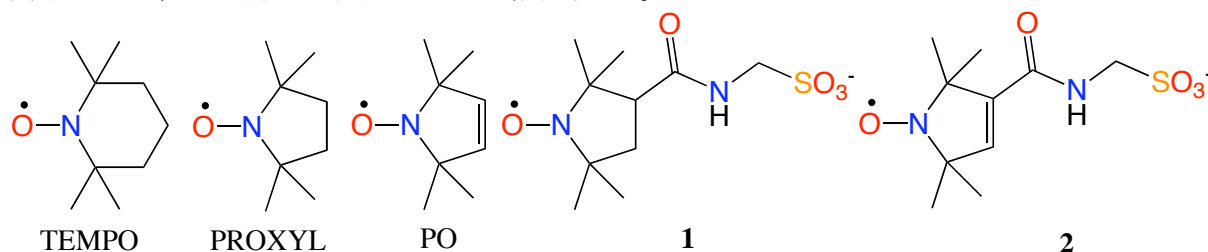


2P015 新しい純有機磁性伝導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ (PO-CONHCH $_2$ SO $_3$) \cdot 2H $_2$ O (PO = 2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical)の構造と物性

(兵庫県立大院物質理・Warwick 大化学科)

山下真司, 〇坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, Scott. S. Turner

私達は今までに TEMPO ラジカルのスルホ誘導体アニオンを 30 種近く合成してきた。それらのうちの約半分は電解法により BEDT-TTF(ET)塩を与えたが、これらの塩はすべて半導体であった。さて昨年の分子科学討論会において、TEMPO よりも小さな PROXYL を用いたアニオン PROXYL-CONHCH $_2$ SO $_3^-$ (1)が β'' -(ET) $_2$ (PROXYL-CONHCH $_2$ SO $_3$)を与え、aminoxyl ラジカルを含む塩で初めて 210 K まで金属的であることを報告した¹。今回は安定有機ラジカルとしてさらに小さな PO (2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl)ラジカルを用いたアニオン PO-CONHCH $_2$ SO $_3^-$ (2)を作製することが出来、電解法により表題の BEDT-TTF 塩を得ることが出来たので、その構造と物性について報告する²。



H $_2$ は PO-COOH と H $_2$ NCH $_2$ SO $_3$ H を DCC, DMAP 存在下塩化メチレン中で 4 日間攪拌することによって得られた。PPh $_4$ Br との塩交換により PPh $_4$ 2 (3)を得た (アセトンで再結晶、収率 35%)。確認は X 線構造解析により行った ($R = 0.057$)。非対称単位には一つの PPh $_4$ カチオンと一つのアニオン 2 が含まれていた。PO ラジカル部の N-O 距離は 1.267(3) Å であり、PO-COOEt での値[1.270(2) Å]とほぼ同じであった³。この塩の磁化率を測定したところ、Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.377$ emu-K/mol および $\theta = -0.43$ K であった。

溶媒に chlorobenzene + 10% acetonitrile を用いて定電流法により ET と電解を行ったところ、表題化合物である α -(ET) $_2$ 2 \cdot 2H $_2$ O (4)を得ることが出来た。得られた黒色晶について X 線構造解析を行った ($R = 0.065$)。4 分子の ET、2 分子のアニオン、および 4 つの水分子が結晶学的に独立であった。結晶構造を図 1 に示す。c 軸に沿ってドナー層とアニオン/水層が交互に並んでいた。アニオン層 (図 2) には 2 つの独立な PO スピンダイマーが存在していた。しかし、ET と 2 の間には磁氣的に重要な有意な短距離接触は無く、伝導電子と磁性電子の間の相互作用は期待できないと考えられる。PO 部の N-O 距離はそれぞれ 1.273(5) と 1.282(5) Å で、これら

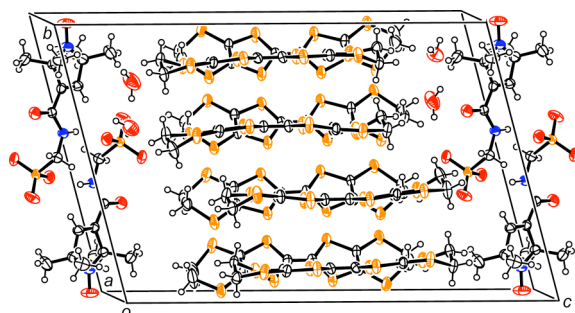


図 1. α -(ET) $_2$ 2 \cdot 2H $_2$ O (4)の結晶構造

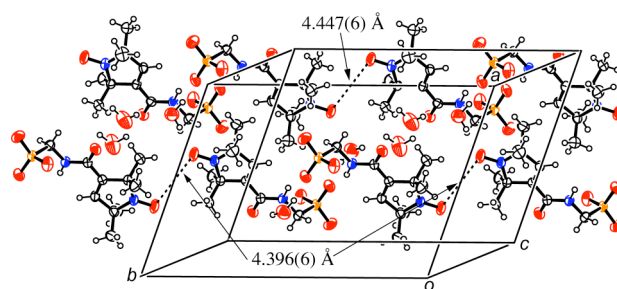


図 2. 4 のアニオン/水層の構造

は **3** で観測された値とほぼ同じであった。ドナー層の構造を図 3 に示す。 *b* 軸に平行に 2 種類の ET スタック (ABAB と CDCD) があり、それらはさらに *a* 軸に沿って side-by-side 相互作用をしていて、結果として α -型の 2 次元伝導シートを形成している。図 3 の下には重なり積分の値を示した。 $p1-6$ は $a1-4$ や $b1-4$ と比べて小さいことから、横方向の相互作用の方がスタック方向の相互作用より小さいことが分かった。

電気抵抗率測定の結果、この塩は半導体で、 $\rho_{RT} = 26 \Omega \cdot \text{cm}$, $E_a = 0.31 \text{ eV}$ であった。これらの値は形式電荷が +0.5 の BEDT-TTF 塩としては大きい。磁化率の測定結果を図 4 左に、低温領域を拡大したものをその挿入図に示した。5 K ぐらいにピークがあり、それより低温側では磁化率は温度低下と共に減少している。2 K での χ 値は 0.027 emu/mol であり、この値は χ の最大値 ($\chi_{5\text{K}} = 0.048 \text{ emu/mol}$) の $2/3 (0.032 \text{ emu/mol})$ よりも小さいことから、この磁化率の減少は反強磁性転移によるものではないことがわかり、基底状態は非磁性ではないかと推察できる。実際、低温部 (2-20 K) は Singlet-Triplet モデル (青点線) で良くフィット出来、 $C = 0.351 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$, $\theta = -3.7 \text{ K}$ であった。Curie 定数は、 $S = 1/2$ スピン ($0.375 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$) の 94% であり、これは PO ラジカルからの寄与ではないかと考えられる。前述の通り (図 2 参照)、アニオン **2** はスピンドイマーを形成しているため、反強磁性 Singlet-Triplet モデルに従うのはもっともらしい。図 4 右

には χT - T プロットを示した。緑丸 (Total) が実測値である。室温でスピンドイマー (ドナー 2 分子アニオン 1 分子当たり) は 1.8 であり、PO ラジカル上だけではなくドナー 2 分子上にもほぼ 1 つスピンドイマーが乗っていることになる。このドナーからの寄与を求めると、実測値 (Total) からこの Singlet-Triplet 項を引き算した。その結果を図 4 右に赤四角 (Donor) で示した。室温でのスピンドイマー濃度は 0.85 であり、ET2 分子当たりほぼ 1 つのスピンドイマーが立っていることになり、この塩が Mott 絶縁体であることを示唆している。この結果は、この塩の伝導挙動が半導体的であったことと一致する。 χT 値は室温から 100 K ぐらいまでは一定の値を示しているが、100 K ぐらいからだんだん減少し室温ではほぼゼロになる。このことから、ドナー層上には強い反強磁性的相互作用が働いていると言える。

図 4. **4** の磁化率の温度依存 (左) および χT - T グラフ (右)

1. H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3313 (2008).
2. H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *Chem. Lett.*, in press.
3. J. Duskova, J. Labsky, J. Hasek, I. Cisarova, *Acta Cryst.* **E57**, o85 (2001).

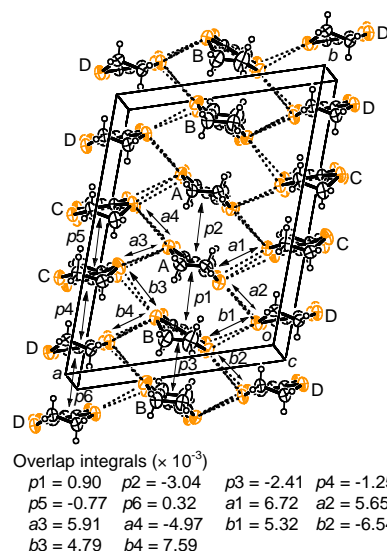


図 3. **4** のドナー配列。下には重なり積分の値を示した。

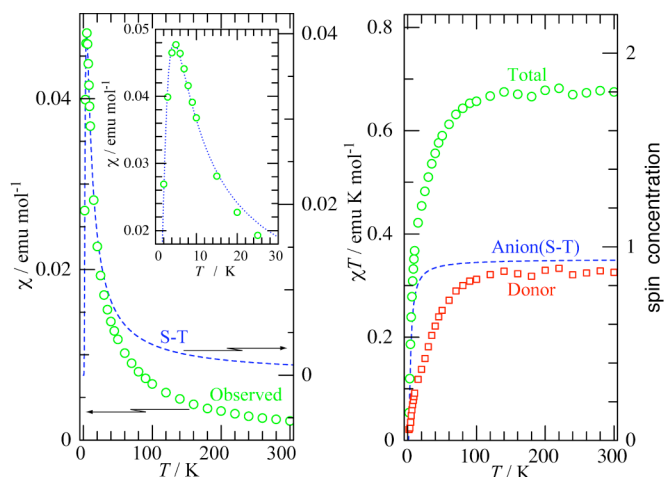


図 4. **4** の磁化率の温度依存 (左) および χT - T グラフ (右)