

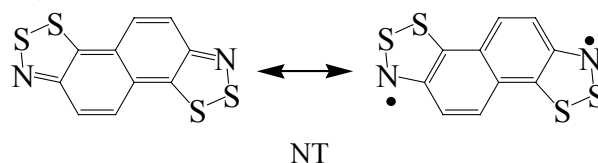
### 3P021 環状ジチアゾール化合物 NT を用いた分子間化合物の合成と物性

(名大院理<sup>1</sup>・名大物質国際研<sup>2</sup>)

○岡本健太郎<sup>1</sup>、田中利幸<sup>1</sup>、西原禎文<sup>1</sup>、藤田渉<sup>2</sup>、阿波賀邦夫<sup>1</sup>

#### 【序】

環状チアジラジカルは、固体状態において S...N あるいは S...S 原子間接触を介した強い分子間相互作用を有し、多次元の磁気ネットワークを形成する、などの特徴から分子磁性体の構成要素として注目を集めている。Naphtho(2,1-d: 6,5-d')bis([1,2,3]dithiazole) (NT)はキノン型構造をとるため閉殻であるが、固体状態では ESR シグナルが観測され、バイラジカル的な熱励起状態が存在すると予想される分子である。中性の NT は金色の金属光沢を有しており、光学的性質にも興味を持たれる。また、NT は TTF と同程度のドナー性を有し、可逆に中性、ラジカルカチオン、ジカチオン状態や部分酸化状態を取りうることで Oakley らのグループによって報告されているため、新たな分子性導体の構成要素としても期待される。本研究では NT と種々のアニオンとの分子間化合物を電解法等により合成し、結晶構造解析および各種物性測定を行った。



#### 【実験・結果】

##### ○Ni(dmit)<sub>2</sub>錯体

Ni(dmit)<sub>2</sub>錯体は、[n-Bu<sub>4</sub>N][Ni(dmit)<sub>2</sub>]を支持電解質として用い、電解法により合成した。黒色板状結晶として得られた[NT][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>のX線結晶構造解析結果を図1に示す。Ni(dmit)<sub>2</sub>は二量体を単位とした[-1 1 0]方向への一次元カラムを形成しており、カラム間にはS...S原子間近接が確認された。また、NTはa軸方向に等間隔にスタックし、Ni(dmit)<sub>2</sub>の二量化を助ける形で配位していた。

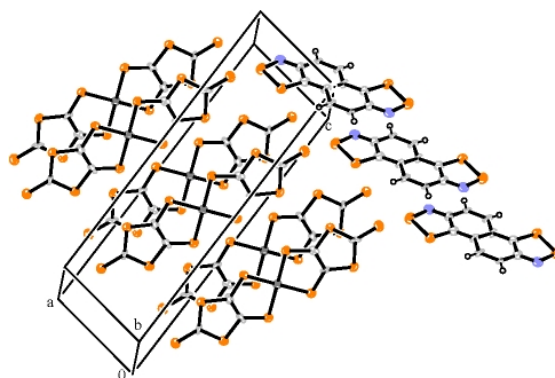


図1 [NT][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の結晶構造

磁気測定を行った結果、常磁性磁化率において 50 K 付近に異常が観測された。また、多結晶サンプルでは半導体的挙動を示し、室温で 0.3 Ω cm 程度の高い伝導度を示した。当日は単結晶サンプルの伝導度や NT の電子状態についても報告する予定である。

##### ○TCNQおよびF<sub>1</sub>TCNQ錯体

TCNQ錯体は拡散法、電解法、共昇華法のいずれによっても同じ構造の結晶が得られた。X線結晶構造解析結果を図2に示す。ドナーとアクセプターが2分子ずつ交互に積み重なったDDAA型の構造を有していることが分かった。その電気伝導度を測定したところ、半導体的な挙動を示した。室温での比抵抗は 10.6 kΩ cm であり、活性化エネルギーは 290 meV となった。電荷移動量の変化による伝導性の向上を目指して、拡散法により F<sub>1</sub>TCNQ 錯体を合成した。その結果、TCNQ 錯体とほぼ同一の構造を有しながら、室温での比抵抗は 5.4 kΩ cm、活性化エネルギーは 162 meV

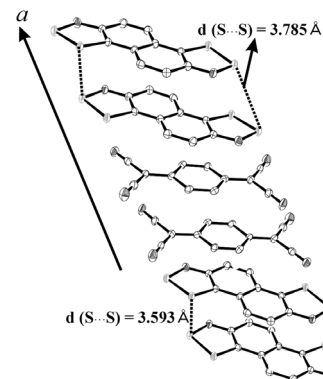


図2 [NT][TCNQ]の結晶構造

となり、いずれもTCNQ錯体の半分程度の値であった。

#### ○I<sup>-</sup>ならびにI<sub>3</sub><sup>-</sup>との錯体

NTによる導電性の寄与を考察するため、シンプルなアニオンI<sup>-</sup>ならびにI<sub>3</sub><sup>-</sup>との錯体合成を電解法により試み、それぞれの結晶育成に成功した。図3にNT・Iの結晶構造を示す。NTはスタッキングカラム構造を形成しており(図3(a))、またヨウ素をはさんだNT一次元鎖間にS⋯N原子間近接が確認された(図3(b))ことから3次元的な相互作用の存在が予想される。単結晶のESRスペクトルやNTのS-S-N環結合長からNTは1価のラジカルカチオンとして存在していると予想される。単結晶での伝導度測定の結果は半導体的挙動を示し、室温での比抵抗は400 Ω cm<sup>-1</sup>、またその温度依存性から活性化エネルギーは270 meVと見積もられた。

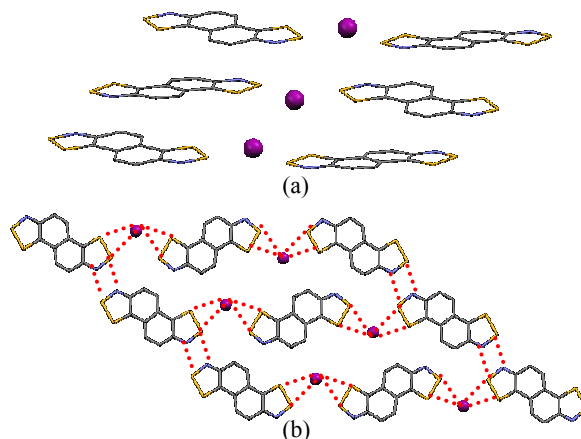


図3 NT・Iの結晶構造

(a)NTのスタックの様子 (b)一次元鎖間の構造

図4に支持電解質として[n-Bu<sub>4</sub>N]I<sub>3</sub>を用いて得られた結晶の構造を示す。非対称単位は[NT]<sub>3.5</sub>[I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Iである。NTは図4(a)に示した7分子を単位とした一次元カラムを形成し、点線で示した部分ではS⋯S原子間近接が確認された。また、NTカラム間にはヨウ素イオン種の一次元鎖が存在し、各カラムは分離されていた(図4(b))。NTのS-S-N環結合長からNTは部分酸化状態であることが示唆された。単結晶での伝導度測定の結果は半導体的挙動を示し、室温での比抵抗は75 Ω cm<sup>-1</sup>、活性化エネルギーは190 meVと見積もられた。

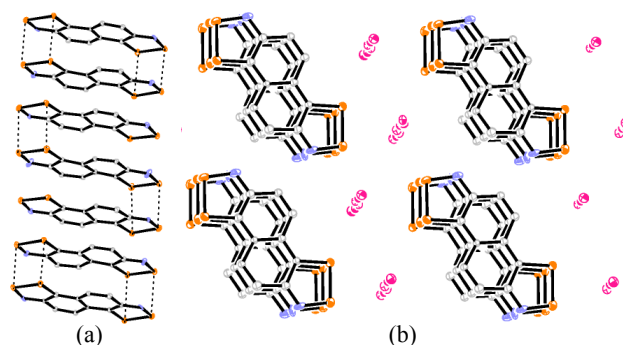


図4 [NT]<sub>3.5</sub>[I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Iの結晶構造

(a)NTのスタックの様子 (b)スタック方向から見た様子

#### 【考察】

NTは対イオンの種類により多様な分子配列をとり、多くの場合分子間でS⋯S、S⋯N原子間近接を介した多次元ネットワーク構造を形成していた。また、NTは部分酸化状態あるいはラジカルカチオン状態をとっており、酸化状態を制御しうることが明らかとなった。I<sup>-</sup>ならびにI<sub>3</sub><sup>-</sup>との錯体においてはどちらもNTのカラム構造が確認され、半導体ではあるが比較的高い伝導性を示した。この場合ヨウ素イオン種は伝導に関与していないことから、NTは伝導体としての潜在能力を有していることを示唆している。今後さらなるアニオンを用いて結晶構造制御を行うことができれば、金属的伝導性を示す錯体を得られる可能性がある。