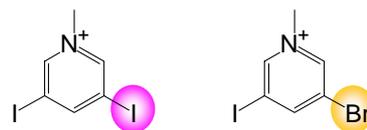


2D03 局在スピと伝導電子とが共存した複合アニオン層構造を持つ Ni(dmit)₂ 塩

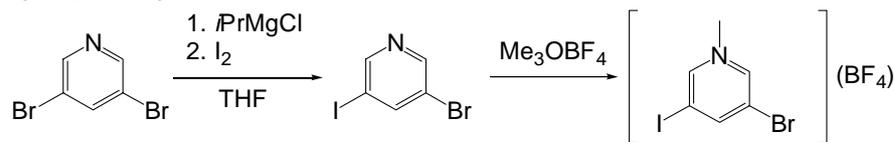
(埼玉大理¹・理研²・JST-CREST³・高エネルギー加速機構⁴) 高坂 洋介^{1,2,3}, 山本 浩史^{2,3}, 中尾 朗子⁴, 深谷 敦子², 田村 雅史^{2,3}, 加藤 礼三^{1,2,3}

【序】 Ni(dmit)₂ 分子末端のチオケトンは、様々なカチオンと超分子相互作用を形成することができ、特にハロゲン化ピリジニウムカチオンとの塩は興味深い。(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ (Me-3,5-DIP = *N*-methyl-3,5-diiodopyridinium) は2つの結晶学的に独立な Ni(dmit)₂ アニオン層 (Layer I, II) を持ち、Layer I に局在スピを、Layer II に伝導電子を含んだ、新しい磁性分子性導体である¹。今回、この (Me-3,5-DIP)⁺ 上のヨウ素1つを臭素に置換したカチオン (Me-3,5-BIP)⁺ (= *N*-methyl-3-bromo-5-iodopyridinium) から同形結晶を得ることができたので、その構造および物性について報告する。



Me-3,5-DIP Me-3,5-BIP
Figure 1. Molecular structures of dihalopyridinium cations.

【実験】 カチオン (Me-3,5-BIP)⁺ は、ジブロモピリジンを *i*PrMgCl、I₂ でヨウ素置換した後²、Meerwein 試薬 (Me₃OBF₄) でメチル化することにより、BF₄ 塩として得られた。



(Me-3,5-BIP)[Ni(dmit)₂]₂ の単結晶は、(Me-3,5-BIP)BF₄ と (*n*Bu₄N)[Ni(dmit)₂] とのアセトン/アセトニトリル混合溶液 (v/v = 1:1) 中で、電流を反転 (0.5 μA; 80:20/s) させながら電気分解することにより、黒色板状晶として得られた (30 °C)。

【結果および考察】 Figure 2a に結晶構造を示す。結晶学的データ: monoclinic, 空間群 *C*2/*c*, *a* = 14.22(5), *b* = 6.44(1), *c* = 76.15(2) Å, β = 93.83(9)°, *V* = 6950.19(3) Å³, *Z* = 8, *R* = 0.071.

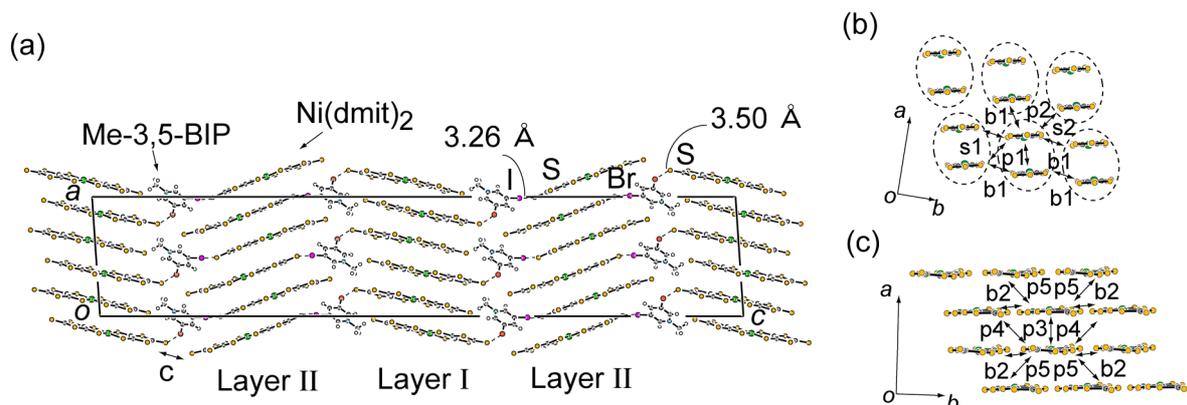


Figure 2. Crystal structure of (Me-3,5-BIP)[Ni(dmit)₂]₂: side view (a), end-on projection of Ni(dmit)₂ anions in Layer I (b) and in Layer II (c). Overlap integrals (*S*) among LUMOs (×10⁻³) are as follows: (Layer I) p1 = 24.43, p2 = -1.52, s1 = -0.69, s2 = 1.23, b1 = 3.03 (Layer II) p3 = -12.29, p4 = -0.51, p5 = -9.69, b2 = 0.74, (interlayer) c = 0.18.

カチオン上のヨウ素が臭素に替わり、単位胞の体積は Me-3,5-DIP 塩に比べて約 2 % ほど小さい。単位胞中に含まれる 4 つの Ni(dmit)₂ アニオン層の内 2 つが結晶学的に独立で (Layer I, II) Layer I と II は、*c* 軸方向に交互に並んでいる。超分子相互作用を形成したカチオン上のハロゲンと Ni(dmit)₂ アニオン末端のチオケトンとの距離は、3.26 Å (I⋯S) 3.50 Å (Br⋯S) である。

Layer I において、Ni(dmit)₂ アニオンは積層してカラムを形成している (Figure 2b)。カラム内の二量体内および二量体間の面間距離は 3.44, 3.80 Å であり、重なり積分の値からも強い二量化が示唆される。各二量体間の重なり積分 (*b*₂, *p*₂, *s*₁, *s*₂) の値は、Me-3,5-DIP 塩と比べていずれも大きい。このため、tight-binding 計算より求められたバンド幅は 8~9 倍広がっている (Me-3,5-DIP 塩: ca. 20 meV, Me-3,5-BIP 塩: ca. 170 meV)。しかし、二量体内のオンサイトクーロン反発の方が大きく、Mott 絶縁化状態にあると予想される。

一方 Layer II では、Ni(dmit)₂ アニオンはカラムを形成しておらず、spanning-overlap と呼ばれる配列³を示す (Figure 2c)。各重なり積分の値は、Me-3,5-DIP 塩と大きな違いはなく、同様にフェルミ面の断面は楕円で、二次元金属として振舞うことが tight-binding 計算より示唆される (Figure 3a)。

電気抵抗測定の結果を Figure 3b に示す。*ab* 面内では基本的に金属的に振る舞い、tight-binding 計算の予想と一致する。また、面間方向 (*//c*) の室温付近における抵抗率は、面内方向 (*//a*, *//b*) に比べて 2 桁近く大きく、基本的には半導体的に振舞うことから、Layer I が Mott 絶縁化状態にあり、伝導層 (Layer II) に挟まれた厚い絶縁層の役割を果たしていることが支持される。各軸方向とも大まかな振る舞いは Me-3,5-DIP 塩とほぼ同じであるが、抵抗率の絶対値は 1 桁近く大きい。

当日は、磁化率測定の結果についても報告する予定である。

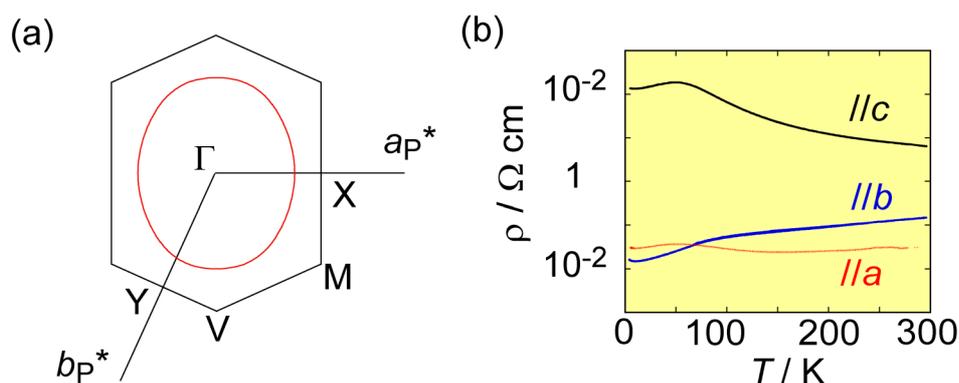


Figure 3. Calculated Fermi surface ($a_p = (a + b)/2$, $b_p = b$, $c_p = c$) for Layer II (a) and electrical resistivity (b) of (Me-3,5-BIP)[Ni(dmit)₂]₂.

- (1) 日本化学会第 86 回春季年会予稿集、4E1-38.
- (2) F. Cottet *et al.* *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 327.
- (3) R. Kato *et al.* *Chem. Lett.* **1988**, 865.