

## ハロゲン-硫黄相互作用により構造制御された

### 金属錯体系分子性導体の構造と物性

(理研) ○草本哲郎、山本浩史、加藤礼三

#### 【序】

我々は近年の研究において、メチル-3,5-ジヨードピリジニウム (Me-35DIP) と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンからなる分子性導体  $(\text{Me-35DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  が、結晶中において二種類の  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン層、すなわち二次元遍歴電子系を形成する層と、モット絶縁化による局在スピン系を形成する層を有することを明らかにした。この化合物は、伝導性と磁性という二種類の異なった物性が同一の  $\pi$  共役分子に由来するという興味深い系、すなわち「デュアル機能  $\pi$  電子系」である。このような系は今まで報告例がなく、新しいタイプの遍歴/局在電子間相互作用に基づく新奇な物性の発現が期待できる。本研究ではこの系をさらに拡張すべく、新たな金属錯体系分子性導体の開発を目的とした。このような系を実現するには、(1) 二種類の結晶学的に独立なアニオンが存在すること (2) 各アニオンがそれぞれ独立した層 (ネットワーク構造) を形成すること、が必要となるが、これらを実現するものとして、我々は図 1 に示す非対称カチオンであるアルキル-2,5-ジハロピリジニウムに注目した。ピリジニウムに導入されたハロゲン原子 X は、ハロゲン結合により  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンと相互作用できる。この時 2 位の X と 5 位の X では空間的に異なった環境にあることから、図 1 に示すような状況では、上記の条件(1), (2)が満たされ、デュアル機能  $\pi$  電子系の実現が期待できる。今回、エチル-2,5-ジブromoピリジニウム (Et-25DBP: X = Br, R = Et) を用いてデュアル機能  $\pi$  電子系を構築しうる新規な分子性導体が得られたので報告する。

#### 【実験】

Et-25DBP は、2,5-ジブromoピリジンと  $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$  をアセトニトリル中一晩攪拌することで  $\text{BF}_4$  塩として得られた (収率 32%)。アセトン中 Et-25DBP  $\cdot \text{BF}_4$  を支持電解質として (TBA)  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (TBA = Tetrabutylammonium) を電解酸化することで、新規分子性導体 (Et-25DBP)  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  を黒色板状結晶として得た。

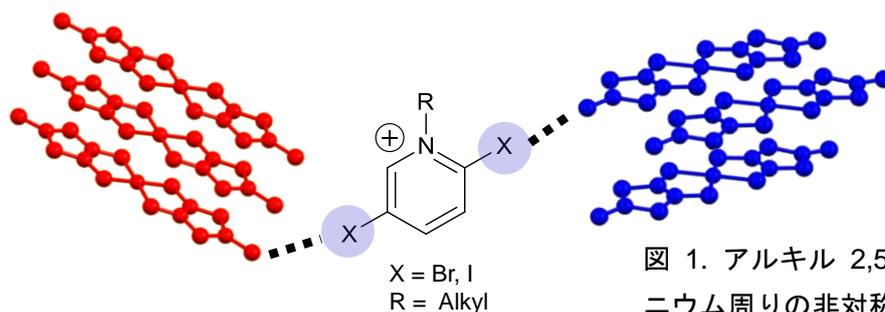


図 1. アルキル 2,5-ハロピリジニウム周りの非対称な環境。

### 【結果および考察】

単結晶X線構造解析により明らかになった(Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の室温における分子構造を図2に示す。[Crystal data for (Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: Triclinic, P-1,  $a = 6.516(2)$ ,  $b = 7.560(2)$ ,  $c = 38.912(15)$  Å,  $\alpha = 85.678(10)$ ,  $\beta = 85.473(9)$ ,  $\gamma = 67.670(8)^\circ$ ,  $V = 1765(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0713$ ,  $R_w = 0.182$ ,  $GOF = 1.036$ ] 単位格子中には結晶学的に独立な二つの[Ni(dmit)<sub>2</sub>]アニオン (A および B) と一つの Et-25DBP カチオンが存在していた。アニオン A の硫黄原子とカチオンの臭素原子間の距離は、硫黄原子と臭素原子の van der Waals 半径の和 (3.65 Å) よりも短く、有効なハロゲン結合の存在が示唆される。一方、アニオン B とカチオン間にはハロゲン結合は見られなかった。

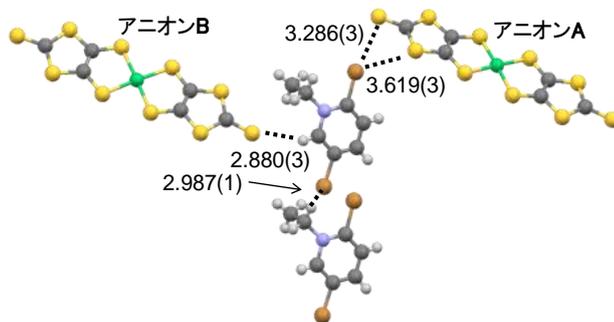


図2. (Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の分子構造。図中の数字は原子間距離 (Å) を示している。

図3に示すように、アニオン A および B は結晶中においてそれぞれ独立した層 (A および B 層とする) を形成していた。このことは、(Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> が新たなデュアル機能π電子系を構築し得ることを示している。

拡張ヒュッケル法による分子軌道計算により各アニオン間の重なり積分を求め、強束縛近似バンド計算により各層のバンド構造を計算した (アニオン A、B の価数は等しいとした)。その結果、A、B 層ともに実効的に half-filled バンドを形成しており、特に A 層は Mott 絶縁化状態であることが予想される (図4)。

(Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電気伝導度を4端子法により測定した。室温の伝導度は約 1 S·cm<sup>-1</sup> であり、室温から 100 K にかけて半導体的な伝導挙動を示した。当日はこの塩の磁氣的性質を含め、物性と構造、電子状態の相関について議論する。さらに Et-25DBP を化学修飾したカチオンからなる分子性導体についても触れる予定である。

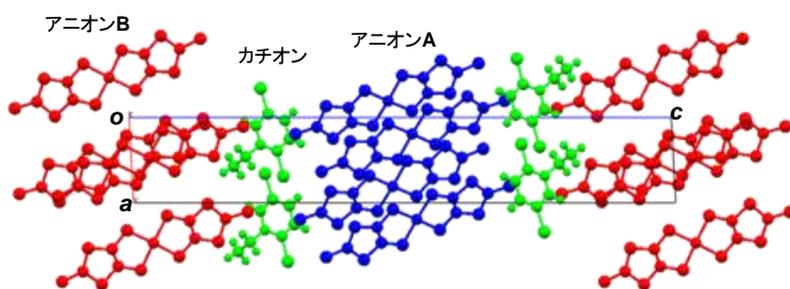


図3. (Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の結晶構造。青：アニオン A、赤：アニオン B、緑：カチオン。

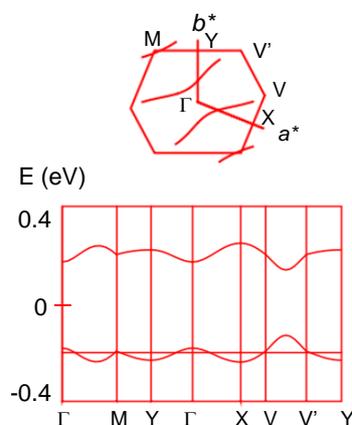


図4. (Et-25DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>のA層のバンド構造。