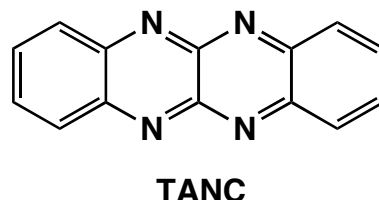


1P012

## 有機アクセプター-TANC を用いた高伝導性銀(I)錯体の構造と性質

(東理大理<sup>1</sup>, 阪市大院理<sup>2</sup>, 筑波大院数物<sup>3</sup>, 東工大院理工<sup>4</sup>) ○館沼 利憲<sup>1</sup>, 宮里裕二<sup>1</sup>, 佐藤 和信<sup>2</sup>, 塩見 大輔<sup>2</sup>, 安塚 周磨<sup>3</sup>, 森 健彦<sup>4</sup>, 工位 武治<sup>2</sup>, 田所 誠<sup>1</sup>

【序】分離積層構造をもつ分子性導体の中で、ドナーとなる遷移金属イオンが有機アクセプターに架橋配位する配位高分子錯体に注目が集められている。すなわち、金属イオンの d 電子スピンと伝導性の  $\pi$  電子が相互作用する特異な物性をもつからである。例えば Cu-DCNQI (2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinodimine) の高分子錯体は極低温でも金属的な挙動を保ち、ある圧力範囲で電子伝導の温度依存性を測定すると、 $d-\pi$  相互作用に起因する金属-絶縁体-金属の特異な物性を発現する。しかし、このような  $d-\pi$  相互作用をもつ配位高分子錯体を構築する上で、今までに配位可能な官能基をもち、金属イオンと相互作用できる LUMO をもつ安定なラジカルを発生できるアクセプターは、TCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) や DCNQI のようなシアノキノイド骨格をもつ分子に限られていた。当研究室で新たに見出した有機アクセプター TANC(5,6,11,12-tetraazanaphthacene) は架橋できる配位結合性を持ち、安定なアニオンラジカルを発生することができる。これまでの研究から  $\text{Cu}^+$  と TANC の反応から高伝導性配位高分子錯体  $\{[\text{Cu}(\text{TANC})](\text{F})_{0.5}\}_n$  (**1**) を合成することに成功した。( $\sigma_{\text{RT}} \sim 50 \text{ Scm}^{-1}$ )<sup>1)</sup> 今回定電流電解還元法を用いることによって、TANC と  $\text{Ag}^+$  を用いて新たに得られた高伝導性配位高分子錯体  $\{[\text{Ag}(\text{TANC})]\}_n$  (**2**) の構造と性質について報告する。



【実験】合成は嫌気性条件下、MeCN/MeOH 混合溶液中で  $\text{Ag}^+$  イオンと TANC を等モル量溶かし、定電流電解還元を行って黒色の板状結晶を得た。また、この結晶の電気伝導度、磁化率、ESR の温度依存性を測定し、さらにバンド計算による理論面からの考察を行った。

【結果と考察】得られた単結晶 **2** の結晶学的なデータは *triclinic*, *P*-1(No.2),  $T = 100 \text{ K}$ ,  $a = 3.8950(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.3450(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.5347(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.455(2)^\circ$ ,  $\beta = 87.697(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86.857(2)^\circ$ ,  $V = 352.44(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R_1 = 5.37 \%$ ,  $wR_2 = 16.82 \%$ ,  $\text{GOF} = 1.324$  であった。この **2** は TANC と  $\text{Ag}^+$  イオンが 1 : 1 で交互に配位結合しており、図 1 に示したような斜めに傾いた鎖状構造をとることが分かった。この  $\text{Ag-TANC}$  の 1 次元鎖が  $a$  軸方向に積層することにより分離積層構造をとり擬 2 次元的な電子伝導体を形成している。

1の結晶構造と異なることは、2が室温で $\sim 3.7 \text{ S/cm}$ の1/10程度の伝導度を持ち、伝導性シートの層間に存在していたF-イオンがなくなっていることである。Ag<sup>+</sup>との電荷のバランスを考えるとTANCはすべてアニオンラジカルになっており、これらはおそらくAg<sup>+</sup>イオンからの電荷移動相互作用が非常に弱い。1と同様に2も低温で伝導度が下がる半導体的な挙動を示す。アレニウスプロットにより活性化エネルギーは $\sim 28 \text{ meV}$ と見積もったが、通常の半導体挙動と異なるところは、低温での傾きが直線から外れており、熱活性型の半導体とは異なった伝導性を示しているものと考えられる。2の磁化率測定を行ったところ、 $S = 1/2$ のスピンの濃度が $\sim 0.4\%$ 程度と非常に少なく、また、高温になるにつれて $S = 1/2$ の量が増加傾向にある。従って、通常、積層状態にあるTANCアニオンラジカルはすべてスピンドイマーを形成しており、そのスピン欠陥が伝導性に寄与しているものと考えられる。このダイマー構造は2の結晶構造では観測されず、この理由については現在考察中である。

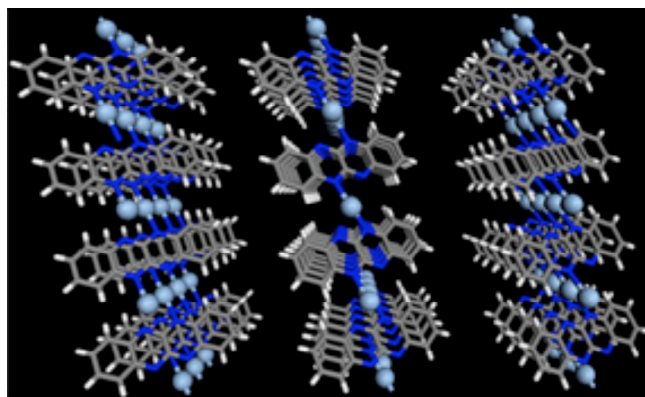


図1 2の結晶構造

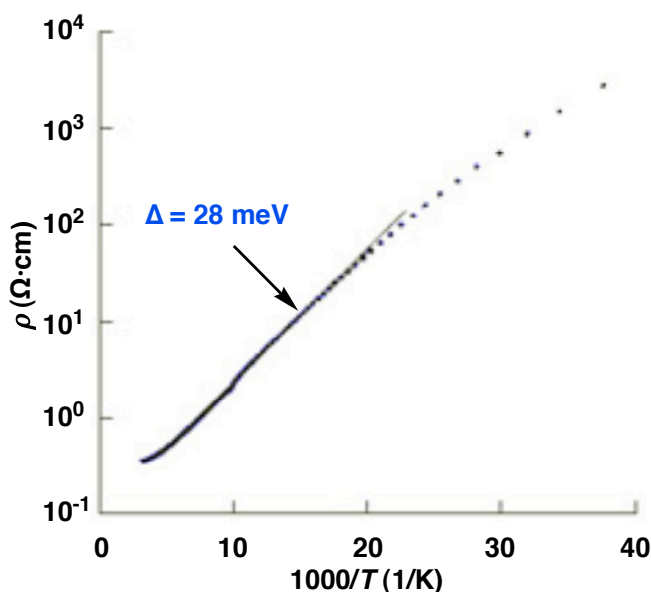


図2 2の抵抗率のアレニウスプロット

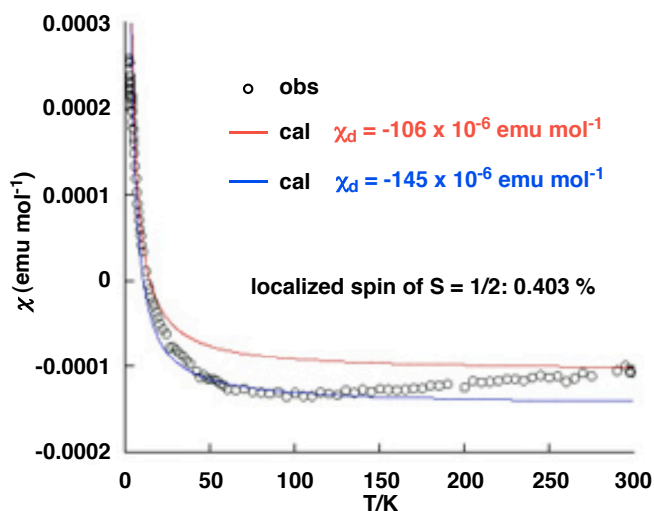


図3 2の磁化率の温度依存性

【参考文献】

- 1) M.Tadokoro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 5144 (2006)