

BEDT-TTF と PO-CON(CH₃)CH₂SO₃ アニオンとの 3 対 2 塩および多形 2 対 1 塩の構造と物性

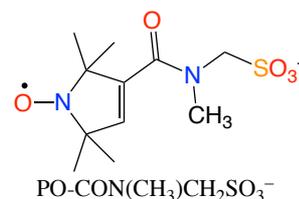
(阪大院理) ○ 塚 広樹・中澤 康浩

Structures and Properties of 3:2 and new 2:1 salts of BEDT-TTF and PO-CON(CH₃)CH₂SO₃ anion (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○ Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

We reported in 2014 that the orthorhombic form of the trihydrate 2:1 salt of BEDT-TTF and PO-CON(CH₃)CH₂SO₃ anion, which is a polar crystal and all anions in the crystal orient to the same direction. The second polymorph, 3:2 salt was also reported in 2016. Here we report the third polymorph of another 2:1 salt. The anionic layers of the salt are not polar. The salt is in the charge-ordered state with $\rho_{RT} = 144 \Omega \text{ cm}$ and $E_a = 0.23 \text{ eV}$. The electrical resistivity of the 3:2 salt is also semiconductive with $\rho_{RT} = 6.3 \Omega \text{ cm}$ and $E_a = 0.14 \text{ eV}$.

Keywords : Organic Conductors; Polar; BEDT-TTF; Organic Stable Radicals; Electrical Conductivity

我々は 2014 年の分子科学討論会で全てのアニオンが同じ方向を向き分極している極性結晶、 α -(BEDT-TTF)₂(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃)₂·3H₂O (**1**)を報告した。空間群は polar な *Pna*2₁ であった¹⁾。この結晶を選択的に得るため、結晶作成条件を検討し、10°Cで水を少し加えると出来やすいことが解



ってきた。一方温度調節をせず、水も入れずに 11 月に出来た結晶が多形の無水物 α -(BEDT-TTF)₂(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃) (**2**)であったので報告する。**1** と **2** は格子定数は似ているが、**2** の β は 94.970(7) Å であり、実際、単斜晶系 *P*2₁/*c* で対称中心を有する空間群に属していた²⁾。ドナー 2 分子とアニオン 1 分子が独立であり、ドナー層、アニオン層ともに層中に対称中心があるため分極していない。2 つの独立なドナー分子 A, B のうち、A 分子のみがアニオンとの短距離接触 (O_{Radical Spin Centre} ⋯ S_{BEDT-TTF} = 3.640(3), O_{Sulfo Group} ⋯ S_{BEDT-TTF} = 3.450(3) Å) を有していて、しかし O ⋯ S van der Waals 距離 (3.37 Å) よりも若干長い。この -SO₃⁻ と短距離接触のある A 分子がほぼ +1 価で接触のない B 分子がほぼ中性であることが BEDT-TTF の結合距離による価数の見積りから解り (A, B は 0.956, 0.121 価、規格化後は 0.887, 0.113 価)、**1** と同様なストライプ型の電荷分離構造を有していた。実際、 $\rho_{RT} = 144 \Omega \cdot \text{cm}$, $E_a = 0.23 \text{ eV}$ の半導体であった。 ρ_{RT} は **1** よりも 1 桁程度小さく、**1** の van der Waals 接触よりも短い O_{Sulfo Group} ⋯ S_{BEDT-TTF} 接触 (3.096(3) Å) に加え、**1** のアニオンの 1 方向への分極が引き起こすドナー層内の分極が抵抗をより大きくしているのではと思われる。3:2 塩 (β' -(BEDT-TTF)₃(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃)₂·1.5PhCl, **3**) も半導体 ($\rho_{RT} = 6.3 \Omega \cdot \text{cm}$, $E_a = 0.14 \text{ eV}$) であった。

- 1) α -(BEDT-TTF)₂(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃)₂·3H₂O (orthorhombic form): *Pna*2₁, $a = 11.3672(2)$, $b = 8.53265(15)$, $c = 45.911(3)$ Å, $V = 4453.0(3)$ Å³, $T = 150 \text{ K}$.
- 2) α -(BEDT-TTF)₂(PO-CON(CH₃)CH₂SO₃) (monoclinic form): *P*2₁/*c*, $a = 8.7355(3)$, $b = 11.4254(4)$, $c = 41.8777(14)$ Å, $\beta = 94.970(7)^\circ$, $V = 4164.0(3)$ Å³, $T = 150 \text{ K}$.