

2P-037

(adamantylammonium)₂(benzo[18]crown-6)₂[Pd(dmit)₂](acetone)₂ の構造と物性

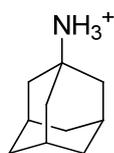
(北大電子研¹, 北大院環境科学², 東北大多元研³)

久保 和也^{1,2}, 巖 寅男², 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行³, 中村 貴義^{1,2}

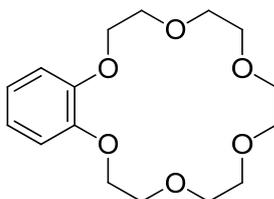
**Crystal Structure and Physical Properties of
(adamantylammonium)₂(benzo[18]crown-6)₂[Pd(dmit)₂](acetone)₂**

(1. Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, 2. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) Kazuya Kubo,^{1,2} Yin-nan Yan,² Shin-ichiro Noro,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa,³ Takayoshi Nakamura^{1,2}

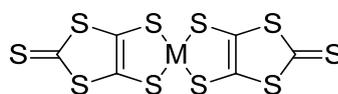
【序】我々は、超分子カチオンを有する塩 (*m*-FAni⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]
(*m*-FAni⁺ = *m*-fluoroanilinium, DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6, dmit²⁻ =
2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) が、フッ素原子をもつ *m*-FAni⁺ の Flip-Flop 運動に
よる双極子モーメントの反転により、346 K で強誘電転移を起こすことを報告した [1]。
次の目標として、(i) 固体中の分子回転におけるポテンシャルエネルギーの減少、お
よび (ii) 超分子ローター構造を応用した複合機能材料の開発、を目指している。C₃
対称であるアダマンチルアンモニウム(AD-NH₃⁺)は、C₂ 対称である *m*-FAni⁺ よりも回
転ポテンシャルエネルギーを小さくすることができ、超分子カチオン
(AD-NH₃⁺)(DB[18]crown-6) や (AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6) (DCH[18]crown-6 =
dicyclohexano[18]crown-6) では、カチオン分子の 360° 回転を実現している [2]。この
ようなローター/ステーター型の超分子カチオンは、対アニオンとして磁性や伝導性な
などを発現する様々な機能性アニオンと塩を形成する。これまでに用いられている
[Ni(dmit)₂] 分子は、分子磁性体や分子性導体の構成分子であり、超分子ローター構造
をもとにした複合機能材料形成に有用である。しかし、一般的に結晶内における
[Ni(dmit)₂] 間の分子間相互作用の大きさ *J* は、分子磁性体として用いるにはかなり小
さい。また、アクセプター分子である [Ni(dmit)₂] は、b_{2g} 対称をもつ LUMO 軌道が伝導
バンドを形成する。そのため、一次元伝導体を形成する傾向が強い。一方、同様の分
子軌道をもつ [Pd(dmit)₂] 分子ではあるが、b_{1u} 対称をもつ HOMO 軌道による二次元バ
ンドを形成する [3]。そのため、金属伝導や超伝導などの高い伝導性を有する塩を構築
できる可能性が高い。今回、(AD-NH₃⁺)(benzo[18]crown-6) 超分子カチオンを [Pd(dmit)₂]²⁻
に導入した塩を得て、その構造を決定したので報告する。



Adamantylammonium⁺



benzo[18]crown-6



M(dmit)₂ (M = Ni, Pd)

【合成】 黒色針状結晶 $\{(\text{adamantylammonium}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})\}_2\text{-[Pd(dmit)}_2\text{)]}^{2-}(\text{acetone})_2$ (**1**) を、 $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd(dmit)}_2]$ 、 $\text{benzo}[18]\text{crown-6}$ 、 $(\text{adamantylammonium}^+)(\text{BF}_4)$ のアセトン溶液を電解することにより得た。この合成法では、他の酸化状態にある結晶は得られなかった。

【結果】 図 1 に、結晶 **1** のパッキングを示す。結晶 **1** には、結晶学的に独立な AD-NH_3^+ 二分子、 $\text{benzo}[18]\text{crown-6}$ 二分子、 $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ アニオン一分子、アセトン二分子が存在していた。2 つの $\text{benzo}[18]\text{crown-6}$ 分子 A, B (図 2) は、芳香環を head-to-tail 型に配列していた。 $\text{benzo}[18]\text{crown-6}$ 分子 A, B 内の酸素原子と、 AD-NH_3^+ の窒素原子間の距離はそれぞれ 2.896-3.090 と 2.883-3.011 Å であった。この値は、一般的な $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 水素結合距離とほぼ一致する。従って、 AD-NH_3^+ と $\text{benzo}[18]\text{crown-6}$ 間に水素結合を介した超分子カチオンが形成されていることが示唆された。 $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ 分子内における $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の結合距離はそれぞれ、1.345 と 1.346 Å であり、これは一般的な $[\text{Pd(dmit)}_2]$ の -2 価アニオンの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の結合距離とほぼ一致する。この $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ アニオンは、結晶内で超分子カチオン形成するゼロ次元の空隙に、ほぼ独立して存在していることが分かった(図 3)。

【参考文献】 [1] T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, and T. Nakamura *Nature Materials*, **2009**, 8,342. [2] T. Akutagawa, D. Sato, H. Koshinaka, M. Aonuma, S. Noro, S. Takeda, T. Nakamura *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5951. [3] R. Kato *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5319.

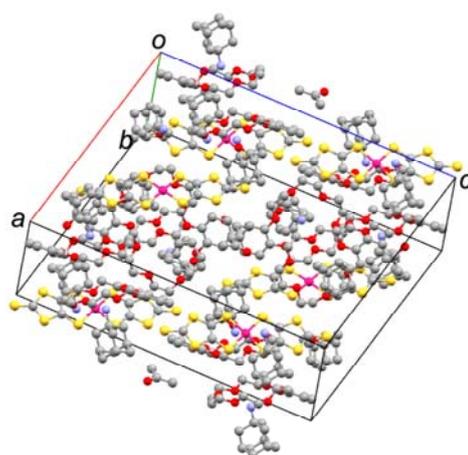


図 1 結晶 **1** のパッキング図。

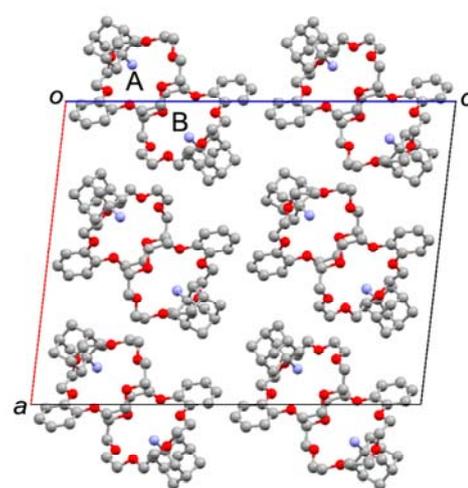


図 2 結晶 **1** 内における超分子カチオンの分子配列。

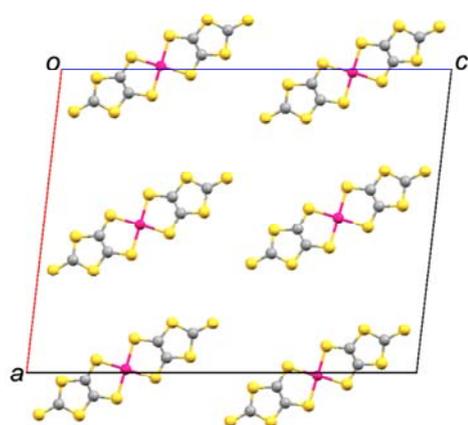


図 3 結晶 **1** 内における $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ アニオンの配列