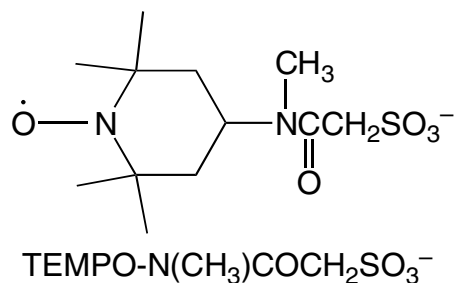


## 4P019 有機安定ラジカルアニオン TEMPO-N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> とその電荷移動塩の構造と物性

(兵庫県立大院理) ○坪広樹, 山田順一, 中辻慎一

【はじめに】 私達はこれまで、安定フリーラジカルを含む有機アニオンをカウンターアニオンとする電荷移動塩の開発を行ってきた。昨年の分子構造総合討論会、昨年および今年の日本化学会年会では、TEMPO ラジカルを含む、TEMPO-NHCOCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> アニオンの BEDT-TTF 塩および TMTSF 塩の結晶構造と物性について報告した。今回は、このアニオンの NH をメチル



【実験】 TEMPO-NH(CH<sub>3</sub>)と HOOCCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H を塩化メチレン中、DCC, DMAP 存在下で 1-2 日攪拌し、PPh<sub>4</sub>Br と塩交換することにより、表題アニオンをテトラフェニルホスホニウム塩として得た。確認は X 線構造解析により行い、理学 AFC-5R4 軸型自動回折計を用いた。この塩と BEDT-TTF とを、制御電流法を用いて電解することにより BEDT-TTF 塩が得られた。この塩の結晶構造解析は理学 Quantum CCD System によって行った。磁化率の測定は、SQUID 磁束計、Quantum Design MPMS-5SH にて行った。

【結果】 PPh<sub>4</sub> 塩の結晶学データを次に示す。  
PPh<sub>4</sub>·TEMPO-N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>PS,  $M = 645.77$ , 三斜晶系  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.074(2)$ ,  $b = 13.910(3)$ ,  $c = 10.616(5)$  Å,  $\alpha = 98.05(3)$ ,  $\beta = 98.49(3)$ ,  $\gamma = 100.05(2)^\circ$ ,  $V = 1711(1)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 299$  K,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.185$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.067$  (5865 obs. ref. [ $I > 1.0\sigma(I)$ ]). SQUID による磁化率の測定の結果 (図 1)、この塩は Singlet-Triplet モデルに従う挙動を示し、スピン濃度は TEMPO 1 つ当たり 100.7%,  $J = 5.78$  K であった。この塩の結晶構造を見てみると、アニオンの TEMPO 部の間にはファンデルワールス距離よりも短い接触は見られなかったものの、図 2 に破線で示したように、隣接する 2 つの TEMPO 上の酸素の距離は 4.773(5) Å と比較的近かった。このためこの物質の磁化率は Singlet-Triplet モデルに従ったということが判った。

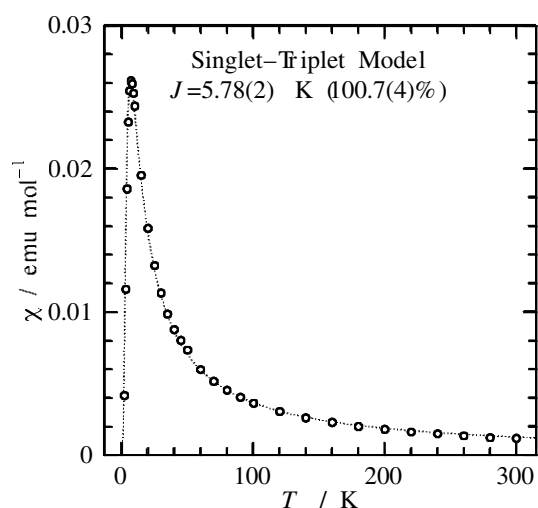


図 1 PPh<sub>4</sub> 塩の磁化率の温度依存性

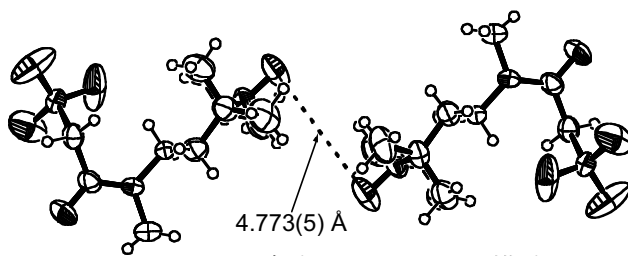


図 2 PPh<sub>4</sub> 塩中のアニオンの構造

続いて、BEDT-TTF 塩の結晶学データを示す。 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(TEMPO-N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)·3H<sub>2</sub>O C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>17</sub>,  $M = 645.77$ , 三斜晶系  $P1$ ,  $a = 8.4178(4)$ ,  $b = 11.678(1)$ ,  $c = 24.028(2)$  Å,  $\alpha = 98.178(4)$ ,  $\beta = 100.7030(7)$ ,  $\gamma = 89.3580(9)^\circ$ ,  $V = 2297.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 297$  K,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.848$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.043$  (12269 obs. ref. [ $I > 3.0\sigma(I)$ ]). 空間群は、対称中心のない  $P1$  であった。単位格子中には、4つの BEDT-TTF 分子と 2つのアニオン、そして 6分子の水が含まれている。図3に結晶構造を示した。BEDT-TTF からなるドナーシートと、アニオンと結晶水からなるアニオンシートが  $c$  軸に沿って交互に並んでいることが分かる。ドナーシート内での BEDT-TTF の配列を図4に示した。このように BEDT-TTF は  $\alpha$ -型に配列している。図中の破線は 3.7 Å よりも短い S...S 接触を示していて、これよりドナーは2次元伝導シートを形成していることがわかる。なお、BEDT-TTF は4分子ともほぼ平面で、中央の C=C 2重結合の長さはそれぞれ、1.37(1), 1.35(1), 1.358(9), および 1.383(9) Å であった。これらの間に有意な差はなく、よって電荷分離状態ではないと考えられる。2対1塩であることから、高伝導性が期待される。アニオンシートの構造を図5に示した。ここで-SO<sub>3</sub> 基の向きに注目すると、アニオンシート中で-SO<sub>3</sub> 基はすべてほぼ  $a - b$  の方向に向いていることが分かる。これより、この結晶はこの  $a - b$  方向に dipole moment を持っていることになる。このようにアニオンの配列が非対称なため、空間群は対称中心の無い  $P1$  になったのだろう。アニオンシート内では TEMPO 間には短い接触は観測されず、磁氣的相互作用は期待できないが、図3に破線で示したとおり、TEMPO のスピン中心の酸素原子と BEDT-TTF の硫黄原子との間にファンデルワールス距離と同等か、それよりいくらか短い接触があり、ドナーを介した相互作用が期待できる。この錯体の磁化率や伝導度測定の結果については当日報告する。

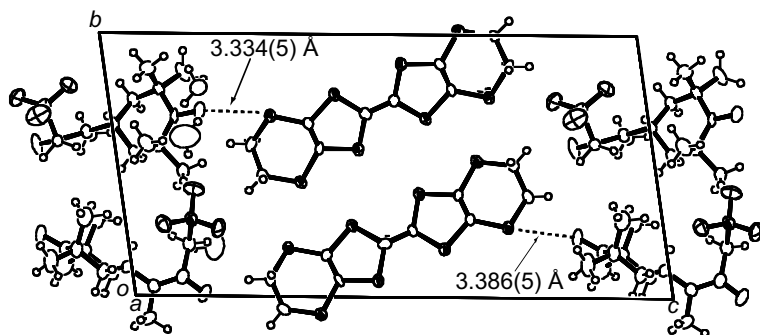


図3 BEDT-TTF 塩の結晶構造

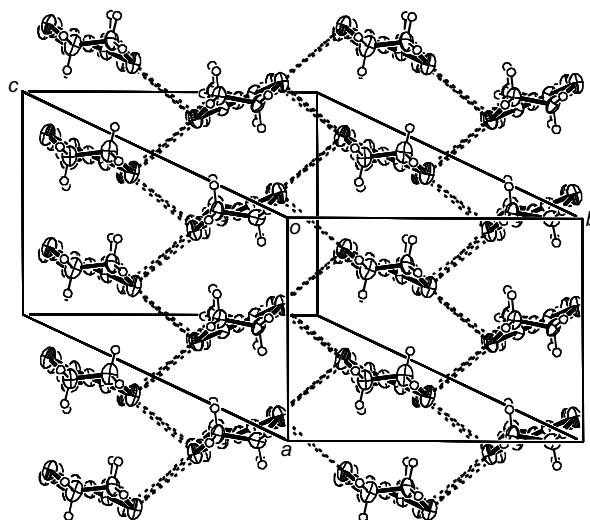


図4 BEDT-TTF 塩のドナー配列

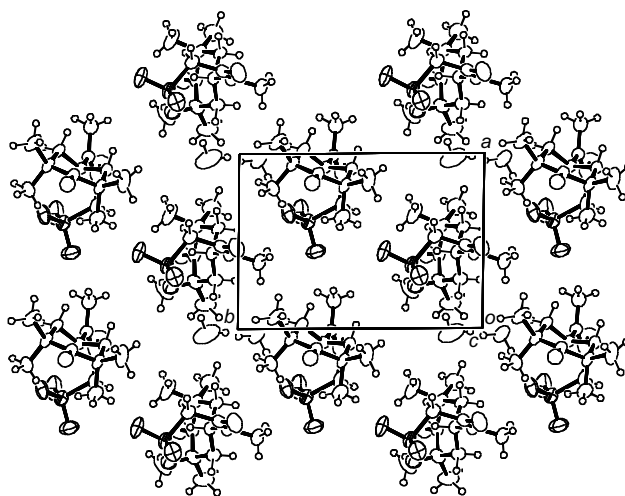


図5 BEDT-TTF 塩のアニオンシートの構造