

1C17 PO-CONHC₂H₄N(CH₃)₃ カチオン及びその[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性

(阪大院・理)○坏広樹, 中澤康浩

Structures and properties of PO-CONHC₂H₄N(CH₃)₃ cation and its [Ni(dmit)₂] salt

(Osaka Univ.) ○Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

【序】私達は今まで、安定有機ラジカルに-SO₃⁻基を導入してアニオンとし、これを対アニオンとする TTF や BEDT-TTF (ET)錯体を作成し、その構造と物性について報告してきた。しかし、これらの塩では今の所伝導電子と磁性電子との顕著な相互作用は現れていない。一方、PO ラジカル (2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) 誘導体アニオンの塩では最近、アニオン層の分極が伝導層の電子構造に影響を与える例がいくつか出てきた。これらは主に2つに分類でき、一つはκ-β⁻-(ET)₂A1 (**1**)を代表とするもので、今まで3種得られている。もう一つは2014年の分子科学討論会で報告したα-(ET)₂A2·3H₂O (**2**)である。**1**では図1左に模式図を示したが、アニオン層内ではアニオンはすべて同じ方向を向き分極しているが、ドナー層を挟んだ隣のアニオン層は逆を向いていて、結晶全体では分極は打ち消されていた。負電荷に囲まれたドナーA層とラジカルに囲まれて負電荷からは遠いドナーB層の2種があり、両層の価数が異なるセルフドーピングが起きていた。**2**では図1右に模式的に示した通り、アニオン層内でアニオンは同じ方向を向き分極していて、ドナー層を挟んだ隣のアニオン層でもアニオンはほぼ同じ方向を向き、結晶全体に渡り分極していた。このような塩ができる理由は定かではないが、PO ラジカルを含む塩でよく得られている。さて我々は今回、PO ラジカルを含む構造の似たカチオン(**C1**)の合成に成功し、[M(dmit)₂]塩(M = Ni, Pd)を得ることができたので報告する。

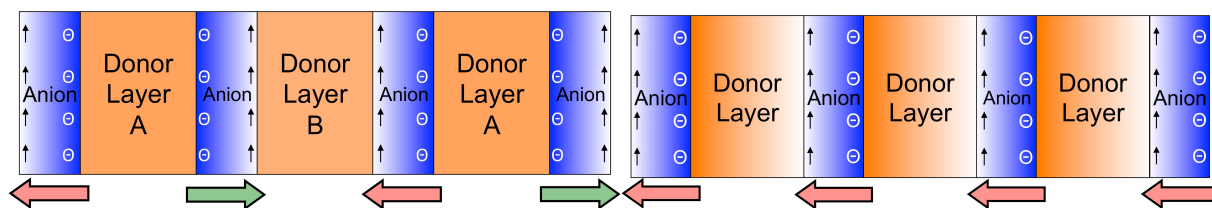
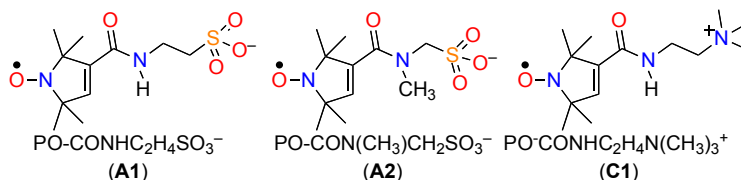


図1. 分極アニオン層を有する結晶 **1**(左)および **2**(右)の結晶構造の模式図

【結果と考察】塩化メチレン中で PO-COOH, H₂NC₂H₄N(CH₃)₃Cl·HCl, DCC, DMAP を10日から1ヶ月ほど攪拌することにより目的カチオン **C1** を塩化物として得た。収率は38%であった。潮解性を示したため、結晶をキャピラリーに封管して X線構造解析を行った ($R = 6.5\%$)。分子構造を図2

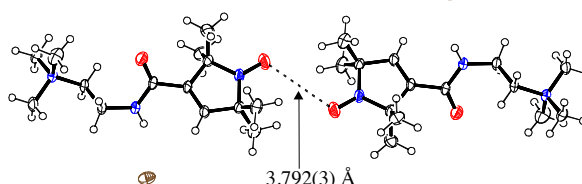


図2. (C1)Clの構造

に示す。スピン中心間に接触があり(図 2)、SQUID 測定の結果、Curie-Weiss 則にフィットすると、 $C = 0.377 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -2.1 \text{ K}$ となり、反強磁性相互作用が見られた。

アセトニトリル中で(C1)Cl と $(n\text{-Bu})_4\text{P}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ との電解を行ったところ、黒色針状晶が得られ、X 線構造解析の結果、 $\text{C1}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**)であることが判った ($R = 6.9 \%$)。結晶構造を図 3 に示す。図 4 に

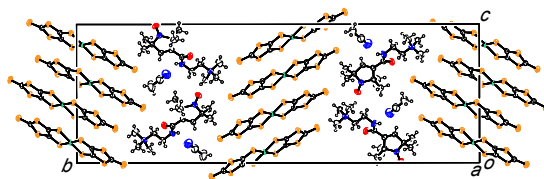


図 3. $\text{C1}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**)の結晶構造

アクセプター配列を示した。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は 2 次元伝導層を形成している。BAA'B'の 4 量体を組んでいて、4 量体どうしは分子長軸方向に 1/4 ほどスリップしていることから、電子が 4 量体内で対形成していると考えられ、バンド絶縁体であることを示唆する。磁化率の測定を行った。結果を図 5 に示す。室温ではほぼ 2 つスピンがあることが図 5a より分かり、カチオンのラジカル上だけでなく、アクセプター層の上にもスピンがあることが分かる。低温ではスピン濃度はほぼ 1 になっていることから、低温ではラジカル上のスピンが優勢だとして 2-4 K で

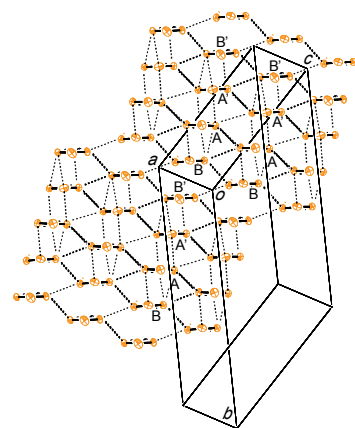


図 4. **3** の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列

フィットしたところ、 $C = 0.313 \text{ emu K/mol}$, $\theta = +0.08 \text{ K}$ であった。これをラジカル上のスピンとみなし、全体から差し引いた残りを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 層のスピンとし、図 5b に示した。Curie-Weiss 則にフィットすると、 $C = 0.378 \text{ emu K/mol}$, $\theta = -35.8 \text{ K}$ であった(図 5b の赤線)。低次元磁性体のようなブロードピークが低温で無いのは不思議である。詳細は当日報告する。さて、カチオン層の構造を見てみると、 c 軸に沿って $\uparrow\downarrow$ のように並んでいて、分極が残っているが、アクセプター層を挟んだ隣の層では分極が逆を

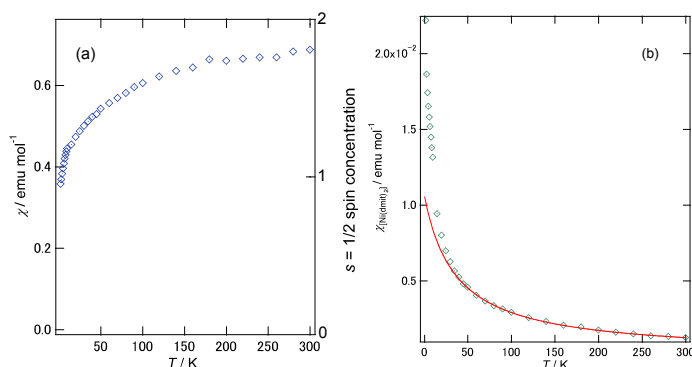


図 5. **3** の磁化率の温度依存。(b)は $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 上のスピン。

向いていて、結晶全体には分極は残っていないことが分かる。模式図を図 6 に示した。

アセトニトリル中で(C1)Cl と $(n\text{-Bu})_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ との電解を行ったところ、黒色針状晶が得られ、X 線構造解析の結果、 $\text{C1}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**4**)であることが判った ($R = 7.9 \%$)。Ni 塩とは同型ではないが、同様の分極構造(図 6)を有していた。これらは新しい分極様式と言える。構造の詳細および物性については当日報告する。

本研究は(公財)村田学術振興財団研究助成により行われた。

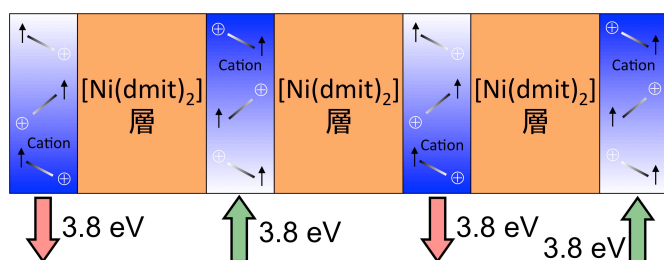


図 6. **3** の結晶構造の模式図