\text{Ni}_3(\text{edo})_2]$ の合成: $\text{Ni}(\text{edo})_2$ (44 mg, 0.12 mmol), $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{tto})$ (100 mg, 0.24 mmol), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (58 mg, 0.24 mmol) を MeCN 50 ml 中、アルゴン下室温で 12 時間反応させた。沈殿物を除去した後、ESI-Mass スペクトルで、 $m/z = 565.6$ および 775.4 に二核 $[(\text{tto})\text{Ni}_2(\text{edo})_2]^-$ および三核錯体 $[(\text{tto})_2\text{Ni}_3(\text{edo})_2]^-$ に起因するピークを確認した。この反応液をアセトニトリル/水 (95:5 (v/v))で HPLC にかけることにより、微量ではあるが、それぞれの成分を単離した。

【結果】 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{tto})\text{Pd}_2(\text{dmit})_2]$ のアニオン部分の結晶構造を図 1 に示す。結晶中では b 軸方向に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。

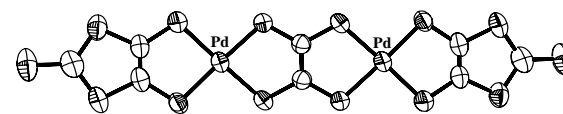


図 1 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{tto})\text{Pd}_2(\text{dmit})_2]$ のアニオン構造

る。また、三核錯体 $(\text{Et}_4\text{N})[(\text{tto})_2\text{Ni}_3(\text{edo})_2]$ の電気抵抗は、 $\rho_{r.t.} = 1.1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギー $E = 0.29 \text{ eV}$ の半導体的挙動を示した。

くぼかずや・なかおあきこ・やまもとひろし・かとうれいぞう

