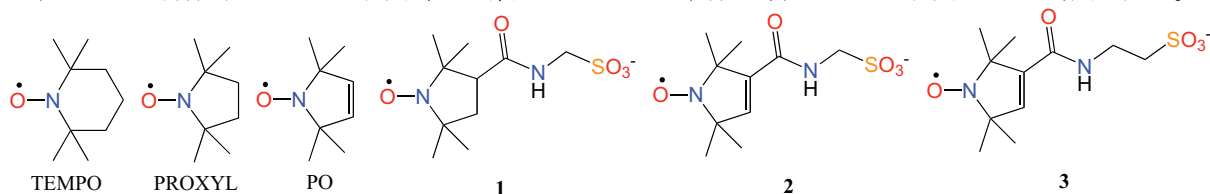


3C06 純有機磁性金属 $\kappa\text{-}\beta''\text{-(ET)}_2(\text{PO-CONHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)$ の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical)

(兵庫県立大院物質理) ○ 坪広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一

私達はこれまでに様々な安定有機ラジカルのスルホ誘導体を作製し、それを対アニオンとするドナー・アニオン型純有機磁性伝導体の開発を行ってきた。私達はまず、TEMPO ラジカルの様々なスルホ誘導体を合成し、5種類の ET 錯体を得ることができたが、それらはすべて半導体であった。続いて TEMPO よりも小さい PROXYL を用いたアニオン **1** を作成した。**1** を対イオンとする ET 錯体 **1** は β'' -配列を持ち、安定有機ラジカルを含む系では初めて 210 K まで金属的な挙動を示した。一方、さらに水素 2 原子分だけ小さい PO ラジカルを用いたアニオン **2** との ET 塩 **2** は α -配列を持ち半導体であった。今回、逆にスルホ基をつなぐ鎖が **2** よりも長い **3** を合成することが出来、電解法により ET 錯体を得ることが出来たので報告する。



3-カルボキシ-PO と 2-アミノエタンスルホン酸を DCC, DMAP 存在下で脱水縮合することによりスルホン酸 H3 を得、 PPh_4Br との塩交換により $\text{PPh}_4\text{3}$ を得た。確認は X 線構造解析により行った ($R = 0.070$)。 PPh_4 カチオンとアニオン **3** が 1 分子ずつ結晶学的に独立であった。PO 部分の N-O 間距離は 1.281(4) Å であり、TEMPO ラジカルでの観測値 (1.27-1.30 Å) の範囲内であった。SQUID 磁束計による磁化率測定の結果はキューリーワイス則に従い、 $C = 0.370 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$, $\theta = -0.39 \text{ K}$ であった。

ET と $\text{PPh}_4\text{3}$ との $\text{PhCl}+10\%\text{CH}_3\text{CN}$ を用いた定電流電解により黒色針状晶の表題化合物が得られた。X 線構造解析の結果 ($R = 0.080$)、4 つの ET 分子と 2 つのアニオンが結晶学的に独立であった。よって、ET 分子の形式電荷は +0.5 ということになり、よってバンドフィリングは 0.75 となる。結晶構造を図 1 に示す。ドナーシートとアニオンシートが c 軸方向に交互に積み重なっていた。結晶学的に独立な 2 つのドナーシートがあり、一方は κ -型、もう一方は β'' -型の配列を取っていた (図 2)。A-D の ET 分子 (図 2) の価数を結合距離より計算したところ、それぞれ +0.17, +0.83, +0.85, +0.60 となり、形式価数 +2 で規格化すると、+0.14, +0.67, +0.70, +0.49 となった。これから κ -層と β'' -層のバンドフィリングを計算すると、それぞれ 0.80, 0.70 となり、両層の

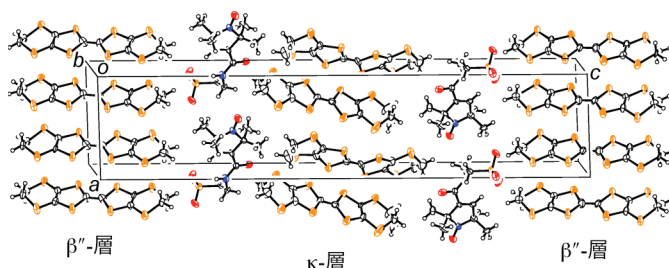


図 1. $\kappa\text{-}\beta''\text{-(ET)}_2(\text{3})$ の結晶構造

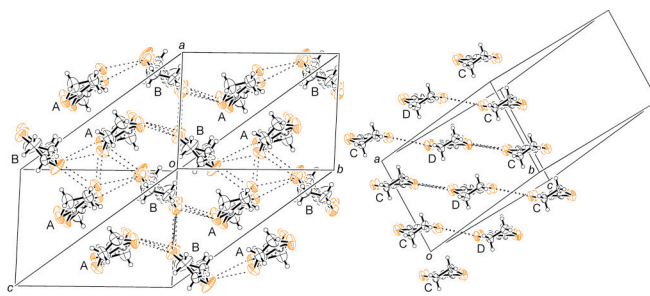


図 2. $\kappa\text{-}\beta''\text{-(ET)}_2(\text{3})$ の κ -層(左)と β'' -層(右)のドナー配列 (点線は 3.7 Å 以下の S...S 接触)

バンドフィリングが異なっている可能性がある。 κ -層と β'' -層のフェルミレベルを合わせるために κ -層のほうが β'' -層よりもホールが少なくなったと考えられる。両層とも金属的なのかも知れない。アニオン層では(図3左)すべてのアニオンは同じ方向を向いていて、

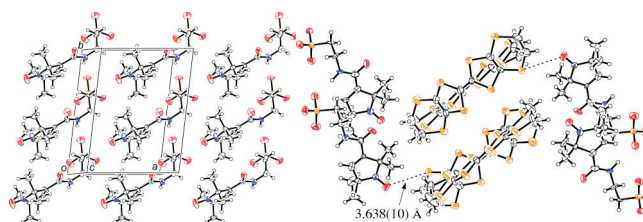


図3. κ - β'' -(ET)₂(3)のアニオン層の構造(左)と κ -層のドナーとアニオンとの短距離接触(右)

このため、POラジカル間には短距離接触は観測されなかった。また、図1を見ると、アニオンのスルホ基は β'' -層側を、POラジカルは κ -層側を向いていることが分かる。実際、図3右に示したように、 κ -層のET分子のS原子とPOラジカルとの間に、ファンデルワールス距離(3.37 Å)よりは長いものの、3.638(10) Åの短距離接触が観測された。ところで、結晶学的に独立な2つのアニオンのスピン中心のN-O距離はそれぞれ1.252(13), 1.286(14) Åであった。後者はTEMPOラジカルで観測された結合距離の範囲内(1.27-1.30 Å)であったのに対して、前者は最小値よりもさらに0.2 Åほど短かった。このラジカルの酸素原子がET分子と短距離接触を持っていることから、このPOラジカルから κ -層へ電子がいくらか移っているのかもしれない。

電気抵抗率測定の結果を図4に示した。室温から70 Kぐらまでは抵抗率はだんだん減少し、その後急激に減少し、当研究室での最低温度である1.7 Kまで減少し続けた。よって、この錯体は安定有機ラジカルを含む塩で初めての安定金属ということになる。

SQUIDによる磁化率測定の結果を図5に示した。結果はキューリーワイス則にフィットすることができ、 $C = 0.371$ emu·K/mol, $\theta = -0.97$ K, 温度に依存しない常磁性項 $\chi_{\text{TIP}} = 3.0 \times 10^{-4}$ emu/mol であった。 χ_{TIP} 値は一般的な有機分子性金属でのパウリ常磁性の値、 $2-6 \times 10^{-4}$ emu/mol の範囲内であり、この塩が普通の金属であることを示唆する。 C の値は $s = 1/2$ スピン1つの値(0.375 emu·K/mol)に近く、POラジカルに局

在していると考えられる。 -1 Kほどの θ の値は、よってPOラジカル間に弱い反強磁性相互作用が働いていることを示している。しかし上で述べたように、X線結晶構造解析ではPOラジカル間には短距離接触は観測されなかった。しかし、図3右に示したとおり、 κ -層とPOラジカルの間には短距離接触があり、よって、この反強磁性相互作用は κ -型のドナーシートを介して起こっているのではないかと考えられる。磁気抵抗測定やRaman測定によるET分子の価数決定などは検討中である。

1. H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji and S. S. Turner, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3313.
2. H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji and S. S. Turner, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 882.

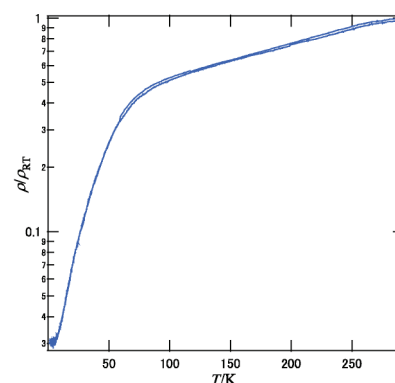


図4. κ - β'' -(ET)₂(3)の電気抵抗率。

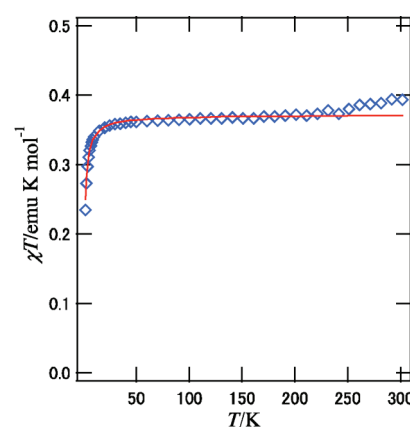


図5. κ - β'' -(ET)₂(3)の χT - T プロット。赤線はCurie-Weissフィットによる計算値。