誘電性ローター型カチオンと[Ni(dmit)₂] を組み合わせた有機伝導体の構造と物性

(東京理大理)○小原 拓郎・谷澤 唯人・金友 拓哉・榎本 真哉 Crystal structure and physical properties of organic conductor with a rotor-type dielectric cation. (Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science) ○Takuro Kohara, Yuito Tanizawa, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

[Ni(dmit)₂] is known as an anionic acceptor molecule, which construct a metallic conductor. In this study, we aim to develop a functional material with combination of conducting and simultaneously. For dielectric molecules, first step, introduced phenylenebis(triphenylphosphonium) (H-PTPP) as a cation molecule to construct a radical ion salt with [Ni(dmit)₂]. Single crystal X-ray structural analysis showed that the composition of obtained compound was (H-PTPP)[Ni(dmit)₂]₆(1,1,2-trichloroethane) (1), which became a partial oxidizing state. As shown in Figure 1, acceptor and counter cation formed a segregated stacking structure. These structural character were expected to be a metallic behavior, however, it became semi-conductor. The magnetic measurements revealed that the accepter molecule become a radical anion state. Moreover, the antiferromagnetic interaction existed. To introduce a polarization to the counter cation, now we trying to synthesize a fluorinated H-PTPP, and attempt to construct a radical ion salt with [Ni(dmit)₂]. In the presentation, we will discuss the changes in physical properties of these compounds, including dielectric properties.

Keywords : organic conductor; conductivity; dielectric; [Ni(dmit)₂]

アニオン性アクセプター分子[Ni(dmit)2] は高い平面性による積層構造と、部分酸化状態による金属伝導を示すことが知られる。本研究では対カチオンにローター分子を用いて伝導性と誘電応答性が切り替わる複合機能性材料の開発を目指す。ローター分子導入が可能であることを実証するため、1,4-phenylenebis(triphenylphosphonium) (H-PTPP) を用いた。 単結晶 X 線構造解析より、得られた化合物は(H-PTPP)[Ni(dmit)2] $_6$ (1,1,2-trichloroethane) (1) の組成で、アクセプター分子は部分酸化状態の分離積層構造(図 1) を示すことが分かり、金属伝導性が期待できる。しかし、バンド計算からは半導体的挙動が予想され、実際に伝導度測定の結果、900 K 程度のギャップを持つ半導体であった。ESR 測定から、1 はラジカルアニオン状態であるこ

とが分かった。さらに、磁化率測定の結果より、アニオン層内に反強磁性的相互作用が働いていることが示唆された。現在、分子内分極を導入する目的で、H-PTPPのローター部位をフッ素置換した1と同型化合物の合成に取り組んでおり、二種類の有機伝導体について、誘電性を含む物性の変化を議論する予定である。

図1 1の結晶構造