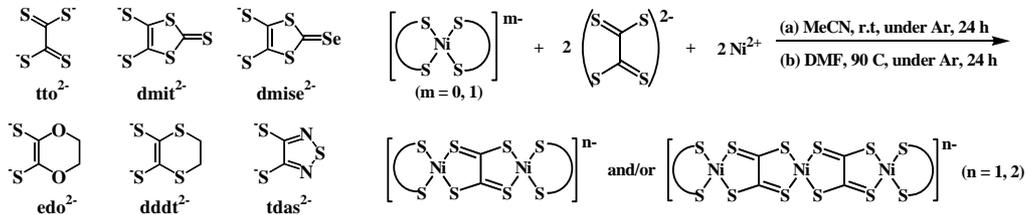


# 新規分子性導体の構築を目指した、tto 架橋多核ジチオレンニッケル錯体の合成とその結晶構造

(理研・JST-CREST) 久保和也・中尾朗子・山本浩史・加藤礼三

Preparation and crystal structures of polymetallic nickel complexes with bridging tto ligands as components for novel molecular conductors (RIKEN, JST-CREST) KUBO, Kazuya; NAKAO, Akiko; YAMAMOTO, Hiroshi; KATO, Reizo.

【序論】以前、分子性導体の新規構成成分として、Scheme 1 のジチオレン配位子を有する多核ニッケル錯体の合成 (Scheme 2) について報告した<sup>1)</sup>。今回は、これらの結晶構造、電気抵抗、拡張ヒュッケル MO 計算について報告する。



Scheme 1

Scheme 2

【結果】アセトニトリル中、Ph<sub>4</sub>PBr 存在下、-25 で再結晶して三核錯体 (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[(tto)<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>(dddt)<sub>2</sub>] (1) の単結晶を得た。図 1 に、1 の結晶構造を示す。対カチオン Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> がアニオンである三核錯体に囲まれた構造となっている。この三核錯体の HOMO と LUMO を図 2 に示す。HOMO-LUMO ギャップは 0.15 eV と非常に小さく、1 の 2 電子酸化体が単一成分金属になる可能性が示唆された。四端子あるいは二端子法により測定した三核錯体 1 と (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[(tto)<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>(edo)<sub>2</sub>] (2) の電気抵抗は 290-170 K の間で半導体的挙動を示した (1: ρ<sub>r.t.</sub> = 8.0 × 10<sup>3</sup> Ω cm, E<sub>a</sub> = 0.28 eV; 2: ρ<sub>r.t.</sub> = 1.0 × 10<sup>3</sup> Ω cm, E<sub>a</sub> = 0.12 eV)。ジチオレン配位子 tdas, dmit, dmise を有する二核錯体の単結晶も得られたが、詳細は当日報告する。

1) 久保和也ら、日本化学会第 85 回春季年会 4G4-42

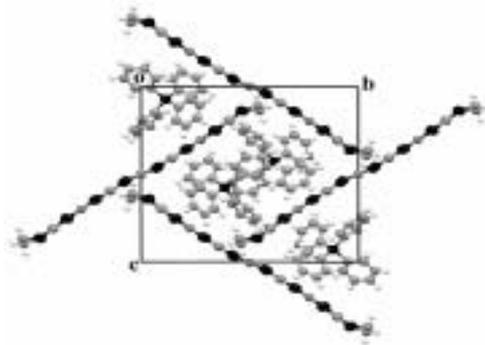


図 1 1 の結晶構造

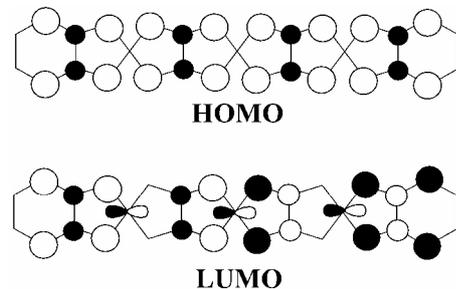


図 2 [(tto)<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>(dddt)<sub>2</sub>] の HOMO と LUMO