

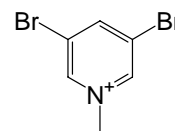
含ハロゲンカチオンを対イオンとする超分子アニオンラジカル塩の合成および電気特性

(埼玉大理・理研・科学技術振興機構) 高坂洋介・山本浩史・中尾朗子・加藤礼三
Preparation and electrical conductivity of supramolecular anion radical salts with halogen-containing cations. (Saitama University, RIKEN, JST-CREST) KOSAKA, Yosuke; YAMAMOTO, Hiroshi M.; NAKAO, Akiko; KATO, Reizo

ハロゲン相互作用は、カチオンラジカル塩における構造と形式電荷の制御に非常に有用であることが知られているが、¹アニオンラジカル塩に適用した例はまだ少ない。我々は、含ハロゲンカチオンを新規に合成し、超分子アニオンラジカル塩を開発した。

結晶作成は、Me-3,5-DBP (*N*-methyl-3,5-dibromopyridinium)の過塩素酸塩を支持電解質とし、(NBu₄)[Ni(dmit)₂]を、アセトン/アセトニトリル混合溶媒 (1:1)中で定電流電気分解 (0.5 μA)して行った。

得られた黒色板状晶(Me-3,5-DBP)[Ni(dmit)₂]₂ は、単位格子に 4 分子の Ni(dmit)₂ アニオン (A, A', B, B')を含む。分子 A、B と分子 A'、B'は対称心



(Me-3,5-DBP)⁺

で関連づけられている。Ni(dmit)₂ アニオンは、*a*-*b* 方向に 4 枚周期のカラムを形成している (Fig. 1)。カラム内では二量化が起きている (A-A'間)。カチオン上の Br と Ni(dmit)₂ アニオンの末端 S との距離は 3.24、3.08 Å である。これはいずれも van der Waals 半径の和 (3.65 Å)より 10 %以上短く、ハロゲン相互作用が存在している。カチオンは、この相互作用によってカラム間を架橋している。Br 原子と M(dmit)₂ のアニオンラジカルとがネットワークを形成したのは、我々の知る限りではこれが初めてである。Fig. 1 に LUMO の重なり積分を示す。カラム間の重なりは小さい。電気抵抗は半導体的に振舞い、室温伝導度は 0.31 Scm⁻¹、活性化エネルギーは 0.06 eV である。これは強束縛近似に基づくバンド計算の結果ともよく一致する。

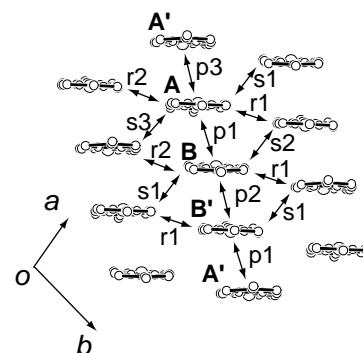


Fig. 1 Overlap integrals between LUMOs ($\times 10^{-3}$); $s_1 = 0.096$, $s_2 = -2.04$, $s_3 = 1.77$, $p_1 = 3.39$, $p_2 = 1.57$, $p_3 = 18.0$, $r_1 = -0.36$, $r_2 = -0.46$.

当日は、その他のアニオンラジカル塩についても報告する。

1. H.M. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5905 (1998).