

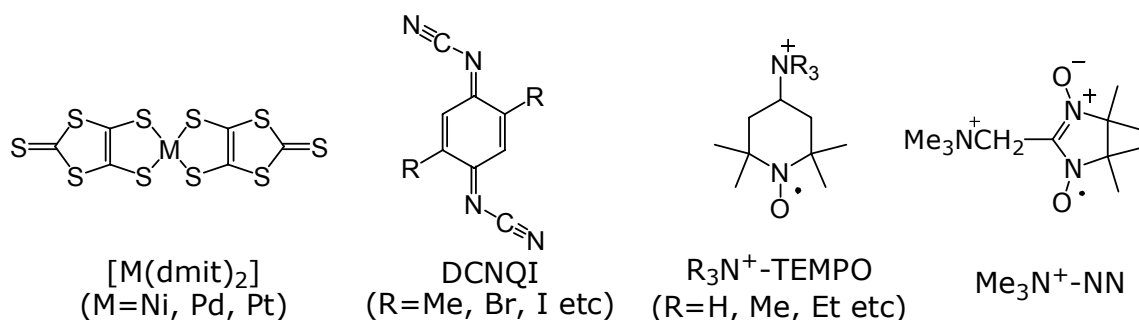
## 磁性対カチオンをもつ DCNQI 系伝導体の作製と物性

(大阪電通大工\*・大阪府大院理\*\*) 青沼秀児\*, 藤原絵美子\*, 細越裕子\*\*

我々は、アクセプター系分子性導体の対カチオンとして、安定なラジカル基を導入した磁性カチオンを組み合わせることにより、磁性と伝導性が共存した系の構築をめざしてきた。これまで、安定な TEMPO ラジカルを導入した磁性カチオンとしてトリアルキリアンモニウム-TEMPO ( $R_3N^+$ -TEMPO)を合成し、金属ジチオレン錯体  $M(dmit)_2$ <sup>1</sup>や有機アクセプターDCNQI等と組み合わせてきた。この有機磁性カチオンは化学的安定性が高く、合成も容易である。しかし、錯体作製時に用いるアセトニトリル等の有機溶媒に対する溶解度が低く、適切な試料作製条件の実現が困難である。また、種々の DCNQI と黒色錯体を形成するものの、そのほとんどが室温での電気伝導度  $\sigma_{RT} < 10^{-1}$  S/cm の半導体であった。

これらの問題点を改良するために、別の有機磁性ラジカル系であるニトロニルニトロキシド(NN)骨格に着目した。反応性が高いラジカル部位は隣接するメチル基によって立体的に保護されており、この立体障害が分子間の相互作用をも妨げていると考えられる。Space-filling モデルで TEMPO 骨格と NN 骨格を比較すると、NNの方が立体障害が若干少なく、磁性スピンと伝導電子との間により強い相互作用が期待できる。また、NN系の化合物は、一般に TEMPO系よりも溶解性が高く、錯体試料作製の点でも改善が期待できる。化学的安定性が高いフェニルあるいはピリジニル-NNのアンモニウム塩は合成できるものの、よりコンパクトなアルキル NNのアンモニウム塩を純度良く合成することは困難であった。

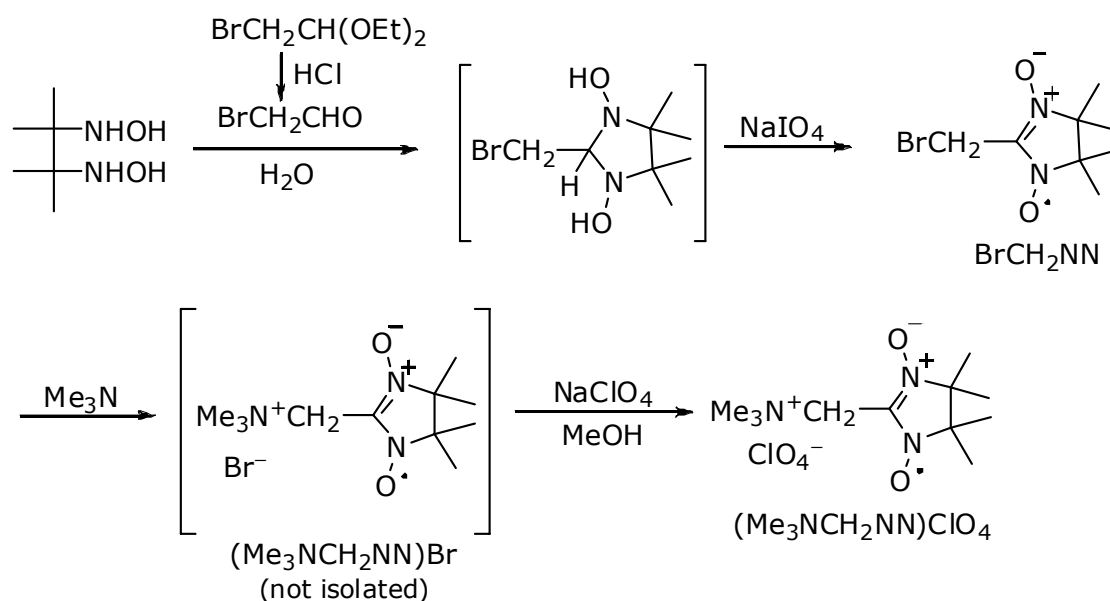
しかし今回、Scheme 1の方法で、新しいニトロニルニトロキシド系磁性カチオン  $Me_3N^+CH_2NN$ の単離に成功した。まず、文献<sup>2</sup>の方法を改良して  $BrCH_2NN$ を改より高純度で合成した。これとトリメチルアミンとの反応により得られた臭化物塩



を速やかに精製した後、アニオン交換反応を行なうことにより過塩素酸塩を収率 66% (BrCH<sub>2</sub>NN 基準)で得ることができた。メタノールから再結晶すると赤紫色の板状晶が得られ(monoclinic P2<sub>1</sub>/m, a=8.259(8) , b=10.236(7) , c=9.917(7) ,  $\beta=109.71(3)^\circ$ )、その磁化率はワイス定数  $=-8K$  の反強磁性的相互作用を示した<sup>3</sup>。

DMe-DCNQI および DBr-DCNQI との電解還元により、 $\sigma_{RT} \approx 10^{-3}$  S/cm 程度の伝導性を示す黒色針状晶が得られた。その IR スペクトル解析から DCNQI 上の電荷は-0.5 と推定され、2:1 塩を形成していると考えられる。現在、その構造および磁性について検討中である。

TEMPO 系アンモニウム塩がアセトニトリル等の結晶作製に用いる有機溶媒に対する溶解度がかなり低かったのとは対照的に、Me<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>-NN 塩は高い溶解性を示した。また、ラジカル部位を保護するメチル基の立体障害の低減に伴い、化学的な安定性も若干低下しているが、電解還元条件下では顕著な分解は認められなかった。今後、Me<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>NN を、他のアクセプター系伝導体に対しても磁性対カチオンとして組み合わせていく予定である。



<sup>1</sup> S. Aonuma, H. Casellas, C. Faulmann, B. Garreau de Bonneval, I. Malfant, P. Cassoux, P. G. Lacroix, Y. Hosokoshi and K. Inonue, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 337.

<sup>2</sup> K. E. Vostrikova, E. Belorizky, J. Pécaut and P. Rey, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1181.

<sup>3</sup> 中村俊介, 青沼秀児, 西原禎文, 細越裕子, 日本化学会第 86 春季年会(2006), 2PC-050.