

(DABCO)²⁺[Ni(dmit)₂]₂(CH₃CN)₂ の結晶構造と物性

(1. 北大院環境科学・2. 北大電子研・3. 東北大多元研)
宮原正樹¹, 久保和也^{1,2}, 野呂真一郎^{1,2}, 芥川智行³, 中村貴義^{1,2}

**Crystal Structure and Physical Properties of
(DABCO)²⁺[Ni(dmit)₂]₂(CH₃CN)₂**

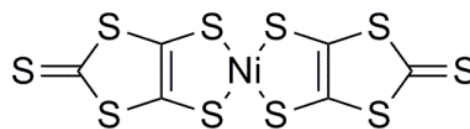
(1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University. 2. Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University. 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

M. Miyahara¹, K. Kubo^{1,2}, S. Noro^{1,2}, T. Akutagawa³, T. Nakamura^{1,2}

【序】 Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 分子は、窒素原子の非共有電子対が分子内の二カ所に存在する。そのため、この分子をプロトン化することにより、0 価か



DABCO

[Ni(dmit)₂]

ら+2 価までの電荷を有する分子を得ることができる。DABCO 分子は、この特長を生かし、様々な機能性材料の構成分子として利用されている。例えば、有機結晶 [DABCO-H⁺]₂I⁻ は、結晶内で 1 価の DABCO カチオンが分子内の N-N 軸方向に一次的に配列した構造を持つ。結晶内で隣接する DABCO 分子の窒素原子間でプロトン移動が可能となる。その結果、プロトン移動による双極子モーメントの反転が電場下でおこり、強誘電転移を起こすことが知られている[1]。DABCO 分子のもう一つの特徴として、分子がカチオン性であるため、様々な機能を有するアニオン分子からなる単結晶を得る事ができる事があげられる。例えば、[Ni(dmit)₂]⁻ アニオンは (dmit²⁻ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) は $S = 1/2$ を有するため、分子磁性体の構成分子となりうる。また、[Ni(dmit)₂]⁻ 分子の部分酸化体は分子性導体としても機能する。従って、このような機能性を有するアニオン分子と DABCO 分子を組み合わせることにより、複合的な機能を発現する有機結晶の構築が可能となるはずである。本研究では、二価の DABCO カチオンと [Ni(dmit)₂]⁻ 分子からなる塩、(DABCO)²⁺[Ni(dmit)₂]₂(CH₃CN)₂ (**1**) を合成し、その結晶構造ならびに物性について検討したので報告する。

【合成】 [DABCO²⁺][BF₄]₂ と (Bu₄N)[Ni(dmit)₂]⁻ のアセトニトリル溶液を、H 管内で 1 週間、25°C で拡散させることにより、黒色板状の結晶 **1** を得た。結晶の組成の決定は元素分析および X 線結晶構造解析により行った。

【結果】 -100°Cで測定した結晶 **1** の X線構造解析の結果を図 1 に示す。晶系は Triclinic、空間群は $P-1$ であった。結晶 **1** には、結晶学的に独立な DABCO²⁺ 二分子、[Ni(dmit)₂] およびアセトニトリル分子がそれぞれ4分子ずつ存在した。結晶内には、[Ni(dmit)₂]分子の二量体が a 軸方向に積層して形成された column A と、[Ni(dmit)₂]分子が face-to-face 相互作用で、 a 軸方向に積層した column B が存在し、column A と column B が b 軸方向に交互に配列した構造を構築していることが分かった。この column A, B 内の隣接する[Ni(dmit)₂]分子には、硫黄原子の van der Waals 半径の和 (3.7 Å) より短い硫黄原子間距離が多数見られた。しかし、column A と B の間には、このような硫黄原子による分子間相互作用は見られなかった。従って、 a 軸方向に二種類の異なる一次元的な分子間相互作用があることが示唆された。また、column A, B は c 軸方向にも、[Ni(dmit)₂]分子の末端チオンの硫黄原子どうしの相互作用がみられ、結晶全体で ac 面に平行な方向に、二次元的なアニオン層を形成している(図 2)。図 3 に、DABCO 分子とアセトニトリル分子の配列を示す。DABCO 分子とアセトニトリル分子は、column A, B から形成される空隙を埋めるように、結晶内に配列していた。DABCO 分子の窒素原子に向かって、アセトニトリル分子の窒素原子が配向し、その N-N 間距離は 2.823 – 2.866 Å であり、一般的な N-H…N 間水素結合とほぼ一致する。従って、DABCO 分子 1 分子にアセトニトリル分子 2 分子が水素結合している。当日は、この構造をもとに、結晶 **1** の誘電性および磁性について議論する。

【参考文献】

[1] M. Szafranski *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 6779.

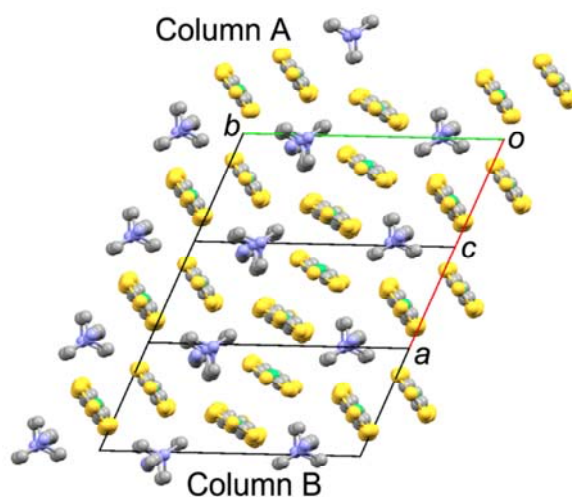


図 1 結晶 **1** の構造

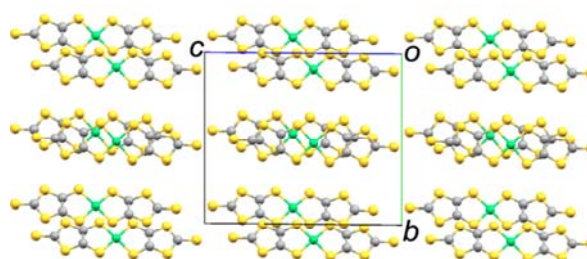


図 2 結晶 **1** 内における [Ni(dmit)₂] アニオン分子の配列

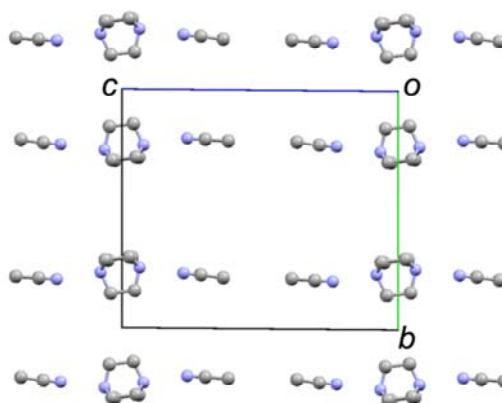


図 3 結晶 **1** 内における DABCO カチオンとアセトニトリル分子の配列