

2P049

サイズ可変カチオンと組み合わせたNi(dmit)₂ 錯体の 合成、構造、物性研究

(北大院総化¹・北大院理²・JST-CREST³)

○木村 淳紀¹・窪田 啓之²・高橋 幸裕^{1,2}・長谷川 裕之^{2,3}・原田 潤^{1,2}・稲辺 保^{1,2,3}

Composition, structure and physical properties of the Ni(dmit)₂ complexes with size variable cations

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Facul. of Sci., Hokkaido Univ.²,
JST-CREST³)

○Atsuki Kimura¹ Hiroyuki Kubota², Yukihiko Takahashi^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3},
Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序章】

Ni(dmit)₂は0価から-2価のアニオンとなる金属錯体で、不対電子はNiを含む分子全体で非局在化している。この分子は多様なカチオンと塩を形成し、電気伝導性、磁性を帯びる物質となることが知られている。しかし、この錯体はサイズを系統的に変化させたカチオンと組み合わせた研究例がほとんどなく、特にジカチオンと組み合わせた例は存在しない。本研究ではサイズ可変のジカチオンとして n の値によりアルキル基の炭素数を変えることができる化合物C_nBPy (図1)を用いて、これをNi(dmit)₂と組み合わせることで一連の錯体を合成し、化合物の組成、結晶構造の変化、物性の違いを評価することにした。今回は $n = 1, 4, 5, 6$ のジカチオンとNi(dmit)₂との塩を合成した。

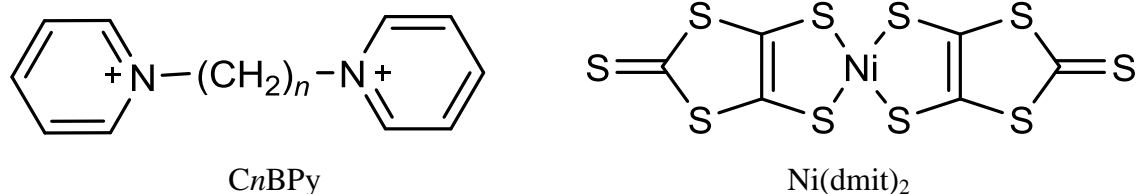


図1 本研究で用いたジカチオン、アニオンの構造式

【実験】

ジカチオン成分はすべて1, n -ジヨードアルカンとピリジンを反応させることによりヨウ素塩として合成した。このヨウ素塩とBu₄N[Ni(dmit)₂]を組成比1:2になるように、それぞれを熱アセトニトリルに溶解し混合、放冷することで、 $n = 1, 4, 5, 6$ の単結晶を得ることに成功した。これら4種の化合物についてX線結晶解析、および電気伝導度測定を行った。

【結果・考察】

単結晶は $n = 1, 4, 5, 6$ で得られ、これらの組成比〈ジカチオン:Ni(dmit)₂〉は $n = 4, 5, 6$ では1:2であり、 $n = 1$ は1:3であった(表1)。

$n = 4, 5, 6$ の塩は-1価の Ni(dmit)_2 がそれぞれ二量体を形成していた。その中でも、 $n = 4$ は二量体同士の π 電子系の重なりが少ないために、孤立二量体型の結晶構造を取る(図2)。また、 $n = 5, 6$ では多形の構造を持つことがわかった。 $n = 5$ では二量体間の重なり積分から、どちらも孤立二量体型構造を取る。一方、 $n = 6$ では孤立二量体型のほかに二量体間の重なりが比較的大きい構造も存在することが示唆されている。

表1 得られた結晶の一覧

n	組成比 (ジカチオン : Ni(dmit)_2)	
	1:2 (Ni(dmit)_2 :-1価)	1:3 (Ni(dmit)_2 :分数形式電荷)
$n = 1$	×	○ 一次元ジグザグ鎖型
$n = 2$	×	×
$n = 3$	×	×
$n = 4$	○ 孤立二量体型	×
$n = 5$	○ 孤立二量体型(多形)	×
$n = 6$	○ 孤立二量体型(多形)	×

一方、 $n = 1$ は $n = 4, 5, 6$ とは異なり、一次元のジグザグ鎖型構造(図3)を取り、その中に重なりが大きい二量体が形成されていることがわかった。

また、4つの錯体に対して電気伝導度測定により、温度と比抵抗の関係を調べたところ、 $n = 4, 5, 6$ といった孤立二量体型では室温比抵抗が高く($\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$)熱活性型の挙動を示した。一方、 $n = 1$ では一次元のジグザグ鎖型のネットワークが形成されていることと、分数形式電荷を持つという理由から室温比抵抗はより低くなっていた($\sim 10^2 \Omega \text{ cm}$)。

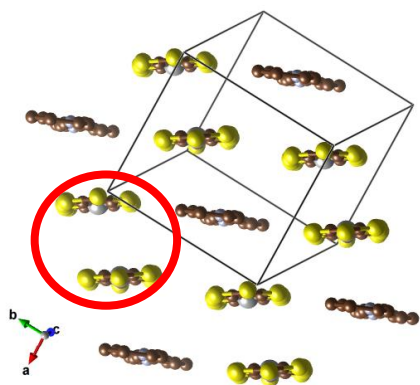


図2 孤立二量体型構造 ($n = 4$)

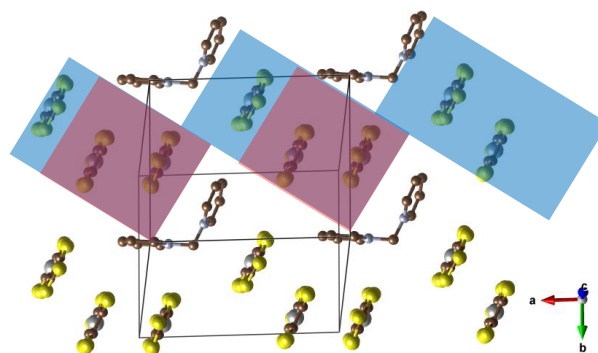


図3 一次元ジグザグ鎖型構造 ($n = 1$)

当日は、構造と物性の詳細について報告する予定である。