## 1Pa127

## アルキルピリジニウム置換フェルダジルラジカルの Pd(dmit)<sub>2</sub>塩の磁性と伝導性

## (愛媛大理・分子研<sup>\*</sup>) 〇吉田顕二・神原貴尚・小原敬士・東長雄・向井和男・ 奥田一樹<sup>\*</sup>・井上克也<sup>\*</sup>

<序> 有機ラジカルイオン塩は、ドナーとアクセプターの組み合わせを変えることにより、様々 な磁性や伝導性を示す。我々の研究室では、フェルダジルラジカルカチオンと種々のアクセプタ ーの塩を合成し、その中から磁性と伝導性を兼ね備えた興味ある物質の開発を目指している<sup>1),2)</sup>。 本研究ではドナーとしてフェルダジルラジカルカチオンを、アクセプターとして Pd(dmit)<sub>2</sub> アニオ ンを用いることにより、8 種類の有機ラジカルイオン塩([p-MePyDV]<sup>+</sup><sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(1)、 [*m*-MePyDV]<sup>+</sup><sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(2)、[*p*-EtPyDV]<sup>+</sup><sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(3)、[*m*-EtPyDV]<sup>+</sup><sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(4)、 [*p*-MePyDV]<sup>+</sup>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>(5)、[*m*-MePyDV]<sup>+</sup>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>(6)、[*p*-EtPyDV]<sup>+</sup>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>(7)、 [*m*-EtPyDV]<sup>+</sup>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>(8))(Fig. 1)を合成し、その磁化率<sub>XM</sub>(1.8 ~300 K)、ESR(77 ~ 300 K)、 および伝導度( $\sigma$ )を測定した。また、単結晶の作成に成功した塩(1)に関しては結晶構造解析を行い、磁化率および ESR の測定結果と比較、検討した。



Fig. 1 Molecular structures of (2:1) [p-MePyDV]<sup>+</sup><sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and (1:3) [p-MePyDV]<sup>+</sup>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> salts

<実験> p-および m-ピリジル置換フェルダジルラジカ ルをヨウ化メチル(エチル)と反応させることによりラジカ ルカチオンのヨウ化物塩( $[V]^{+}[I]^{-}$ )を合成した。次に、 CH<sub>3</sub>OH 中でヨウ化物塩と $[n-Bu_4N]^{+}_2[Pd(dmit)_2]^{2-}$ を反応さ せることで、4種の(ラジカル: Pd(dmit)\_2) = (2:1)塩を合 成した。さらに、酢酸、無水酢酸、アセトン中で(2:1) 塩(1) ~ (4)の空気酸化を行ったところ、(1:3)Pd 塩(5) ~ (8)が得られた。

<結果と考察> (2:1) $Pd(dmit)_2$ 塩(1) ~ (4)の $\chi_M$ の値 は低温に行くにつれていずれも上昇した。300Kにおける



**Fig. 2** Molecular structure of salt (1)

 $\chi_{M}T$ の値はいずれも1個のS=1/2 スピンに 対して期待される値0.376 K・emu/mol よりは 大きく、また、2個のスピンに対して期待され る0.752 K・emu/mol より小さい値となってい る。(2:1)塩(1)の結晶構造をFig.2 に示した。 フェルダジルラジカルカチオンは dimer 構造 をとっていることがわかるが、 $\chi_{M}$ にはピーク は見られず、Curie – Weiss 則( $\theta$ = - 6.7 K)で説 明できる。ESR 測定によって得られた *g*- value は(2:1)Pd 塩(1) ~ (4)において、*g* = 2.0033 ~ 2.0038 と互いに似た値を示し、また、温度 変化も見られなかった (see Table 1)。さらに、 これらの*g*値がラジカルの*g*値とほぼ同じ値を



**Fig. 3**  $\log \rho$  vs. kK / T plot

示すことから、 $[Pd(dmit)_2]^2$ 部分からの磁性への寄与がないことがわかった。塩(6)、(7)、(8)において g 値は異方性  $(g_{//}, g_{\perp})$  をもち、温度依存性は見られなかった。さらに、 $g_{av} = 1/3(g_{//} + 2g_{\perp})$  値が  $\beta$ '- Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>P[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の  $g_{av} \ge [p-MePyDV]^{+}[I]$ の g 値 (g = 2.0037)の平均に近い値を示すこ とより、 $[Pd(dmit)_2]_3$ 部分の S = 1/2 スピンが磁性に寄与していると考えられる。

これら 8 種の塩の室温での伝導度( $\sigma_{RT}$ )と活性化エネルギー( $E_A$ )を Table 1 に示した。(1:3)Pd 塩(5) ~ (8)は全て半導体的挙動を示し、磁気半導体であることがわかった(see Fig. 3)。

			300 K	77 K
Salts	$\sigma_{\rm RT}/{\rm S~cm^{-1}}$	$E_{\rm A}/{\rm eV}$	g - value	<i>g</i> - value
$[p-MePyDV]^{+}_{2}[Pd(dmit)_{2}]^{2-}(1)$	6.5×10 <sup>-5</sup>	_	2.0038	2.0038
$[m-MePyDV]^{+}_{2}[Pd(dmit)_{2}]^{2-}(2)$	8.7×10 <sup>-5</sup>	—	2.0034	2.0033
$[p-EtPyDV]^{+}_{2}[Pd(dmit)_{2}]^{2-}(3)$	$2.2 \times 10^{-5}$	—	2.0038	2.0037
$[m-\text{EtPyDV}]^{+}_{2}[\text{Pd}(\text{dmit})_{2}]^{2-}(4)$	2.4×10 <sup>-6</sup>	_	2.0034	2.0034
$[p-MePyDV]^+[Pd(dmit)_2]_3^-(5)$	0.87	0.073	—	_
$[m-\text{MePyDV}]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3^-(6)$	1.4	0.074	2.0177	2.0184
$[p-\text{EtPyDV}]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3^-(7)$	0.51	0.072	2.0169	2.0172
$[m-\text{EtPyDV}]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3^-(8)$	1.0	0.083	2.0179	2.0194
$[p-MePyDV]^+[I]^-$	_	_	2.0037	2.0037
$\beta$ '- Et <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> P[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	_	_	_	2.038

**Table 1** Conductivities ( $\sigma_{RT}$ ), activation energies ( $E_A$ ) and g – value of salts (1)

 $\sim$  (8) and related compounds

1) K. Mukai, T. Hatanaka, N. Senba, T. Nakayashiki, Y. Misaki, et al., Inorg. Chem., 2002, 41, 5066.

2) K. Mukai, S. Jinno, Y. Shimobe, N. Azuma, M. Taniguchi, et al., J. Mater. Chem., 2003, 13, 1614.