

1Pp135 Tetramethyl-*p*-phenylenediamine カチオンの M (dmit)₂ 塩(M = Ni, Pd, Zn) の磁性と伝導性

(愛媛大理・分子研*) ○ 甲祐一朗・小原敬士・東長雄・向井和男
奥田一樹*・井上克也*

【緒言】 近年、磁性と伝導性を併せ持つ分子性錯体の開発が盛んに行われている。今回我々は、ドナー分子として、Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) を、アクセプター分子として、分子性超伝導体やスピンラダーなどの興味ある物性を示す、M (dmit)₂ 塩(M = Ni, Pd, Zn)を用いて、3 種の電荷移動錯体を合成した。それらの磁化率 (χ_M)、伝導性(σ)、ESR (g 値と線幅 (ΔH_{pp})) を測定し、分子性磁気半導体を見出したので報告を行う。

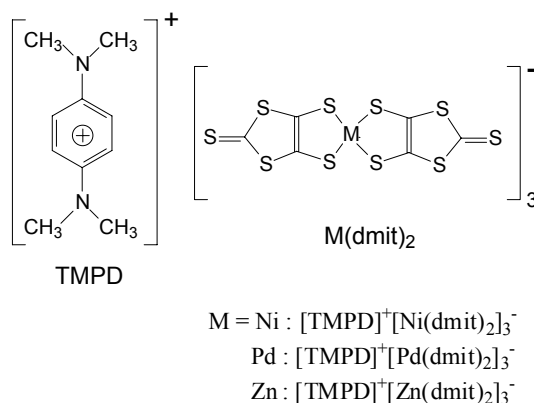


Fig. 1 [TMPD]⁺[M(dmit)₂]₃⁻

【実験】 Ni 錯体は、TMPD・ClO₄ と(n-Bu₄N)・[Ni(dmit)₂] を 1 対 1 のモル比で、メタノール中で反応させ合成した。また、Zn 錯体及び Pd 錯体は、TMPD・ClO₄ と(n-Bu₄N)₂・[Zn(dmit)₂]、(n-Bu₄N)₂・[Pd(dmit)₂] をそれぞれ 2 対 1 のモル比で、メタノール中で反応させることにより合成した。

【結果と考察】 Table 1 に 3 種の錯体の元素分析、融点などを示した。Ni 錯体においては、Reefman ら¹⁾は、中性の TMPD と(n-Bu₄N)・[Ni(dmit)₂] をアセトニトリル中で電解酸化することにより [TMPD]₃⁺[Ni(dmit)₂]₃⁻ が得られたと報告している。一方、我々の行った合成方法から考えると、この錯体は、1 : 1 錯体を形成することが期待された。しかし、元素分析の結果より、この錯体は 1 : 3 錯体を形成していることが分かった。また、Pd 錯体、Zn 錯体においても、それぞれ 2 : 1 錯体を得ることを期待したが、元素分析結果より、両物質ともに 1 : 3 錯体を形成していることが分かった。

Table 1 [TMPD]⁺[M(dmit)₂]₃⁻ (M = Ni, Pd, Zn) の m. p., 元素分析, σ_{RT} , E_A

Salt	m. p.	元素分析			σ_{RT}	E _A
	°C	C (%)	H (%)	N (%)	S cm ⁻¹	eV
		(up : Calc. down : Found)				
[TMPD] ⁺ [Ni(dmit) ₂] ₃ ⁻	> 300	21.86	1.05	1.82	1.5	0.031
		21.15	1.22	1.95		
[TMPD] ⁺ [Pd(dmit) ₂] ₃ ⁻ ・ 2H ₂ O	> 300	19.81	1.19	1.65	1.1	0.060
		19.66	1.56	1.61		
[TMPD] ⁺ [Zn(dmit) ₂] ₃ ⁻	152.0 ~ 154.0	22.15	1.06	1.84	1.2 × 10 ⁻⁶	
		21.01	0.97	1.18		

$\log(\rho/\Omega) - 1000\text{ K}/T$ plot を Fig. 2 に示した。Fig. 2 より、 $[\text{TMPD}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^-$ は、半導体的挙動を示すことが明らかになった。室温における伝導度 (σ_{RT}) 及び活性化エネルギー (E_A) は、 $\sigma_{\text{RT}} = 1.5\text{ Scm}^{-1}$ 、 $E_A = 0.031\text{ eV}$ であった。同様に、 $[\text{TMPD}]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3^-$ ($\sigma_{\text{RT}} = 1.1\text{ Scm}^{-1}$ 、 $E_A = 0.060\text{ eV}$) も半導体的挙動を示すことが分かった。一方、 $[\text{TMPD}]^+[\text{Zn}(\text{dmit})_2]_3^-$ は、 $\sigma_{\text{RT}} = 1.6 \times 10^{-6}\text{ Scm}^{-1}$ と低い伝導度を示し、絶縁体であることが明らかになった。

次に、 g -value、 ΔH_{pp} を Table 2 に示す。TMPD・ ClO_4 の ESR は、対象性のよい比較的シャープな 1 本のシグナル ($g = 2.0029$, $\Delta H_{pp} = 0.472\text{ mT}$ at 77 K)

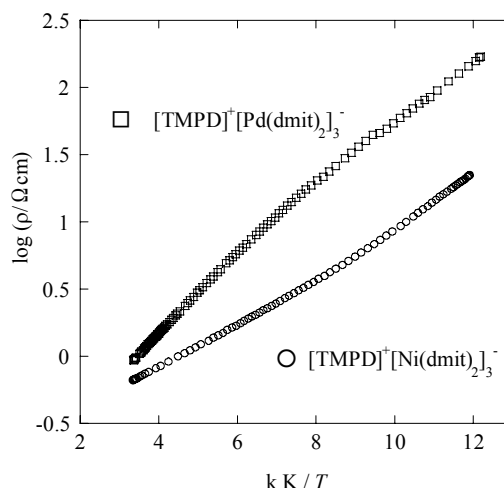


Fig. 2 $\log(\rho/\Omega) - 1000\text{ K}/T$ plot

を示す。また、 $(\text{n-Bu}_4\text{N}) \cdot [\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ はブロードな 1 本線のシグナル ($g = 2.0474$, $\Delta H_{pp} = 7.94\text{ mT}$ at 77 K) を示す。一方、 $[\text{TMPD}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^-$ の ESR は、さらに幅広いシグナル ($g = 2.0267$, $\Delta H_{pp} = 26.3\text{ mT}$ at 77 K) を示す。その g 値は TMPD・ ClO_4 と $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の g 値の平均値 ($g_{\text{av}} = 2.0252$) とほぼ一致していることから、この錯体の磁性には、TMPD カチオン、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンの両イオンが寄与していると考えられる。また、 $[\text{TMPD}]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3^-$ の ESR は、幅の広いシグナル ($g = 1.9834$, $\Delta H_{pp} = 63.2\text{ mT}$ at 213 K) を示すことから、この錯体の磁性にも、両イオンが寄与していると考えられる。 $[\text{TMPD}]^+[\text{Zn}(\text{dmit})_2]_3^-$ の ESR は、比較的幅の狭い 1 本線 ($g = 2.0031$, $\Delta H_{pp} = 1.49\text{ mT}$ at 300 K) を示す。この g 値を TMPD・ ClO_4 と比較すると、これらの値は互いに近い値を示していることから、この錯体の磁性は、主にカチオン分子の寄与によるものと考えられる。

また、今回得られた錯体の磁化率についても併せて報告を行う予定である。

Table 2 $[\text{TMPD}]^+[\text{M}(\text{dmit})_2]_3^-$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Zn}$) とその関連錯体の g -value と線幅 ΔH_{pp}

Salts	300 K		77 K	
	g -value	ΔH_{pp} (mT)	g -value	ΔH_{pp} (mT)
$[\text{TMPD}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^-$		~ 102	2.0267	26.3
$[\text{TMPD}]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_3^-$	1.9834*	63.2*	2.0008	8.90
$[\text{TMPD}]^+[\text{Zn}(\text{dmit})_2]_3^-$	2.0031	1.49	2.0029	1.82
TMPD・ ClO_4	2.0030	0.311	2.0029	0.472
$(\text{n-Bu}_4\text{N}) \cdot [\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	2.0472	7.97	2.0474	7.94

* at 213 K

Reference

- 1) D. Reefman, J. P. Cornelissen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 4928 - 4931.