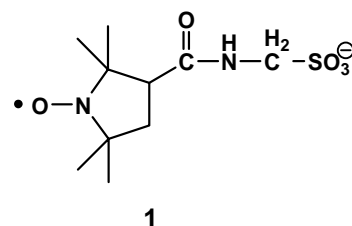


新規ラジカルアニオン PROXYL-CONHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>とその電荷移動塩の構造と物性

(兵庫県立大院物質理) 山下真司, 佐藤桂子, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一

【序】 我々の研究室では、有機ドナーと磁性アニオンを組み合わせた電荷移動錯体の研究を行って来ている。昨年の分子構造総合討論会では、私達は新規アニオン PROXYL-CO-NHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(1)の合成、およびその TTF 塩について報告した。今回私達は、電解法により2種類の BEDT-TTF(ET)錯体を作成することが出来たので、それらの構造と物性について報告する。

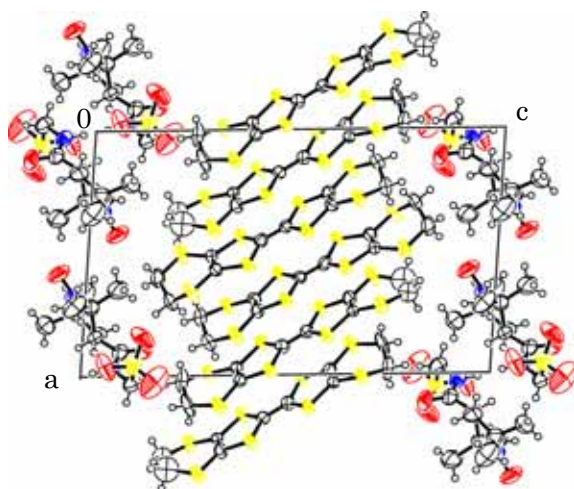
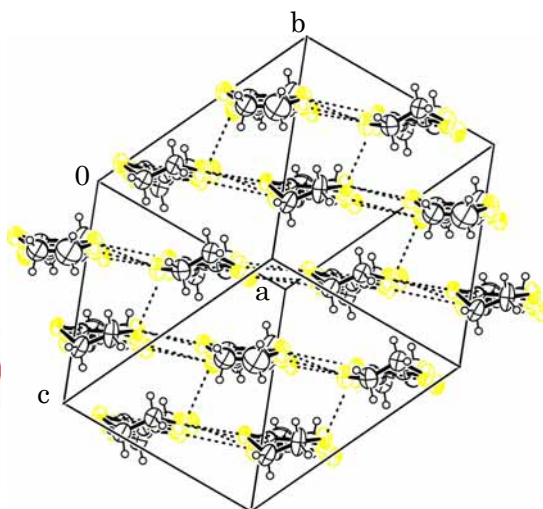


【実験】 ET と 1 の PPh<sub>4</sub> 塩を H 型セルにより定電流電解結晶育成法を用いて錯形成を行ったところ、*m*-dichlorobenzene + 5%CH<sub>3</sub>CN 溶媒ではブロック状晶、*m*-dichlorobenzene + 10%CH<sub>3</sub>CN 溶媒では板状晶が得られた。X 線構造解析によりブロック状晶は β<sup>+</sup>-(ET)<sub>2</sub>(1)、板状晶は β<sup>-</sup>-(ET)<sub>2</sub>(1)・3H<sub>2</sub>O であることが明らかになった。

## 【結果と考察】

β<sup>-</sup>-salt

β<sup>-</sup>塩の結晶構造を Figure.1 に示す。この塩では、2つのドナー分子と1つのアニオン分子が独立であった。ドナーとアニオンはそれぞれ層を形成し、それらの層が *c* 軸方向に交互に重なった分離積層型構造をしていた。ドナー層で ET は *b* 軸方向に沿ってスタックし、カラム構造をとっていた。さらにカラム間には S···S 接触が多数観測され、二次元伝導層を形成していた (Figure.2)。また、PROXYL のラジカル中心間に 4.63(1) Å の接触が観測された (Figure.3)。4 端子法により伝導度測定を行った (Figure.4) ところ、室温から 210K までは金属的挙動を示し、それ以下の温度では抵抗が緩やかに上昇した。室温での伝導度の値は 7.92 S cm<sup>-1</sup>であった。磁化率測定については当日報告する。

Figure.1 β<sup>-</sup>-(ET)<sub>2</sub>(1)の結晶構造Figure.2 β<sup>-</sup>-(ET)<sub>2</sub>(1)の ET 配列

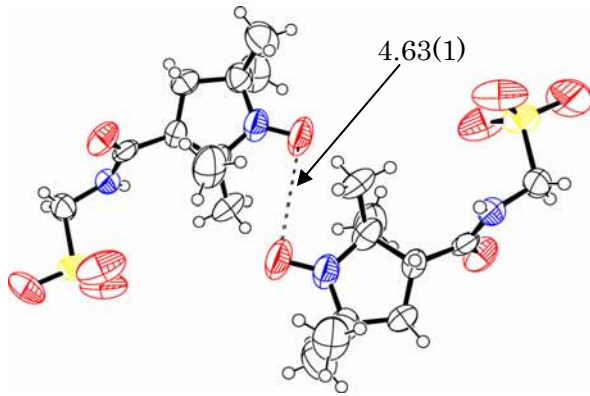


Figure.3 B''-(ET)<sub>2</sub>(1)のアニオン間の接触

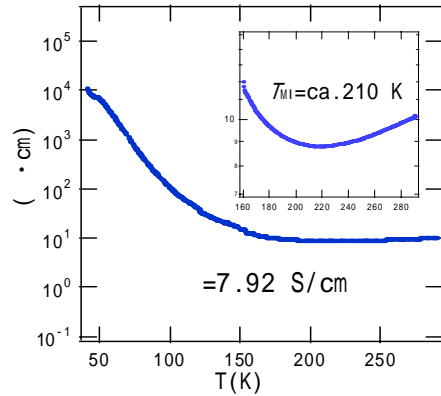


Figure.4 B''-(ET)<sub>2</sub>(1)の電気抵抗率

-salt

塩の結晶構造を Figure.5 に示す。この塩では、3つのドナー分子と半分のドナー分子2つ、2つのアニオン、6つの水分子が独立であった。ドナー分子は *b* 軸方向に沿ってスタックし、カラム構造をとり、さらにカラム間には多数の S···S 接触が観測され、二次元伝導層を形成していた (Figure.6)。アニオンと水分子はドナー層の間に存在していた。また、ET の硫黄原子と PROXYL のラジカル中心の間に 3.26(1) の短距離接触が観測された (Figure.7)。PROXYL のラジカル中心間には接触はなかった。4端子法により伝導度測定を行った結果 (Figure.8)、抵抗は室温付近ではほとんど温度に依存せず、約 185K で急激に増加し、半導体に転移した。室温での伝導度の値は 1.13 S cm<sup>-1</sup> であった。この塩の磁化率については当日報告する。また、1 と他のドナーとの錯体についても当日報告する。

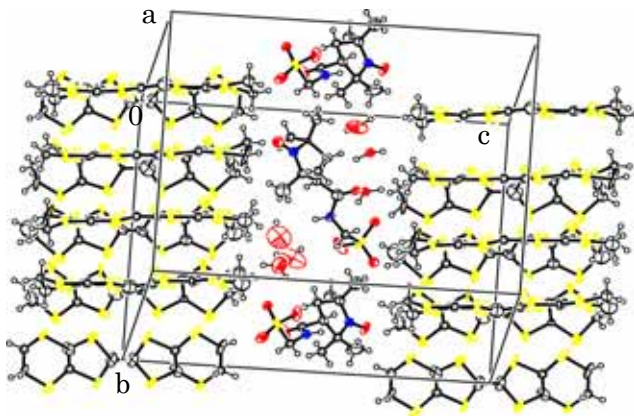


Figure.5 -(ET)<sub>2</sub>(1)·3H<sub>2</sub>O の結晶構造

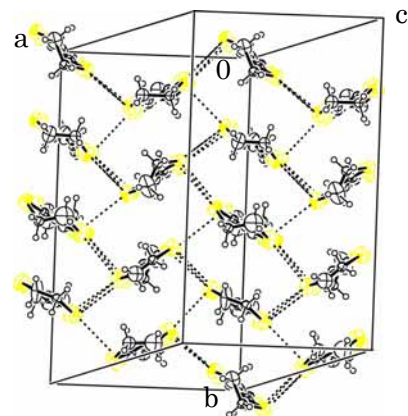


Figure.6 -(ET)<sub>2</sub>(1)·3H<sub>2</sub>O の ET 配列

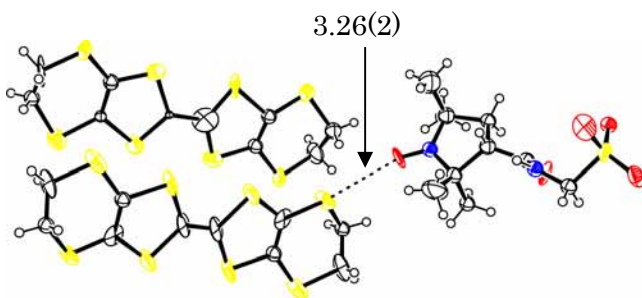


Figure.7 -(ET)<sub>2</sub>(1)·3H<sub>2</sub>O の ET と 1 の接触

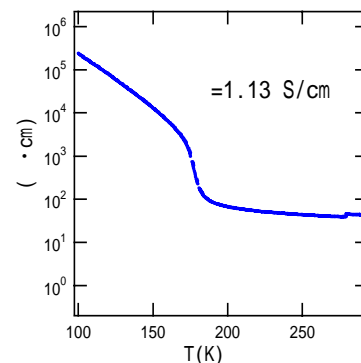


Figure.8 -(ET)<sub>2</sub>(1)·3H<sub>2</sub>O の電気抵抗率