1Pp131 分子内に正電荷を持つ 6-オキソフェルダジルラジカルの [Ni(dmit)₂]塩の構造、磁性、及び伝導性

(愛媛大理・分子研^{*}) ○水口斉・吉田顕二・小原敬士・東長雄・向井和男・ 奥田一樹^{*}・井上克也^{*}

[緒言] 近年、磁性と伝導性とを併せ持った新しい機能 性材料に興味がもたれている。当研究室においてもフェ ルダジルラジカルを用いた電荷移動錯体の合成に取り 組んでいる。^{1,2)}本研究では、ドナー分子として3位にト リメチルアンモニオフェニル基を持つ、6オキソフェル ダジルラジカルカチオン3種(see Fig. 1)を、アクセプタ 一分子として分子性超伝導やスピンラダーなどの興味 深い物性を示す Ni(dmit)₂アニオンを用い、両者の間の電 荷移動錯体を合成した。その SQUID、電気伝導度、ESR 測定を行い、さらに単結晶が得られた[3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²⁻ については結晶構造解析を行った。

[実験] 目的の塩は、それぞれのラジカルのヨウ化メチ ル塩([V⁺]I⁻)と(*n*-Bu₄N)[Ni(dmit)₂]とを1対1のモル比でア セトニトリル中で反応させて得た。得られた1対1塩を アセトンに溶かし、少量の酢酸と無水酢酸を加えて室温 で空気酸化させた。2、3 日静置後[1⁺][Ni(dmit)₂]₃⁻(1)、 [2⁺][Ni(dmit)₂]₃⁻(2)、[3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²⁻(3)が、それぞれ得ら れた。

[結果と考察] 融点、元素分析、結晶構造解析の結果から3種の塩の内(1)と(2)が(1:3)塩を、(3)が(2:3)塩を形成していることが確認できた。

[3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²⁻(3)の結晶構造解析を行った結果、Fig. 2 に示したように 2 分子のフェルダジルカチオン(V(A) と V(A)')の間に 3 分子の Ni(dmit)₂ アニオン(Ni(A), Ni(B), Ni(A)')が挟まれている構造をしていることが分かった。

Fig. 3 に各塩の $\chi_M T$ -Tプロットを示した。 $\chi_M T$ の値が 300 K で 0.75 emu mol⁻¹に近い値を示していることから 2 種の(1:3)塩においてはフェルダジルカチオン(S = 1/2)と Ni(dmit)₂アニオン(S = 1/2)の両スピンが磁性に寄与して いると考えられる。[1⁺][Ni(dmit)₂]₃⁻と[2⁺][Ni(dmit)₂]₃⁻の磁



[Ni(dmit)₂]





Fig. 2 Crystal Structure of [3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²⁻

化率は、[1]式で示したような、Curie-Weiss 則と S-T モデル(dimer モデル)の足し合わせで再現する

$$\chi_{\rm M} = \chi_{\rm Curie-Weiss} + \chi_{\rm S-T}$$
 [1]

[3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²の構造解析の結果から、Ni(dmit)₂アニオンの硫黄原子の分子間における距離は 3.70Åと近いこと が分かった。また Ni(dmit)₂アニオンの硫黄原子とフェル ダジルカチオンの電子密度の高いフェルダジル環上の窒 素原子との分子間における距離は 3.54Åと、こちらも短 い距離にあることが分かった。よって、この系は 2 つの フェルダジルカチオン(S = $1/2 \times 2$)と、3 つの Ni(dmit)₂ア ニオン(S = $1/2 \times 2$)の4スピン系で説明出来ると考えられ る。事実、実測の[3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²⁻の磁化率の再現を[2] 式の Linear tetramer model (S = $1/2 \times 4$)で試みたところ、 よい一致を示した。2 J_1/k_B , $2J_2/k_B$ の値は先ほどの結晶構 造解析の結果を支持している。

 $H = -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_2S_2S_3$ [2] $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2$

Fig. 4 に 3 種の塩の抵抗(ρ)の温度変化を示した。3 種の 塩はそれぞれ低温になるに従って抵抗(ρ)が上昇し半導 体的な挙動を示した。3 種の塩の室温での伝導度(σ_{RT}) と活性化エネルギー(E_A)の値を Table 1 に示した。 [3⁺]₂[Ni(dmit)₂]₃²だけが、他の 2 塩と比較すると高い抵抗 (ρ)を示している。以上 3 種の塩は全て磁気半導体であ ることが明らかになった。



Table 1	
---------	--

Salts	m. p. / °C	$\sigma_{RT} / S cm^{-1}$	$E_{\rm A}$, / eV	Magnetism
[1 ⁺][Ni(dmit) ₂] ₃	> 200	> 300 1.0 × 10 ⁻¹	0.099	Curie-Weiss ($\theta = -1.7 \text{ K}$) +
	> 300			S-T $(2J/k_{\rm B} = -258 \text{ K})$
$[2^+][Ni(dmit)_2]_3^-$	> 300	1.7×10 ⁻¹	0.12	Curie-Weiss ($\theta = -8K$) +
				S-T $(2J/k_{\rm B} = -177 \text{ K})$
$[3^+]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^{2^-}$	> 300	1.5×10 ⁻⁵	0.13	Linear tetramer
				$(2J_1/k_B = -140 \text{ K}, 2J_2/k_B = -280 \text{ K})$

References

1) K. Mukai, T. Hatanaka, N.Senba, T. Sugimoto, N. Azuma, et al. Inorg. Chem., 41, 5066 (2002).

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