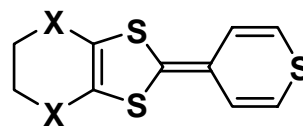


(TP-EDTT)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の電荷分離構造(京大院理<sup>1</sup>, 京大低物セ<sup>2</sup>, ERATO/JST<sup>3</sup>)高橋 基延<sup>1</sup>, 中野 義明<sup>2</sup>, 矢持 秀起<sup>2,3</sup>, 齋藤 軍治<sup>1,2</sup>

【序】 BEDO-TTFとBTPとのハイブリッドドナーであるTP-EDOTは、チオピラン環内の硫黄原子により分子長軸方向への分子間相互作用が可能である。実際、(TP-EDOT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>中では、分子長軸方向へ二量体が形成され、本錯体はこれをスピンの局在サイトとする珍しい磁気構造を持つMott絶縁体であった[1]。しかし、未だTP-EDOTを用いた錯体からは金属的挙動を示すものは得られていない。今回は、分子短軸方向への分子間相互作用の増大を期待し、TP-EDOT中の酸素原子を硫黄原子に置換したTP-EDTTについて検討を行った。



TP-EDOT: X = O, TP-EDTT: X = S

【実験】 TP-EDTT は、文献[2]に記載された方法に従って合成した。電解酸化法によって、TP-EDTT と四面体・八面体型無機陰イオンとの陽イオンラジカル塩の作成を試みた。光吸収スペクトルは、KBr 法によって測定した。また、拡張 Hückel 法を用いて分子間の重なり積分の計算を行った。この際、硫黄の 3d 軌道は考慮しなかった。

【結果と考察】 (TP-EDTT)GaCl<sub>4</sub> (monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*a*, *a* = 11.539(2), *b* = 21.887(4), *c* = 7.000(2) Å, β = 90.85(2)°, *V* = 1465.7(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.0666 for *I* > 2σ(*I*)), (TP-EDTT)ReO<sub>4</sub> (triclinic, *P* $\bar{1}$ , *a* = 7.385(2), *b* = 10.486(3), *c* = 20.247(7) Å, α = 87.07(3), β = 87.70(3), γ = 69.44(2)°, *V* = 1767.7(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.0793 for *I* > 2σ(*I*)), および、(TP-EDTT)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (orthorhombic, *Pnma*, *a* = 12.504(1), *b* = 12.815(3), *c* = 26.598(5) Å, *V* = 4262.0(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.0756 for *I* > 2σ(*I*)) について単結晶が得られ、構造解析に成功した。各錯体の組成は、X線構造解析の結果に基づいて決定した。GaCl<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>錯体は、それぞれ、1, 2, 3 分子ずつ結晶学的に独立なドナー分子を含んでいた。

図 1 に示した通り、吸収ピーク位置に僅かな差はあるが、1:1 の組成を持つ錯体 2 種は、全体としてほぼ同形状のスペクトルを与えた。10,000 cm<sup>-1</sup> 付近に幅広い吸収帯が見られており、これは、D<sup>+</sup> + D<sup>+</sup> → D<sup>2+</sup> + D<sup>0</sup> (D は TP-EDTT) という遷移に基づくと考えられる(以降、Bバンドと表記)。一方で、ドナーの平均電荷が +2/3 価となる PF<sub>6</sub> 錯体では、5,000 cm<sup>-1</sup> 付近に最低の遷移エネルギーを持つ吸収帯が現れた。この吸収帯は、D<sup>0</sup> + D<sup>+</sup> → D<sup>+</sup> + D<sup>0</sup> なる遷移に基づくと考えられる。この遷移エネルギーは、部分電荷移動状態を持つ TTF 誘導体の錯体に比べるとやや大きい。TP-EDOT 錯体((TP-EDOT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>、(TP-EDOT)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>(Benzene))のそれとは良く一致している[1]。また、11,000 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されている弱いピークは、Bバンドに帰属できると考えられる。

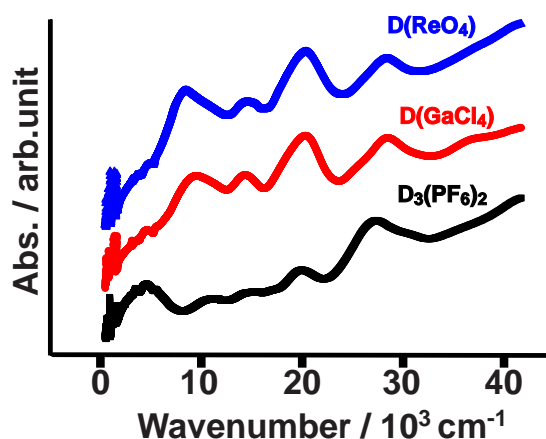


図 1. TP-EDTT 錯体の光吸収スペクトル。

(TP-EDTT)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>に含まれる結晶学的に独立な3種のドナー分子は、分子面の屈曲の度合いが異なっていた(図 2(a))。以降では、平面性の良いものから順にF, M, Bと略記する。結晶中では、F, M, Bの順に積層したhead-to-head型のカラム構造が形成されていた。分子間の重なり積分の計算値はFとMの間の積層方向への相互作用が大きく、二量体が形成されていることが判った(図 2, s2

=  $29.7 \times 10^{-3}$ )。他の重なり積分の値から、本錯体中では、積層方向での分子間相互作用が大きく、分子短軸方向への相互作用はあまり増強されていないことが判った。一方で、分子長軸方向には、 $3.565(5)$  Åの分子間硫黄…硫黄接触を与えるドナー分子FとBの間で $t = 3.3 \times 10^{-3}$ の重なり積分値が得られ、分子短軸方向よりも大きな相互作用が働いていることが示唆された。

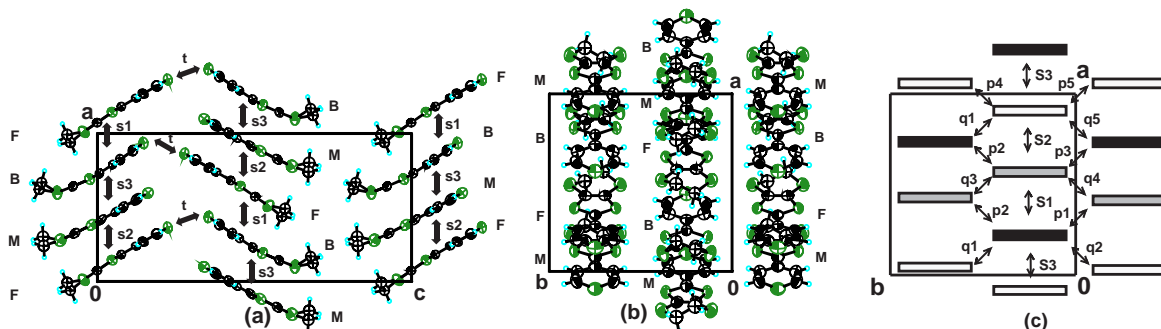


図 2. (TP-EDTT)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>中でのドナー充填様式。

(a) *b*軸投影図( $y \approx 1/4$ )。 (b) *c*軸投影図 ( $z \approx 1/2$ )。 (c) (b)を模式化した図。  $\square = B$ ,  $\circ = F$ ,  $\triangle = M$ 。重なり積分の値は、 $s_1 = -4.2$ ,  $s_2 = -29.7$ ,  $s_3 = -4.4$ ,  $p_1 = 1.0$ ,  $p_2 = 1.0$ ,  $p_3 = 1.0$ ,  $p_4 = 0.7$ ,  $p_5 = 0.7$ ,  $q_1 = -0.2$ ,  $q_2 = 0.1$ ,  $q_3 = 0.2$ ,  $q_4 = 0.2$ ,  $q_5 = -0.2$ ,  $t = 3.3 \times 10^{-3}$ 。

TP-EDTTの中性分子と、TP-EDTTの 1:1 組成を持つ錯体を比較することにより、各分子上の電荷と分子内結合長の相関を検討した。TP-EDTT分子内の結合は、分子に $C_2$ 対称性を仮定すると、図 3 の挿入図に示したaからjに分類される。TP-EDTT分子のHOMOの位相を考慮し、共役系全体としての価数依存性を、 $(b + d + i) / (a + c + e + f)$ で定義される値、BLRを用いて評価した。図 3 に示した通り、価数によるパラメーターの変化量が小さく、定性的な指標としてのみ扱える事が判った。PF<sub>6</sub>錯体中のドナー分子について、定性的ながらBLRの値から、 $F > M > B$ の順に大きな電荷を持つと推定された。上述の通りFとMの重なり

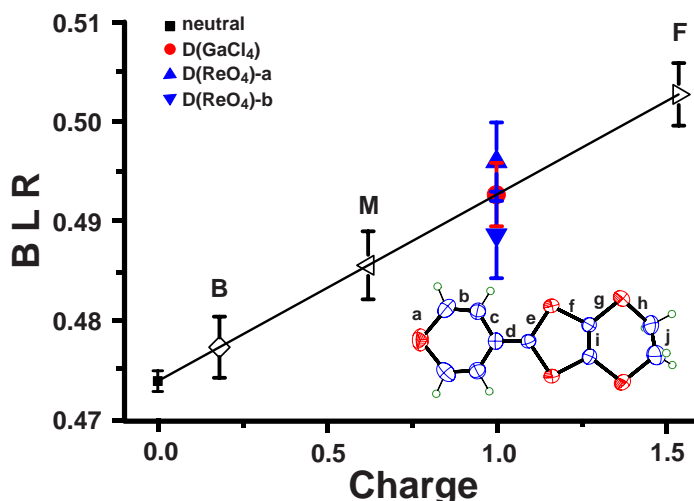


図 3. TP-EDTT分子上の電荷とBLRの相関。直線は、中性分子と 1:1 組成を持つ錯体中のドナー分子のBLRから最小二乗法により求めた。B, M, Fは、PF<sub>6</sub>錯体に含まれる3分子を示し、各分子のBLRの値を直線上にプロットしたものである。

積分は大きく、電荷の大きな 2 分子間での軌道間相互作用により、電子状態が安定化された電荷秩序状態( $F^+$ ,  $M^+$ ,  $B^0$ )が形成されていると解釈される。

本研究では、TTFとBTPのハイブリッド分子を用いた錯体としては、初めての電荷秩序相の存在が示唆された。これまでに結晶構造解析がなされたTP-EDOT錯体も含めると、TTFとBTPのハイブリッド分子が、多様な構造と物性を持つ錯体を与えると期待される。

[1] H. Yamochi, J. Hagiwara, M. Soeda, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **16**, 550 (2006).

[2] T. Otsubo, Y. Shiomi, M. Imamura, *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **10**, 1815 (1993).