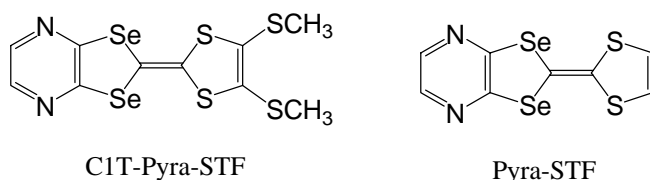


2P016

Pyra-STF とその誘導体を配位子とする銅錯体の構造と磁性

(東大物性研¹, JST,CREST²) 市川俊¹, 高橋一志¹ 田島裕之¹, 森初果^{1,2}

有機ドナーを配位子とする金属錯体はドナー由来の伝導性と配位金属由来の磁性の両方を併せ持つと考えられており、非常に興味深い。中でも含窒素有機ドナーは窒素原子の高い配位能を用いて金属イオンに配位させる試みが多くなされている。これまで我々はピラジン環が縮環した TTF 誘導体を配位子にもつ金属錯体の研究を行ない、超分子型 d- π 系錯体である $[\text{CuCl}_2(\text{BP-TTF})]$ や、誘電率測定によってキャリアの存在が確認された $[\text{CuCl}_2(\text{Pyra-TTF})]$ 等を報告した。さらに、金属錯体の構造を決定する要因やそれらの物性を探索するため、ピラジン環が縮環した種々の TTF 誘導体、C1T-Pyra-STF, Pyra-STF, EDT-Pyra-TTF, DM-Pyra-TTF を用いて錯体を作成し、その構造についての報告も行った。今回、これらの錯体の中で C1T-Pyra-STF を配位子としている $[\text{CuCl}_2(\text{C1T-Pyra-STF})_2](1)$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_{2.5}(\text{C1T-Pyra-STF})](2)$ 及び Pyra-STF を配位子としている $[\text{CuCl}_{1.5}(\text{Pyra-STF})](3)$ について電氣的・磁氣的性質を調べたので報告する。



1 は平面四配位型の構造をとっており、*c* 軸方向にカラム構造を形成していた。ドナー配列は θ 型で非常に収まりよく結晶を構築していた。この錯体は絶縁体であったが、これはドナー分子が中性であることが原因と考えられる。したがって銅イオンは二価であるとされる。磁化率測定の結果、この錯体はキュリー・ワイス則に従うことが明らかとなり、その磁化率の値は Cu^{2+} であることを示唆した。

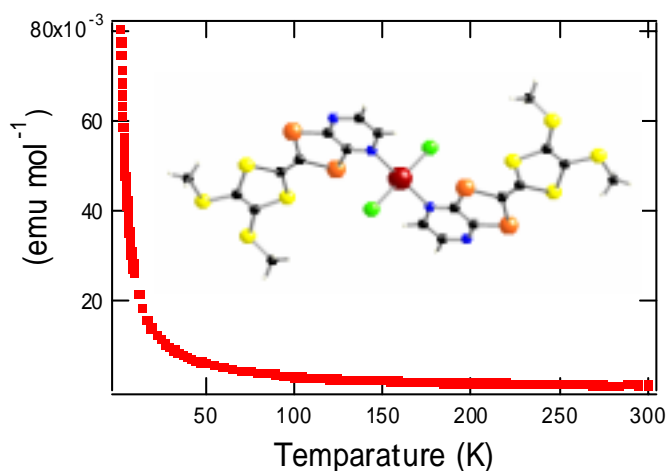


Figure 1. 1 の構造及び磁化率

2 は二種類の銅イオンを有する、複雑な二次元チェーン構造をとっていた。銅イオンと臭化物イオンで形作られたチェーン同士をドナー分子が架橋しており、両銅イオンは五配位型を形成していた。ペレットで電気伝導度を測定したところ室温伝導度が 0.16 Scm^{-1} で活性化エネルギーが 0.1 eV の半導体であることがわかった。磁化率を測定したところキュリー・ワイス的な磁化率の上昇が見られ、磁化率の値から、銅イオンは一価であることが推測される。つまり全体としてこの錯体は $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_{2.5}(\text{C1T-Pyra-STF})^{0.5+}]$ のような酸化状態をとっていると考えられる。

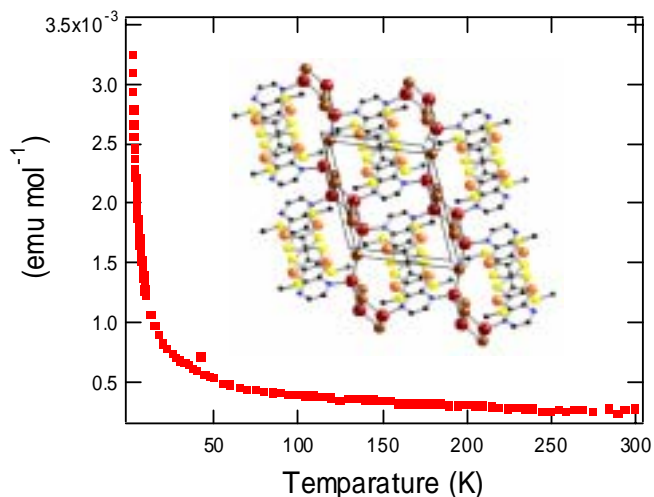


Figure 2. 2 の構造及び磁化率

3 は銅イオンと塩化物イオンで構成されている一次元チェーンにドナー分子がカラム構造をとりながら、ぶら下がっている構造をとっていた。銅イオンは四面体型の四配位であり、3 つの塩化物イオンと 1 つのドナー分子が配位していた。伝導度測定の結果、この錯体は室温伝導度が約 24 Scm^{-1} で活性化エネルギーが 0.035 eV の半導体であることが明らかとなった。この系は電荷移動、配位結合の形成及び分離積層カラムの形成を同時に満たした高

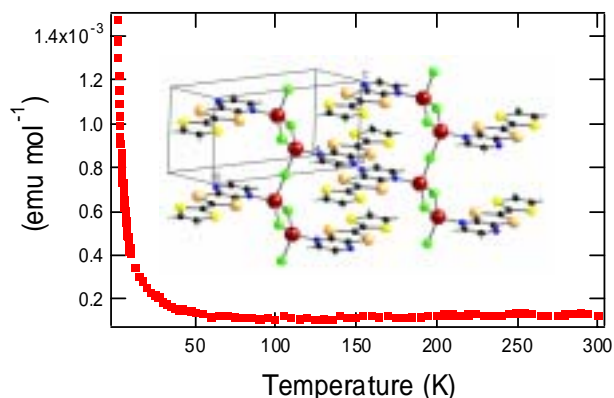


Figure 3. 3 の構造及び磁化率

導電性錯体といえる。磁化率はキュリー・ワイス的な上昇を示しており、その値からは銅イオンが一価であることが予想される。したがって、この錯体の酸化状態は $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_{1.5}(\text{Pyra-STF})^{0.5+}]$ であることが考えられる。

このように Pyra-STF 及び C1T-Pyra-STF は酸化されながら、金属イオンに配位できる特異なドナーであることが明らかとなった。このような情報から、今後さらに新規なレドックス活性有機配位子をもつ金属錯体が開発されることが期待される。