

# 分子性導体 M(dmit)<sub>2</sub> 塩における カチオン…アニオン相互作用

(理化学研究所・科学技術振興事業団) 加藤礼三・中尾朗子  
Cation…Anion Interactions in Conducting Metal-dmit Complexes  
(RIKEN, JST) KATO, Reizo; NAKAO, Akiko

金属ジチオレン錯体 M(dmit)<sub>2</sub> (M=Ni, Pd; dmit=1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)は、様々な電気伝導性アニオンラジカル塩を与える。分子性導体の電子状態は、伝導を担う分子の配置や配向に強く依存するため、我々はこれらを制御するために、カチオンとアニオンとの間に働く超分子的相互作用の利用を試みている。含 Te カチオンとの間の Te…S 相互作用を用いた例はすでに報告したが、今回、カチオンとしてヨードニウムイオンを用いて I…S 相互作用を示す Ph<sub>2</sub>I[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> を新たに得たので、その結晶および電子構造等について報告する。

Ph<sub>2</sub>I[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> は、Ph<sub>2</sub>I·PF<sub>6</sub> と (n-Bu)<sub>4</sub>N[Ni(dmit)<sub>2</sub>] をアセトン中 20°C で反応させ、黒色板状結晶として得た。結晶学的データ：空間群 P $\bar{1}$ , a=17.980(3), b=19.641(6), c=7.466(3) Å, α=99.58(3), β=97.83(2), γ=84.17(2)°, V=2567(1) Å<sup>3</sup>, Z=2, R=0.0564。Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>カチオンは、結晶学的に独立な3個の Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子 (1,2,3; Fig.1) との間に、van der Waals 距離 (4.0Å) よりも短い I…S 接触を形成している。Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子は新規の 2×4κ-型配列をとっている (分子 1,2,3 と分子 1',2',3' は対称心で関係づけられている)。Fig.2 に LUMO の重なり積分を示す。Tight-binding 近似のバンド計算は、ac 面内での異方性が比較的小さい金属であることを示している。実際には、室温での比抵抗が約 1Ωcm で、118K 近傍で半導体-絶縁体転移を示す。

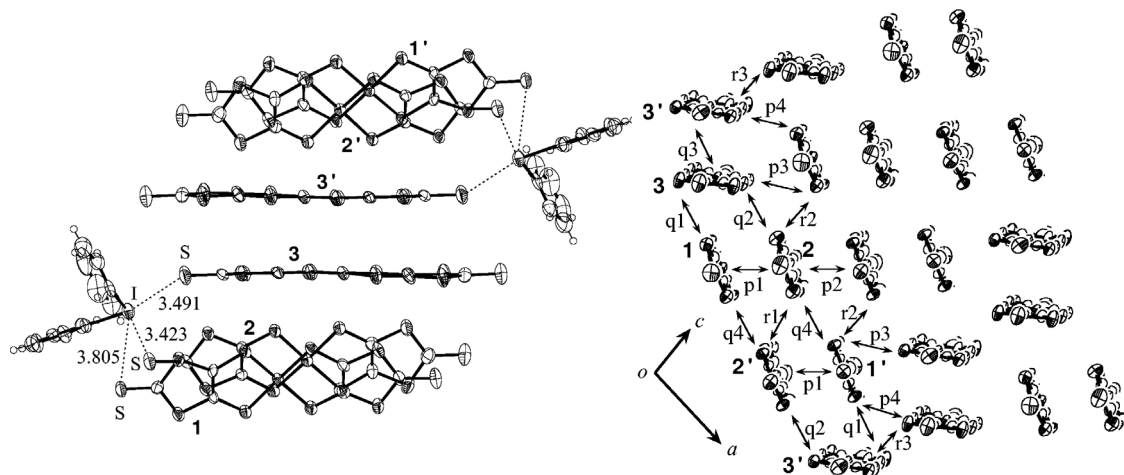


Fig. 1 Cation…anion contacts in Ph<sub>2</sub>I [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

Fig. 2 Overlap integrals between LUMOs ( $\times 10^{-3}$ ); p1=3.36, p2=-0.94, p3= 1.20, p4=-1.07, q1=1.70, q2=1.04, q3=-6.75, q4=-0.47, r1=-2.36, r2= -2.04, r3=4.74.