1Aa05

安定有機ラジカルアニオン TEMPO-NHCOCH₂SO₃⁻を カウンターアニオンとする BEDT-TTF 錯体の構造と物性

(姫路工大院理)〇圷広樹、山田順一、中辻慎一

[はじめに] 私達は今まで、有機伝導体のカウンターアニオ ンとして用いることを目的として、様々な安定有機ラジカル 誘導体アニオンの開発を行ってきた。最初に開発されたアニ オン、TEMPO-NHSO₃[−]および TEMPO-OSO₃[−]では、(TTF)₃(BF₄)₂ 1

との複分解により TTF 錯体を得ることは出来たが、伝導性のより期待出来る BEDT-TTF などと の錯体を電解法によって得ようとすると、NH-SO₃ および O-SO₃ の結合が切れてしまい、このた め、錯形成は成功しなかった。そこで今回私達は、アニオン部と TEMPO とを結ぶより安定で切 れにくい結合として、アミド結合に注目した。今回は、アニオン部と TEMPO をアミド結合によ ってつないだ新しいアニオン、TEMPO-NHCOCH₂SO₃⁻(1)を合成することに成功し、電解法によ って BEDT-TTF との錯体を得ることが出来たので報告する。

[実験] TEMPO-NH₂ とスルホ酢酸(HOOCCH₂SO₃H)を塩化メチレン中 DCC, DMAP 存在下で一晩攪 拌し、その後 PPh₄·Br との塩交換により、1 の tetraphenylphosphonium(PPh₄)塩を得た。確認はX 線構造解析により行った。BEDT-TTF との電解は、安西等の開発したセルを用いた制御電流法と、 H 型セルを用いた定電流法の2種の方法で行った。構造解析の結果、前者の方法では板状晶のα-(BEDT-TTF)₃(1)₂6H₂O が、後者の方法では針状晶の(BEDT-TTF)₃(1)₂2H₂O が得られた。前者につい ては、直流 4 端子法による伝導度測定や、SQUID による磁化率の測定も行ったので報告する。 後者はまだ収量が少なく、物性を明らかにするまでには至っていないため、ここでは割愛する。

[結果] 理学 AFC-5R 四軸型回折計によって測定さ れた PPh₄·1 の結晶学データを次に示す。PPh₄ ·TEMPO-NHCOCH₂SO₃, C₃₅H₄₀O₅N₂PS, *M* = 631.75, 三斜晶系 *P*1, *a* = 11.997 (1), *b* = 13.410(1), *c* = 10.827(1) Å, α = 97.074(9), β = 103.137(9), γ = 81.331(9)°, *V* = 1669.7(3) Å³, *T* = 298 K, *Z* = 2, μ (MoK α) = 0.188 mm⁻¹, *R* = 0.052, *R*_W = 0.056 (4163 obs. ref. [*I* > 3 σ (*I*)])。図1に結晶中のアニオン1の



図1 PPh₄·1 塩中の1の分子構造

構造を示す。結晶中には PPh₄ カチオンと 1 のアニオンが 1:1 で存在している。ラジカル中心の N-O の結合距離は 1.288(3) Å であり、中性の TEMPO ラジカルの値と一致している。このアニオ ンは比較的大きな PPh₄ カチオンに取り囲まれているため、TEMPO 間に短い接触は観測されなか った。SQUID によって測定した磁化率の結果は、Curie 則に従い、C = 0.373 emu/mol·K であった。

理学 Quantum CCD system によって測定した板状晶の BEDT-TTF 錯体の結晶学データは次のようであった。 α -(BEDT=TTF)₃(TEMPO-NHCOCH₂SO₃)₂6H₂O, C₅₂H₇₆O₁₆N₄S₂₆, *M* = 1846.74, 単斜晶系 *P*2₁/*a*, *a* = 12.4910 (8), *b* = 11.625(1), *c* = 26.4670(7) Å, β = 94.1770(6), *V* = 3833.0(4) Å³, *T* = 298 K, *Z* =

2, $\mu(MoK\alpha) = 0.786 \text{ mm}^{-1}$, R = 0.067, $R_W =$ 0.055 (5967 obs. ref. [I > 3o(I)])。結晶構造を 図 2 に示す。1つ(A)と半分(B)の BEDT-TTF 分子、1つのアニオン1、および3つの水 分子が結晶学的に独立である。アニオンの TEMPO 部の N-O の結合距離は 1.284(3) Å で、PPh4塩での値と標準偏差内で一致する。 ドナーはそれぞれがぴったり重なった3量体(A-B-A')を組んでいる。その3量体は分子長軸方向に約 2.8 Å ほどずれて a 軸方向にスタックしている。ス タックカラム同士は side-by-side(b 軸)方向にも相 互作用し、いわゆるα-型の2次元伝導シートを形 成している(図3)。中央の C=C2 重結合の距離は A、B それぞれ 1.360(4)、1.372(6) Å と同等であり、 電荷分離は起きていないと考えられるものの、ド ナー:アニオン比 (3:2) より BEDT-TTF の平均価 数は+2/3 で、三量体であることから、こ の錯体はバンド絶縁体であると考えられ る。実際、抵抗率測定の結果、 $\rho_{RT} = 5.1$ Ω ·cm, $E_a = 0.050 \text{ eV}$ の半導体であった。

アニオン層には 3 つの結晶学的に独立 な水分子が含まれている。これらは a 軸 に沿って水素結合で1次元的につながり、 >N-O 以外の全ての酸素原子とも水素結 合でつながっている。一方>N-O は、図 4 に示した通り、隣接する TEMPO との間に 2 つの結晶学的に独立な短い接触があり、 2_1 の 対称操作によって、b 軸に沿って1次元ネッ トワークを作っている。McConnell の理論に よれば、これらの接触は強磁性相互作用を発 現すると考えられる。SQUID 磁化率の測定 結果を図 5 に示す。このように、強磁性の 1 次元ハイゼンベルグモデルによって説明でき、 C = 0.380 emu/mol K, J = +0.42 K であった。



図2 α-(2)₃(1)₂6H₂Oの結晶構造



図3 α-(2)₃(1)₂6H₂O 結晶中でのドナー配列



図4 α-(2)₃(1)₂6H₂O中のアニオン層でのネットワーク。点線は >N-Oと隣接する TEMPO との 3.6 Å 以内の接触を示す.



図5 α-(2)₃(1)₂6H₂O塩の磁化率のχ*T-T*プロット。点線は 1次元強磁性 Heisenberg モデルによる計算値。