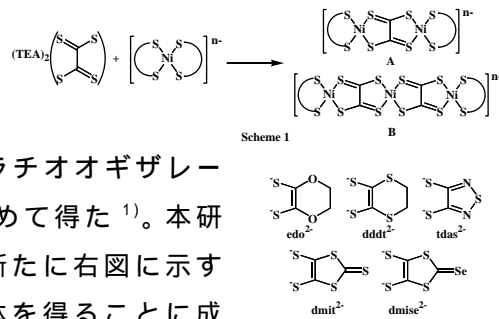


tto架橋配位子を有するニッケル多核ジチオレン錯体を構成分子とする新規分子性導体の開発およびその導電性

(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

Preparation and electrical conductivity of molecular conductors based on novel tto-bridged polymetallic nickel dithiolene complexes. (RIKEN, JST-CREST) Kazuya Kubo; Akiko Nakao; Hiroshi M. Yamamoto; Reizo Kato

分子性導体の新たな構成分子となりうる多核カルコゲナート金属錯体の開発を目指し、 $[\text{Ni}(\text{edo})_2]$ 錯体を用いた Scheme 1 の



反応により A および B タイプの tto(テトラチオオキサレート)配位子で架橋された多核金属錯体をはじめて得た¹⁾。本研究ではさらに、種々の反応条件を検討し、新たに右図に示すジチオレン配位子を有する多核ニッケル錯体を得ることに成功したので、その詳細について報告する。

$(\text{TEA})_2(\text{tto})$ (0.121 mmol), $[\text{Ni}(\text{S-S})]^{n-}$ ($n = 0, 1$; S-S = edo^{2-} , dmit^{2-} , tdas^{2-} , dmisc^{2-} , dddt^{2-}) (0.242 mmol), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.242 mmol)を、MeCN あるいは DMF (100 ml)中、アルゴン下、室温または 80 で反応させることにより、A タイプの二核錯体を得た。生成の確認は ESI-Mass スペクトルによる ($m/z = 565$, edo ; 661 , dmit ; 565 , tdas ; 755 , dmisc ; 645 , dddt)。 $[\text{Ni}(\text{edo})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{dddt})_2]^-$ を用いた場合、B タイプの三核錯体も生成する ($m/z = 775$, edo ; 839 , dddt)。 $[(\text{tto})_2\text{Ni}_3(\text{dddt})_2]^-$ の ESI-Mass スペクトルを図 1 に示す。これらの分離生成は、ODP カラム(溶媒: MeCN:H₂O = 95:5)による。三核錯体 $(\text{Et}_4\text{N})[(\text{tto})_2\text{Ni}_3(\text{edo})_2]$ は、室温での比抵抗 $\rho_{r.t.} = 1.1 \times 10^3 \text{ cm}$ 、活性化エネルギー $E = 0.29 \text{ eV}$ の半導体的挙動を示した。

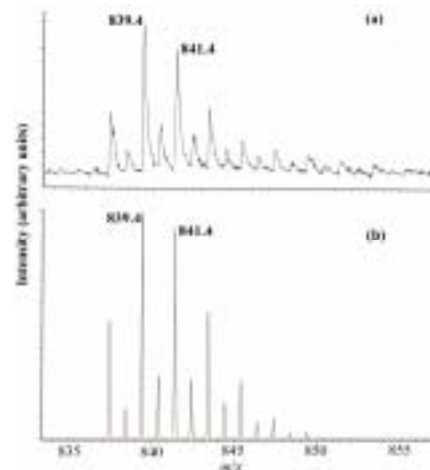


図 1 $[(\text{tto})_2\text{Ni}_3(\text{dddt})_2]^-$ の (a) ESI-Mass スペクトル、および (b)同位体シミュレーション

1) 久保ら、第 54 回錯体化学討論会(熊本)、3Eb02