

PO-CONCH(SO₃⁻)-R (R = CH₂CH₃, cyclopropane) を対イオンとする
TTF及びBEDT-TTF塩の合成、構造及び物性

¹阪大院理

○河野晶子¹, 坪広樹¹, 中澤康浩¹

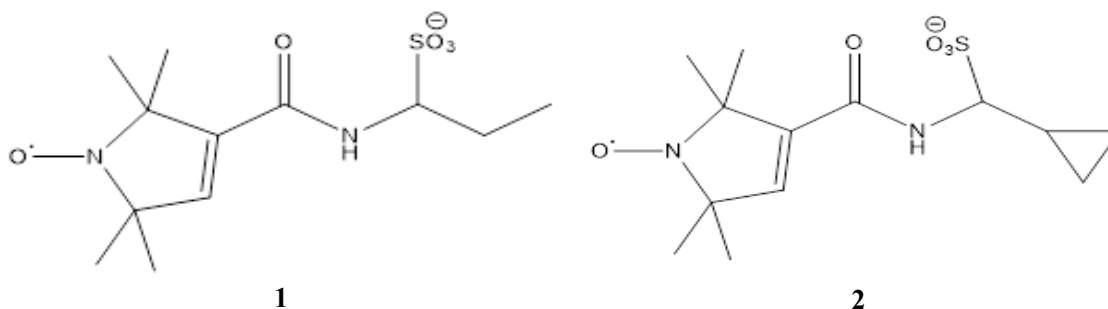
Structure and properties of the charge-transfer salts of
PO-CONCH(SO₃⁻)-R (R = CH₂CH₃, cyclopropane)

○Akiko Kohno¹, Hiroki Akutsu¹, Yasuhiro Nakazawa¹

¹ Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 We have prepared new anions containing PO radical (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical), PO-CONCH(SO₃⁻)-CH₂CH₃ (**1**), PO-CONCH(SO₃⁻)-cyclopropane (**2**). Their crystal structures were determined by X-ray analysis and the existence of spin in each PPh₄ salts was confirmed by magnetic susceptibility measurements. TTF salt of **1** and BEDT-TTF salt of **2** were obtained by metathesis and electrocrystallization, respectively. Their X-ray crystal structure analyses were performed. Magnetic susceptibility of BEDT-TTF salt indicates a phase transition at 100K. Electrical resistivity measurements of both salts are now in progress.

【序】 我々は PO-CON(CH₃)CH₂SO₃⁻ [PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical] の TTF 塩や PO-CONH-C₂H₄SO₃⁻ の BEDT-TTF 塩において、アニオン層中のアニオンが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て、このとき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るために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ピングが実現していることを明らかにしている。そこで今回、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、新種の PO ラジカルを含む表題アニオンの合成を行った。PO-CONCH(SO₃⁻)-CH₂CH₃ (**1**) とその TTF 塩、PO-CONCH(SO₃⁻)-cyclopropane (**2**) とその BEDT-TTF 塩が得られたので報告する。



【方法 (実験・理論)】 室温、塩化メチレン中 DCC, DMAP を縮合剤としてそれぞれ 2-エチルアミノメタンスルホン酸および 2-シクロプロピルアミノメタンスルホン酸と PO ラジカルを攪拌することにより有機磁性アニオン **1**, **2** を合成し、TPP・Br との塩交換により TPP 塩として得た。PPh₄ **1** と (TTF)₃(BF₄)₂ との副交換反応により **1** と TTF による塩を得、また、PPh₄ **2** と BEDT-TTF を用いて定電流法による電解結晶育成を行い、**2** と BEDT-TTF による塩を得た。

【結果・考察】 1 の TTF 塩について、X 線結晶構造解析により 1:1 の塩となっていることがわかった。(TTF)1: triclinic P-1, $a = 10.685(3)$, $b = 10.910(2)$, $c = 12.592(3)$ Å, $\alpha = 114.625(8)$, $\beta = 101.734(7)$, $\gamma = 90.775(6)$, $V = 1298.5(5)$ Å³, $R = 0.112$, $wR = 0.364$. (TTF)1 の構造と物性については当日報告する。

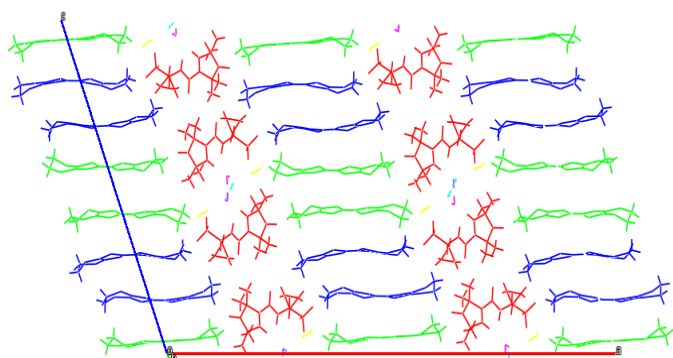


Fig. 1 Crystal structure of (BEDT-TTF)₂ · 1.97H₂O

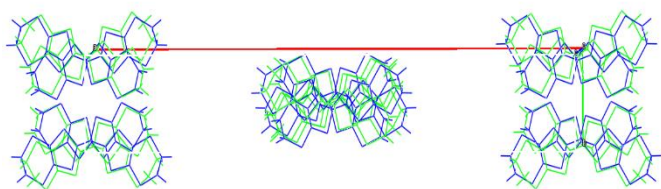


Fig. 2 Donor packing of (BEDT-TTF)₂ · 1.97H₂O

交互に並び、分極はしていなかった。Fig.2 に示したように、BEDT-TTF は δ 配列をとっていた。 χ T-T plot を Fig.3 に示す。300K から 100K では χ T は概ね一定の値を示し、その後上昇する。PO ラジカルを $S = 1/2$ のキュリースピンとして全体の χ (χ_{Total}) から差し引いた値 (χ_{ET}) を Fig.4 に示した。300K から 100K では χ_{ET} は $4 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ でほぼ一定であるが、その後急激に上昇していることがわかる。伝導率測定の結果は当日報告する。

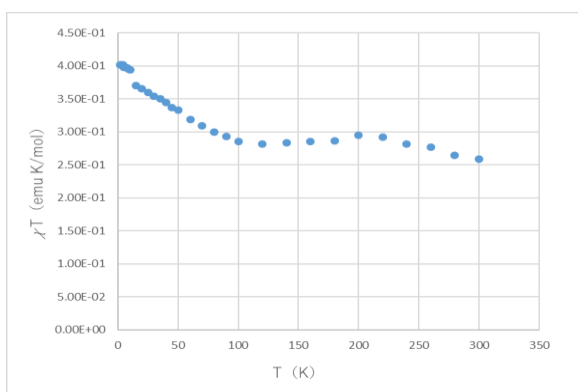


Fig.3 χ T-T plots of (BEDT-TTF)₂ · 1.97H₂O

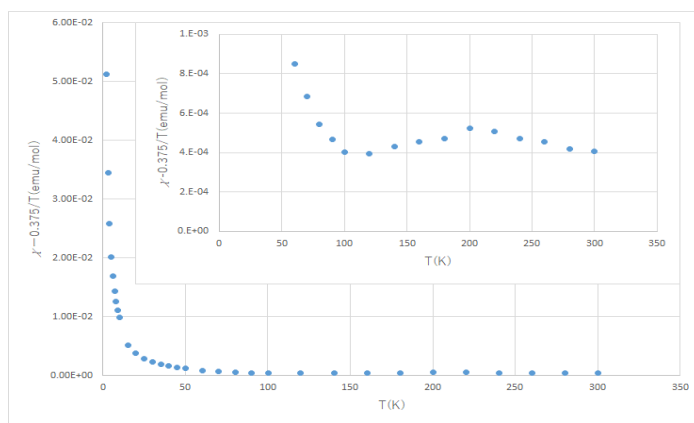


Fig.4 χ_{ET} ($= \chi_{\text{Total}} \cdot 0.375T$) plots of (BEDT-TTF)₂ · 1.97H₂O

【参考文献】

- [1] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, P. Day
Synth. Met. 1997, **86**, 1973-1974