

2C12 分極アニオン層の両側に酸化状態の異なる 2 種のドナー層を有する純有機磁性導体、 $(\text{TTF})_3(\text{PO-CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ の構造と物性

(兵庫県立大院・物質理¹, サリー大²) ○ 坂広樹¹, 河村篤¹, 山田順一¹, 中辻慎一¹, Scott S. Turner²

私達はこれまで安定有機ラジカルとスルホ基(-SO₃⁻)を合わせ持つ有機磁性アニオンを作成し、これを有機ドナーと組み合わせることにより純有機磁性導体を開発してきた。しかしこのような機能性有機アニオンは、一般的に使われている無機アニオンと比べて大きいため、当初得られた TTF, TMTSF, BEDT-TTF 塩は絶縁体か半導体であった。しかし、2007 年の分子構造総合討論会で、私達は PROXYL-CONHCH₂SO₃⁻アニオンの BEDT-TTF 塩、 β'' -(BEDT-TTF)₂(PROXYL-CONHCH₂SO₃)が 210 K まで金属的挙動を示すことを報告し[1]、さらに最近我々が報告した κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)は少なくとも 1.7 K まで金属的挙動を示した[2]。この塩では 2 つの結晶学的に独立なドナー層 (κ -と β'' -) が存在し、そのバンドフィリングが異なっていた (0.8 と 0.7)。さて、結晶学的に独立な 2 つのドナー層を有するデュアルドナー層の塩は今までにたくさんの報告があり、例えば α - β'' -(BEDT-TTF)₄[(NH₄)M(C₂O₄)₃] \cdot G の報告では[3]、包摂溶媒(G)の非対称性によってその両側のドナー層の配列が異なると考察している。また、 κ - α' -(BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(1,1,2-trichloroethane)では[4]、 κ -配列のみの同組成塩と比較して超伝導転移温度が 5 倍高くなったと報告している。今回の報告では、新規アニオンとして PO-CON(CH₃)C₂H₄SO₃⁻ (**1**)を作成し、その TTF との塩がやはりデュアルドナー層であったので、その構造と物性について報告する[5]。

H1 は、3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl (PO-COOH) と 2-methyltaurine (H₃CNHCH₂CH₂SO₃H)との DCC, DMAP による脱水縮合によって得た。PPh₄Br との複分解により PPh₄**1** (**2**)を黄色結晶として収率 29%で得た。確認は X 線構造解析によって行った。N-O 結合距離は 1.269 (5) Å であった。**2** の磁化率は Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.356 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、 $\theta = -0.10 \text{ K}$ であった。**2** と (TTF)₃(BF₄)₂ との複分解により黒色板状晶(**3**)を得た。室温にて X 線構造

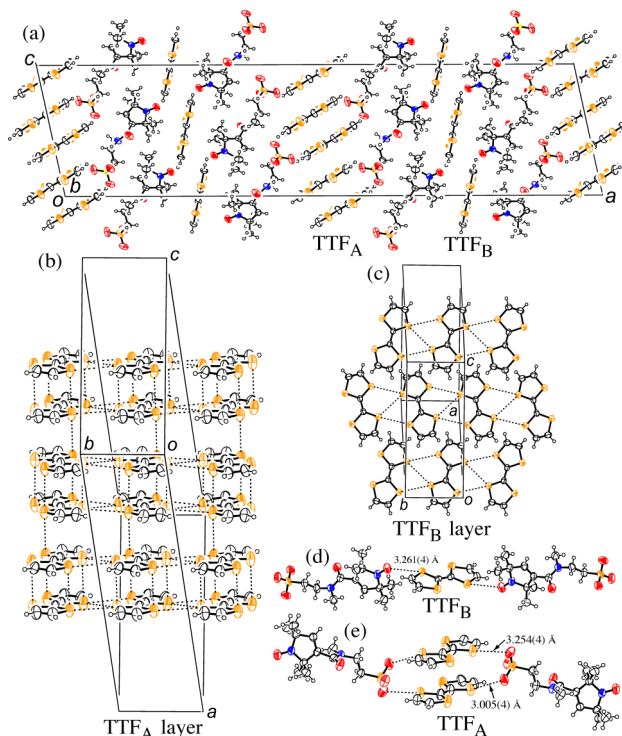
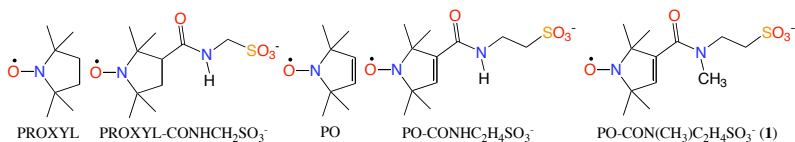


図1 (a)**3**の結晶構造。(b)TTF_A層、及び、(c)TTF_B層の構造。(d)TTF_B層と**1**のスピン中心、及び、(e)TTF_Aとスルホ基との短距離接触。

解析を行った。結晶学データは次のようになった。**3**: $(\text{TTF})_3(\mathbf{1})_2$, 単斜晶系 $C2/c$, $a = 59.415(4)$, $b = 6.3283(3)$, $c = 14.9010(7)$ Å, $\beta = 102.2424(14)^\circ$, $V = 5475.3(6)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.482$ gcm⁻³, $R = 0.065$, $R_w = 0.059$ on $|F|$ and $S = 1.204$ 。結晶構造を図1に示した。TTFが1分子(TTF_A)と半分(TTF_B)、およびアニオン1分子が結晶学的に独立であった。N-O結合距離は1.270(6) Åであった。単位格子には結晶学的に独立な2つのドナー層が存在し、それぞれTTF_Aのみ(図1b)、TTF_Bのみ(図1c)を含んでいた。図より、TTF_A層は2次元的、TTF_B層は横方向に1次元的な伝導層を形成していた。

驚くことに、アニオン層ではすべてのアニオンが同じ方向を向いていた(図1a)。つまり、スピン中心のN-O基はTTF_B層の方を向いていて、TTF_BのS原子との間に短距離接触(S...O = 3.261(4) Å)があった(図1d)。一方、-SO₃⁻基はTTF_A層の方を向いていて、TTF_AのS原子との間に短距離接触(S...O = 3.005(4) Å)があった。よって、アニオン層の表と裏の違いがデュアルドナー層を与えたことになる。続いて、TTFの価数を結合距離から求めた[6]。その結果、TTF_Aは+0.86価、TTF_Bは+0.51価であった。これを非対称単位のホールの数で規格化するとそれぞれ、+0.77と+0.43価となった。つまり、負の極性を持つスルホ基に接するドナー(TTF_A, 図1e)の方がより正に大きな価数を有していた。同様なデュアルドナー層の価数の違いは、κ-β''-(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)でも起こっていた[2]。つまり、スルホ基と接するβ''層のほうがより正に大きな価数を有していた。よって、この塩におけるデュアルドナー層の価数の差も、この塩のアニオン層の分極によって引き起こされている可能性が高い。

3の磁化率を測定したところ、Curie-Weiss則に従い、 $(\text{TTF})_3(\mathbf{1})_2$ あたり $C = 1.098$ emu K mol⁻¹, $\theta = -5.5$ Kであった(図2)。Cの値は $(\text{TTF})_3(\mathbf{1})_2$ あたり $s = 1/2$ スピンが約3つ存在していることを示唆している。 $(\mathbf{1})_2$ には2つのスピンがあるので、残りの1つは $(\text{TTF})_3 = (\text{TTF}_A)_2(\text{TTF}_B)$ に1つのスピンがあることになる。詳細は当日報告するが、ホールは孤立し、伝導性は失われていることが示唆される。伝導度測定の結果、実際この塩は半導体で、 $\rho_{RT} = 230$ Ω·cm, $E_a = 0.10$ eVであった。

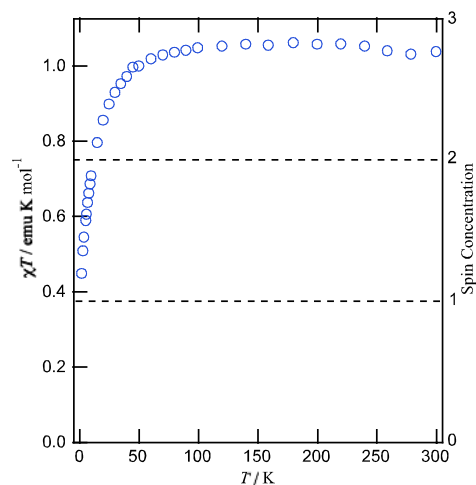


図2 **3**の磁化率の χT - T プロット。

- [1] H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 3313.
- [2] H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, S.S. Turner, *Chem. Mater.* 33 (2011) 762.
- [3] H. Akutsu, A.A. Sato, S.S. Turner, P. Day, E. Canadell, S. Firth, R.J.H. Clark, J. Yamada, S. Nakatsuji, *Chem. Commun.* (2004) 18.
- [4] J. A. Schlueter, L. Wiehl, H. Park, M. de Souza, M. Lang, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16308.
- [5] H. Akutsu, A. Kawamura, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *CrystEngComm* in press. (DOI: 10.1039/C1CE05578J)
- [6] D. Augusto, A. Marzotto, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 941.