2D09

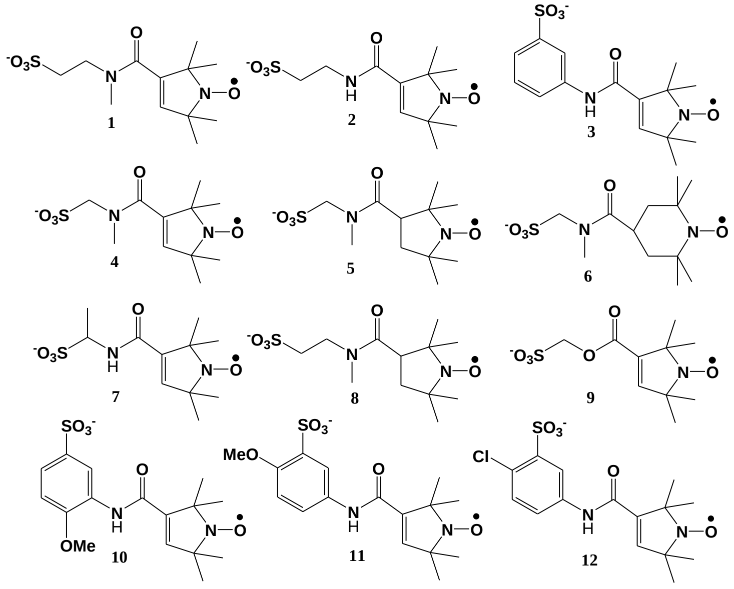
α-α-(BEDT-TTF)$_2$(PO-CON(CH$_3$)CH$_2$SO$_3$)・3H$_2$O の構造と物性

(兵庫県立大院・物質理[1], 阪大院・理[2]) ○石原 慧太[1], 圷 広樹[2], 中澤 康浩[2],
山田 順一[1], 中辻 慎一[1]

Structure and properties of α-α-(BEDT-TTF)$_2$(PO-CON(CH$_3$)CH$_2$SO$_3$)・3H$_2$O

(Graduate School of Material Science, Univ. of Hyogo[1], Graduate School of Science, Osaka Univ.[2]) ○Keita Ishihara[1], Hiroki Akutsu[2], Yasuhiro Nakazawa[2], Jun-ichi Yamada[1], Shin'ichi Nakatsuji[1]

【序】私達の研究室では以前、安定有機ラジカル PO を構成成分とする二種類の純有機磁性アニオン、PO-CON(CH$_3$)CH$_2$SO$_3^-$(**1**) [PO = 2,5,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical]の TTF 塩 および PO-CONH-C$_2$H$_4$SO$_3^-$(**2**)の BEDT-TTF 塩について報告した。これらの結晶構造では、どちらの塩でもアニオン層中でアニオンは全て同じ方向を向いて分極し、その両側に結晶学的に独立な二種類のドナー層が存在していた。そのため一方のドナー層はアニオンのスルホ基部分のみに囲まれ、もう一方の層はラジカル部分のみに囲まれていた。この分極アニオン層が与える分極電場により、両ドナー層で価数が異なること、すなわちドナー層への部分ドープが実現していることが判明した。また、2013 年の化学会春季年会では、α'-α'-(BEDT-TTF)$_2$(POCONHC$_6$H$_4$SO$_3^-$)(**3**) を報告した。この塩も、分極アニオン層を有し、同様の結晶構造を持っていた。そこで今回私達は、新しい分極アニオン層を有する有機伝導体を開発するため、**1-3** と構造の類似した 9 種の安定有機ラジカルのスルホ誘導体アニオン(**4**～**11**)を合成した。これらとドナー分子との錯形成を行ったところ、**2** の異性体である PO-CON(CH$_3$)CH$_2$SO$_3^-$(**4**)と BEDT-TTF の塩が得られ、その塩の構造と物性を明らかにしたので報告する。



【実験】安定有機ラジカル 3 種と 7 種類のアミノスルホン酸誘導体を室温、塩化メチレン中 DCC・DMAP 存在下で三日間攪拌することにより、**4** から **12** の 9 種類の有機磁性アニオンを合成した。いずれも PPh$_4$Br または PPh$_4$Cl との塩交換により PPh$_4$ 塩として得た。これらの有機磁性アニオンの PPh$_4$ 塩と BEDT-TTF を用いて、定電流電解法による電解結晶育成を行った。今のところ **4** のみが BEDT-TTF との塩を与えた。

【結果と考察】**4**のBEDT-TTF塩の組成はX線構造解析によりα-α-(BEDT-TTF)$_2$**4**・3H$_2$Oであることが分かった（図1）。(BEDT-TTF)$_2$**3**・3H$_2$O : monoclinic *Pc*, *a* = 45.937(13), *b* = 8.7199(3), *c* = 11.336(3) Å, β = 90.039(6), *V* = 4541(2) Å^3, *R* = 0.0587, R_w = 0.1726 (all data). この塩においては結晶学的に独立な二つのドナー層A、Bが存在し、それぞれα型の配列を有していた（図2）。アニオン層も二種類が結晶学的に独立で、さらに図1のようにどちらの層でもアニオンは結晶中で全てほぼ同じ*a*軸方向を向いていた。模式図で表すと図3のようになり、**1**、**2**の塩とは異なりアニオンが結晶全体で、ほとんど同じ方向に分極をしていることがわかった。またI層中のアニオンのスルホ基は、B1（図2）との間にのみ短い接触を持ち、II層中のアニオンのスルホ基も同様に、A1との間にのみ、短い接触を持っていた。そこで四つの独立なドナー分子のそれぞれについて、価数の計算を行ったところ、アニオンと短い接触を有しているA1とB1の価数はそれぞれほぼ+1であり、接触を持たないA0とB0の価数はほとんど0であった。すなわちドナー層内で中性と+1価のドナー分子が交互に並ぶ、1010の電荷分離を起こしていることが明らかになった。実際、伝導度測定の結果は*E*a = 0.143 meV、σ_{RT} = 1.0×10^{-3} Scm^{-1}となり、伝導性のあまり良好でない半導体的挙動を示した。さて、四つの独立なBEDT-TTF分子に対し、今度は**4**のスルホ基から遠い側と近い側の結合距離に分けて価数の計算を行ったところ、全ての分子でスルホ基に近い側の価数の方が、遠い側の価数よりも大きくなっていることが分かった。このことから**4**のスルホ基に近い側の方が、その逆の側よりもより正に大きな価数を有している、つまりそれぞれのドナー分子が分子内においても電荷分離を起こしていることが示唆された。磁化率測定の結果（図4）はCurie-Weiss 則で再現され*C* = 0.797 emu K/mol、*θ* = -51.9Kとなり、*C*の値よりラジカルのみでなく、ドナー層にもスピンが存在していることが分かった。詳細は当日報告する。

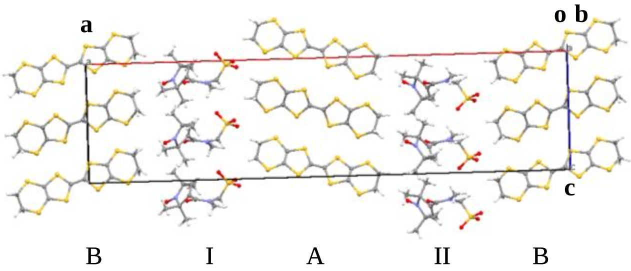


図1 α-α-(BEDT-TTF)$_2$**4**の結晶構造

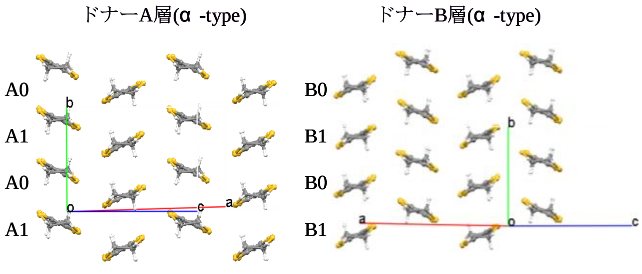


図2 A層とB層のドナー配列

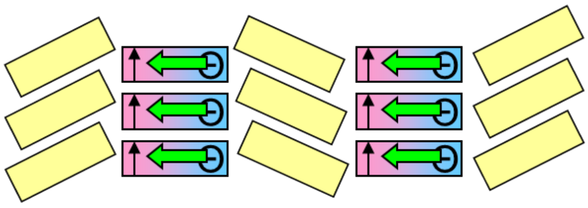


図3 α-α-(BEDT-TTF)$_2$**4**の結晶構造の模式図

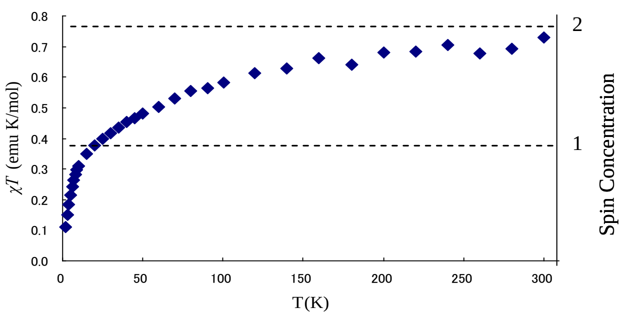


図4 BEDT-TTF$_2$**4**のχ*T*-*T*グラフ