

キラルな超分子カチオン[(pn)([18]crown-6)<sub>2</sub>]を含む[Ni(dmit)<sub>2</sub>]導電性錯体の合成と物性評価

(広島大院理<sup>1</sup>、広島大 IAMR<sup>2</sup>、東北大多元研<sup>3</sup>、北大電子研<sup>4</sup>)  
 國塩和久<sup>1</sup>、西原禎文<sup>1,2</sup>、芥川智行<sup>3</sup>、中村貴義<sup>4</sup>、秋田素子<sup>1</sup>、井上克也<sup>1,2</sup>

## Synthesis and Physical Properties of [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Conductors with Supramolecular Cation [(pn)([18]crown-6)<sub>2</sub>]

(<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima Univ., <sup>2</sup> Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ., <sup>3</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., <sup>4</sup> Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.)  
 Kazuhisa Kunishio<sup>1</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>3</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>4</sup>,  
 Motoko Akita<sup>1</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2</sup>

[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>δ-</sup> (dmit<sup>2-</sup> = 1,3-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate)分子は、 $\delta = 1$  の時に磁性( $S = 1/2$ )、 $0 < \delta < 1$  の時に導電性の結晶を与えることから、分子磁性体・分子導電体分野で有用なビルディングブロックとして用いられている。我々はこれまでに、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]のカウンターカチオンに anilinium と[18]crown-6 から成る超分子カチオンを用いて [anilinium][[18]crown-6][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>[1],[2],[3]</sup> 塩の作製に成功している。この系は、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子が梯子型に並んだスピラダーとしての構造・磁性を有することから、興味深い物性を示す。

今回、我々は [Ni(dmit)<sub>2</sub>] 分子のカウンターカチオンとして (*rac*, *S*, *R*)-1,2-diaminopropane (以下 *rac*-pn, *S*-pn, *R*-pn) と [18]crown-6 から成る超分子カチオンを用いることで、超分子カチオンと [Ni(dmit)<sub>2</sub>] の比が 1:4 である三種類の新規導電性錯体の合成に成功したので報告する。

本系は TBA[Ni(dmit)<sub>2</sub>] と [18]crown-6、pn・2HCl (Fig.1) をアセトニトリル、水の混合溶媒中で拡散、蒸発させることで、黒色針状晶として得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、三種類の結晶はそれぞれ (*rac*-pn)<sub>4</sub>[[18]crown-6]<sub>8</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>16</sub>(solvent)<sub>4</sub>、

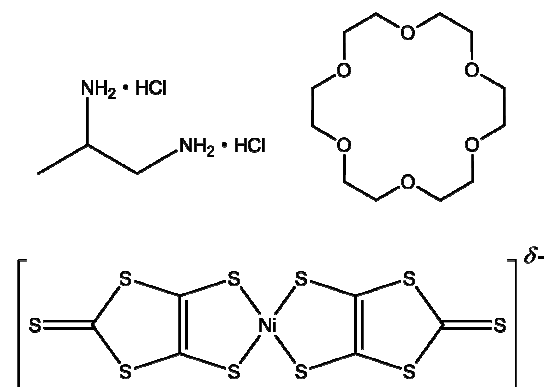


Fig.1 pn・2HCl, [18]crown-6, [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>δ-</sup>

(*S*-pn)<sub>4</sub>[[18]crown-6]<sub>8</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>16</sub>(solvent)<sub>4</sub>, (*R*-pn)<sub>4</sub>[[18]crown-6]<sub>8</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>16</sub>(solvent)<sub>4</sub> の組成を持つことが明らかになった。いずれの結晶も似通った構造を持ち、晶系は全て Triclinic、空間群はそれぞれ *P*1(*S*-pn、*R*-pn)、*P*-1(*rac*-pn)であった。例えば、*S*-pn を含んだ系の場合、格子定数は  $a = 11.2389(10)$ ,  $b = 22.7174(21)$ ,  $c = 37.0153(34)$  (Å),  $\alpha = 98.467(1)$ ,  $\beta = 98.645(1)$ ,  $\gamma = 94.263(1)$  (deg),  $V = 9196(1)$  (Å<sup>3</sup>) であった。この結晶の *a* 軸投影図を Fig.2 に示す。結晶構造から、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子は、 $\pi$ - $\pi$ スタックと S-S 接触により、二次元シート構造を形成しているものと、超分子カチオン間に存在しているものとがあった。一方、*rac*-pn を用いた系では、[(*S*-pn)([18]crown-6)<sub>2</sub>] から成る超分子構造と [(*R*-pn)([18]crown-6)<sub>2</sub>] から成る超分子構造が 1 : 1 で存在していることが明らかとなった。

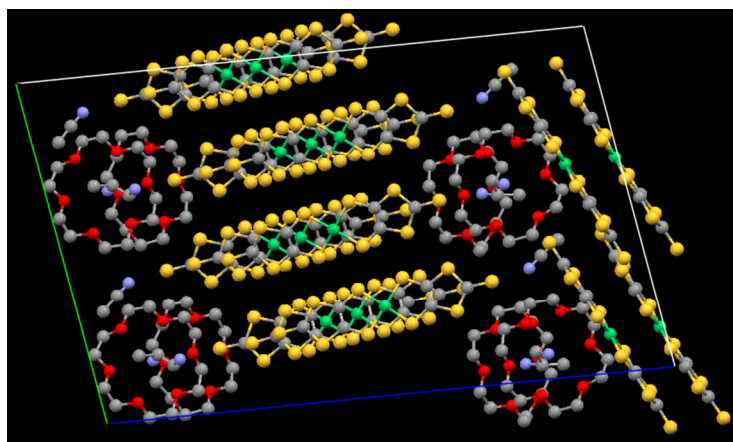


Fig.2 *S*-pn の結晶構造

次に、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]分子の $\pi$ - $\pi$ スタック方向に沿って比抵抗の温度依存性を測定した。*S*-pn を用いた系での結果を Fig.3 に示す。横軸には温度、縦軸には比抵抗を対数表示で示す。その結果、室温で 18.3  $\Omega$  cm を示し、低温にかけて指数関数的に上昇する半導体的挙動を示した。また、100 K から 300 K の範囲でのアレニウスプロットから、活性化エネルギーは 34.1 meV と見積もられた。当日は、*R* 体、*rac* 体を含めた構造、物性について詳細に報告する。

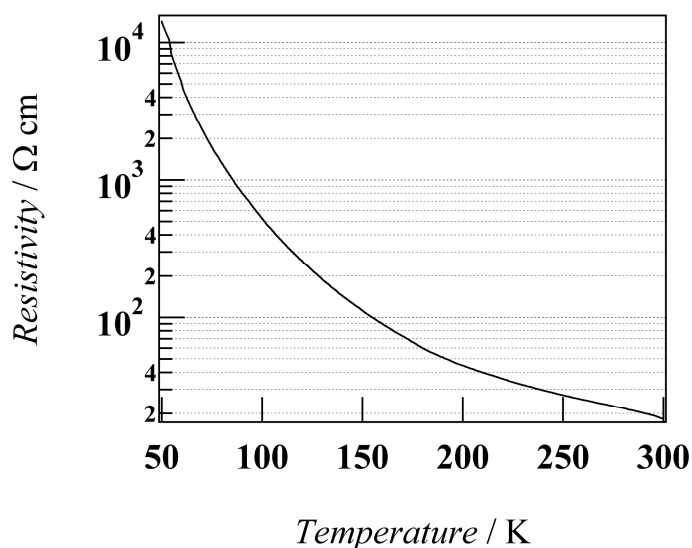


Fig.3 比抵抗の温度依存性(*S*-pn)

- [1] S. Nishihara, et al., *Chem. Commun.*, 408 (2002).
- [2] S. Nishihara, et al., *J. Solid State Chem.*, **168**, 661 (2002).
- [3] S. Nishihara, et al., *Chem. an Asian J.*, **2**, 1083 (2007).