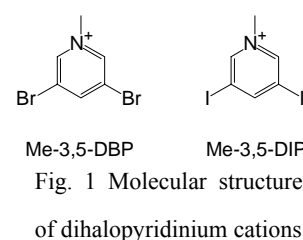


## 2E04 ジハロピリジニウムカチオンを対カチオンとする超分子性 Ni(dmit)<sub>2</sub> 塩の構造および電気伝導性

(埼玉大理<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>・JST-CREST<sup>3</sup>) 高坂 洋介<sup>1,3</sup>, 山本 浩史<sup>2,3</sup>, 中尾 朗子<sup>2,3</sup>, 加藤 礼三<sup>1,2,3</sup>

【序】Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子末端のチオン部分は、様々な原子と超分子相互作用を形成できることが知られている。我々は以前に、Br 原子を含んだジハロピリジニウム Me-3,5-DBP (3,5-dibromopyridinium) をカチオンとする塩(Me-3,5-DBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]を開発し、S⋯Br 相互作用によって擬一次元の超分子鎖が形成されたことを報告した。<sup>1)</sup>ピリジン環上のハロゲンをも I 原子にした場合、より強力な相互作用を形成し、新たな Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンの配列様式を与えることが期待できる。今回、(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の開発に成功した。

【実験】(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の単結晶は、(Me-3,5-DIP)BF<sub>4</sub> と (Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]とのアセトニトリル/アセトン (v/v = 1:1) 溶液を、電流を反転 (+; 0.8 秒、-; 0.2 秒) させながら、電気分解 (0.5 μA) することによって得た (30 °C)。



【結果および考察】結晶構造は、以前報告した Me-3,5-DBP 塩とは全く異なる。結晶学的データ：空間群 C2/c,  $a = 14.3480(6)$ ,  $b = 6.4710(3)$ ,  $c = 76.556(3)$  Å,  $\beta = 92.989(3)^\circ$ ,  $V = 7098.24$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R = 0.0635$ . 単位格子は4つの Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン層を含んでいるが、対称心で関連付けられるため、結晶学的に独立な層は2つである。Layer I では、Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンが強く二量化している。面間距離は、二量体内が 3.45 Å、二量体間が 3.81 Å である。

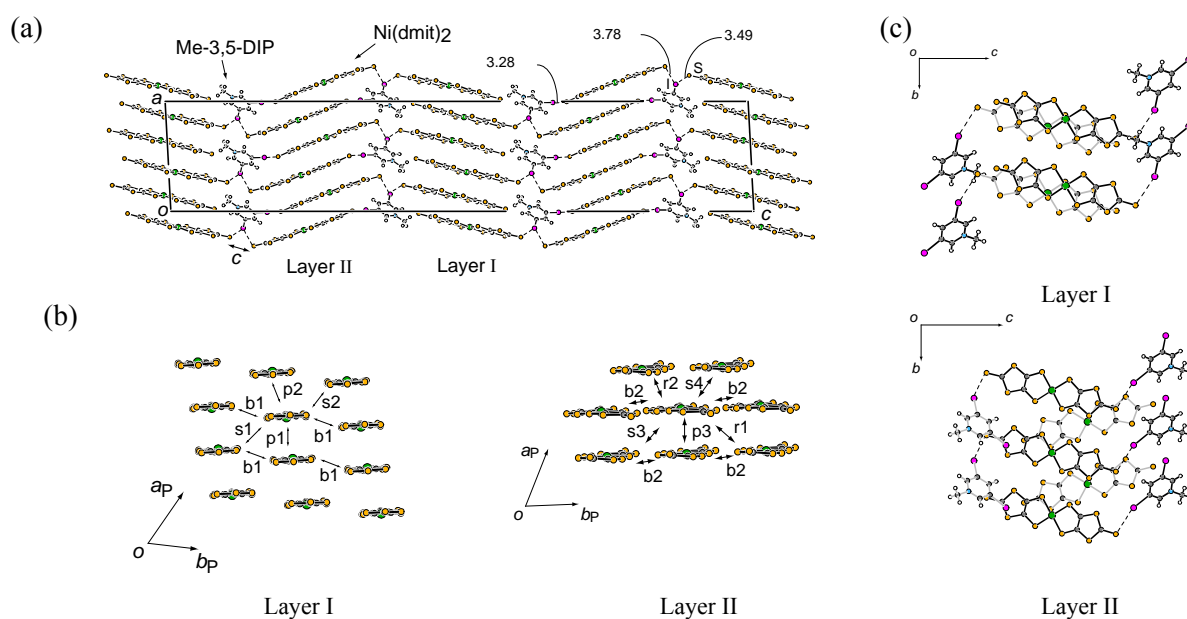


Fig. 2 Crystal structure of (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: (a) side view, (b) end-on projection and (c) overlapping mode.

Table 1 Calculated overlap integrals ( $S$ ) among LUMOs ( $\times 10^{-3}$ ) for (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

p1	p2	b1	s1	s2	p3	r1	r2	s3	s4	b2	c
23.4	-0.379	0.410	-0.663	0.673	-13.3	-0.504	-8.80	-0.504	-8.80	0.676	0.303

一方、Layer II では、アニオン 1 分子が 2 分子を橋掛けするようにして重なる‘spanning overlap’のような配列となっている。この塩では 2 枚周期となっているが、このような周期のものはこれまで報告例がない。<sup>2)</sup>我々の知り得る限りこれは新規の配列様式である。

カチオン上の I 原子と Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子末端のチオンとの間には 3 パターンの S⋯I 相互作用が存在し、その距離は 3.28 (A), 3.49 (B), 3.78 (C) Å である (Fig. 2)。パターン A は、van der waals 半径の和より 15 %程度短く、Layer II における Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンの分子平面に対して水平方向の向きを決めるようにして相互作用している。このことが新規配列と関連していると考えられる。また、パターン B、C は Layer I の Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンに対して二量化を強める方向に相互作用している。

電気抵抗測定の結果を Fig. 3 に示す。 $a$  軸方向の抵抗率は室温で 0.05 Ω cm であり、途中 190、75 K 付近に変曲点を持つが、ヘリウム温度付近まで金属的に振舞った。一方、 $b$  軸方向の抵抗率は、300 K 付近では金属的に振舞うが、途中 190 K 付近から温度下降に伴って抵抗は増大し、75 K 付近からヘリウム温度付近までは再び金属的に振舞った。

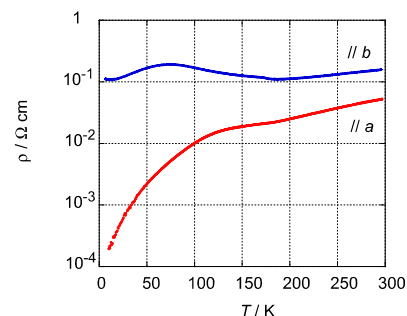


Fig. 3 Electrical resistivity of (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

強束縛近似に基づくバンド計算の結果を Fig. 4 に示す。Layer I では、Ni(dmit)<sub>2</sub> 二量体間の相互作用が小さく、0.02 eV と極端に狭いバンド幅が得られたため、伝導電子が局在化していると考え、Layer II についてのみ結果を示す。LUMO および HOMO ( $\Delta = 0.7$  eV) を含めた計算結果は、HOMO–LUMO バンドの逆転が起こっていないことを示した。計算で得られたフェルミ面は、 $a_p^*$ 、 $b_p^*$  ( $a_p = a/2 + b/2$ ,  $b_p = b$ ) 軸方向に対してそれぞれ閉じた円筒となった。

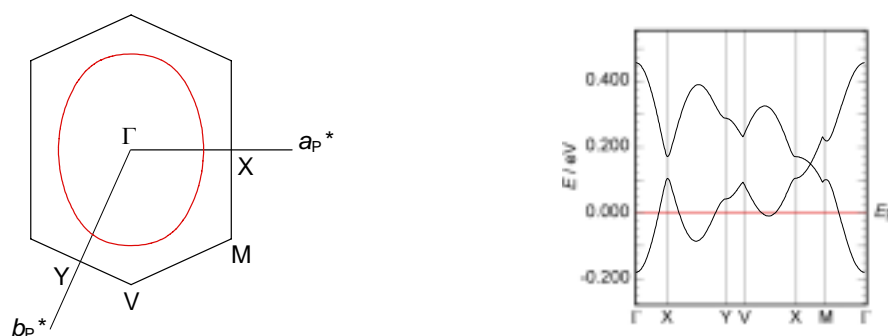


Fig. 4 Calculated Fermi surface (left) and band structure (right) of (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

- 1) 日本化学会第 85 回春季年会予稿集、3G4-37.
- 2) R. Kato, *Chem.Rev.*, **104**, 5319 (2004).