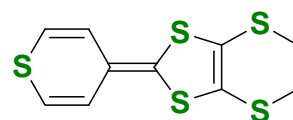


(京大院理<sup>1</sup>、京大環安保<sup>2</sup>、分子研<sup>3</sup>)○石川 学<sup>1,2</sup>、中野 義明<sup>1,2</sup>、賣市 幹大<sup>3</sup>、大塚 晃弘<sup>1,2</sup>、矢持 秀起<sup>1,2</sup>Structural and physical properties of the cation radical salts of TP-EDTT with  $\text{ReO}_4$ (<sup>1</sup>Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., <sup>2</sup>Agency of EHS, Kyoto Univ. <sup>3</sup>Inst. Mol. Sci.)○Manabu Ishikawa<sup>1,2</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>1,2</sup>, Mikio Uruichi<sup>3</sup>, Akihiro Otsuka<sup>1,2</sup>, Hideki Yamochi<sup>1,2</sup>

【序】平面形  $\pi$  ドナー TP-EDTT は、硫黄原子の軌道を通じた 3 方向性の  $\pi$ - $\pi$  相互作用を形成可能な分子である。これを四面体形の一価陰イオン  $\text{ReO}_4^-$  との陽イオンラジカル塩をした場合、2 : 1 塩と 1 : 1 塩の 2 種が同時に生成することを過去の本討論会において報告している。[1, 2] 中でも

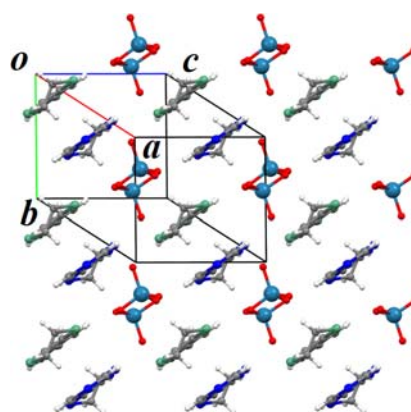
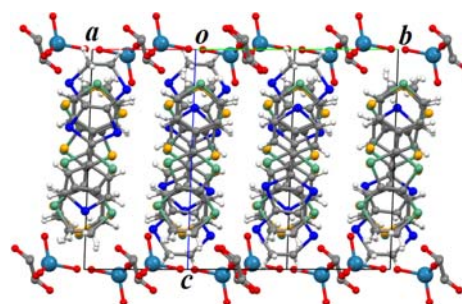


TP-EDTT

TP-EDTT 系として初の金属的挙動を示した 2 : 1 塩(図 5、図 6)について、磁性のより詳細な検討を行うために、2 : 1 塩のみを選択的に作製する条件検討を行った。その結果、4 種の新規塩として 1 : 1 塩を 1 種、結晶溶媒の異なる 5 : 2 塩を 2 種、7 : 4 塩を 1 種得た。今回、これらの結晶構造について紹介すると共に、2 : 1 塩の単結晶 ESR 測定の結果について報告する。

【結果と考察】従来の方法では、試料は PhCN と EtOH の混合溶媒からの電解法により得られていた。今回、蒸留直後の溶媒を用い、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}] \cdot \text{ReO}_4$  (支持電解質) をガラスフィルターで隔てられたセルの陽極側および陰極側の両方に入れた従来の条件で電解を行った所、緑色板状晶が得られた。X線構造解析の結果、これは 1 : 1 塩の多形となる新規物質であることがわかった (図1)。そこで次に、陽極近傍のドナー濃度を陰イオン濃度より大過剰にすることで 2 : 1 塩を得ようと考えた。陰極側にのみ電解質を入れ、溶媒を通じて電解質が陽極側に拡散する最中に、室温から 5°C までの冷却も行いながら電解を行い、黒色板状晶を得た。この結晶は、X線構造解析から溶媒として EtOH を含む 5 : 2 塩、 $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2 \cdot (\text{EtOH})$  であると推定された (図 2)。混合溶媒に EtOH より大きな 2-PrOH を用いると、結晶溶媒として水を含むと考えられる黒色ブロック状晶  $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が得られた (図3)。さらに異なるアルコールとして 1-Pentanol を用いた所、溶媒を含まない  $(\text{TP-EDTT})_7(\text{ReO}_4)_4$  が得られた

(図4)。上記一連の試料作製検討の結果から、TP-EDTT と  $\text{ReO}_4$  とは、電極近傍のドナー : 陰イオン濃度の調整や溶媒の選択によって組成の異なる多様な分子配列を形成することが明らか

図 1.  $(\text{TP-EDTT})\text{ReO}_4$  の結晶構造 (Triclinic,  $P1$ )図 2.  $(\text{TP-EDTT})_5(\text{ReO}_4)_2 \cdot (\text{EtOH})$  の結晶構造 (Triclinic  $P1$ )

かとなった。しかしながら現在、2:1塩を選択的に合成可能な条件を決定するには至っていない。そのため、過去に得られている2:1塩の試料について、単結晶ESR測定から磁性の検討を行った。図5に示す様に、2:1塩中には、硫黄原子を青と緑で色分けした、異なる独立分子によって形成されたドナー層が2種存在している。ドナー積層方向( $b^*$ 方向)に磁場を印加して測定したスピン磁化率の温度変化を図6に示す。スピン磁化率は、85 K近傍に極小を持ち、スピン成分が2種類存在している事を示唆している。これは、結晶中に異なる2種のドナー層が存在する事とよく対応しており、過去の静磁化率の結果とも共通の特徴となっている。スピン磁化率のモデルフィッティングを行った結果、全温度域で2種のSinglet-Tripletモデルでもフィット可能であり、高温状態が不良金属状態である可能性が示唆された。

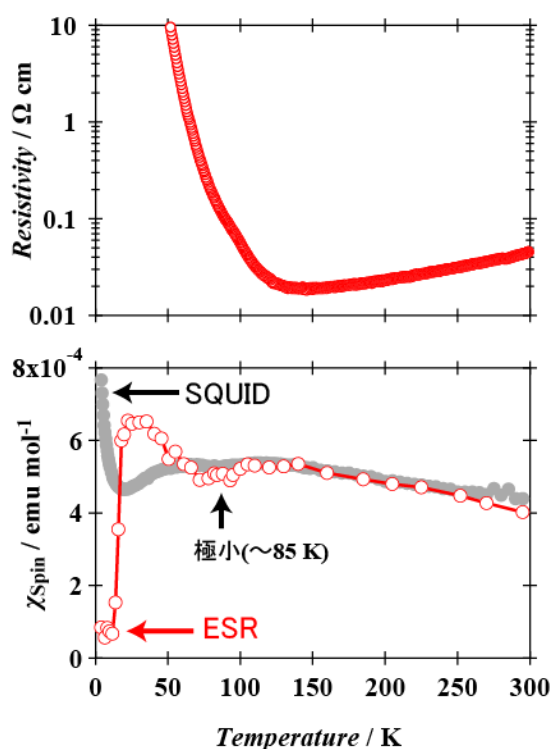


図 6. (TP-EDTT)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> の比抵抗挙動、およびスピン磁化率 (ESR)と静磁化率(SQUID)の温度変化。

《参考文献》

- [1] 西駿明 et al., 第4回分子科学討論会 2010 大阪 2C19
- [2] 御田尚美 et al., 第5回分子科学討論会 2011 札幌 1P046

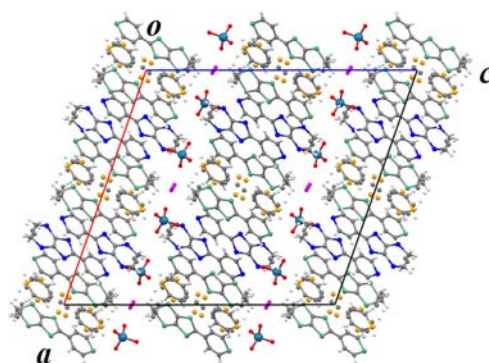


図 3. (TP-EDTT)<sub>5</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · n(H<sub>2</sub>O)の結晶構造 (Monoclinic C2/c)。連続したドナー層はクロスシート構造を形成している。

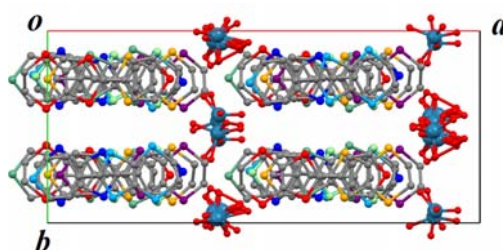


図 4. (TP-EDTT)<sub>7</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の結晶構造 (Monoclinic Cc)

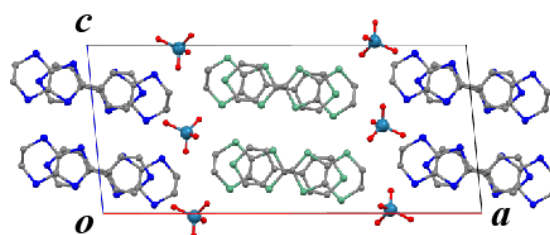


図 5. (TP-EDTT)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> の結晶構造 (Monoclinic P2<sub>1</sub>/c)。