

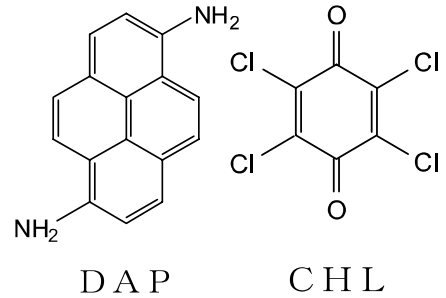
## 2P009

### 電荷移動錯体 DAP-CHL の示す異常な電気抵抗変化の研究

( 北大院・理 ) 安藤 亮太 , 稲辺 保

< 序 >

ドナー分子を 1,6-ジアミノピレン(DAP)とする電荷移動錯体については種々の奇妙な電気物性が報告されているが、ここでは特にアクセプター分子に p-クロロニル(CHL)を用いた錯体、DAP-CHL について主に論じることとする。この錯体はベンゼン中での混合によって作成されるが、溶媒内に留めておく時間により、見た目の異なる 2 種の多形が得られることが知られている( 型、 型)。



いずれの結晶も基底状態では中性であり、また図 1 に示すとおり、積層構造は異なるが交互積層構造をとっている。それゆえ低い導電性が予期されるが、これらのうち -DAP-CHL について妙な挙動が報告されている。初期状態では 2 者の間に大きな違いは無く共に絶縁性であるものの、 -DAP-CHL を加熱あるいは粉碎ペレット化することで、6~8 桁もの比抵抗値の低下が観測された。その比抵抗値は中性・交互積層の結晶としては類を見ないほど高い導電性といえる。

さらに 型結晶の表面をアセトンなどの極性溶媒蒸気にさらすことで、結晶表面の変質と共に同等のスケールでの低抵抗化が起こることが見出された(図 2)。

本研究ではこの DAP-CHL 錯体の異常な低抵抗化に関して知見を得るため、ドナー分子に類似分子を用いた錯体を作成し、その電気物性を調べた。

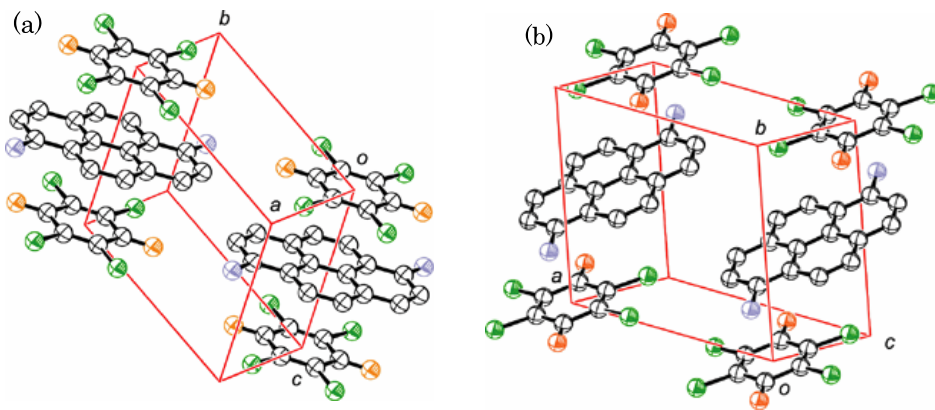


図 1.DAP-CHL 錯体  
各多形の結晶構造  
(a) -DAP-CHL  
(b) -DAP-CHL

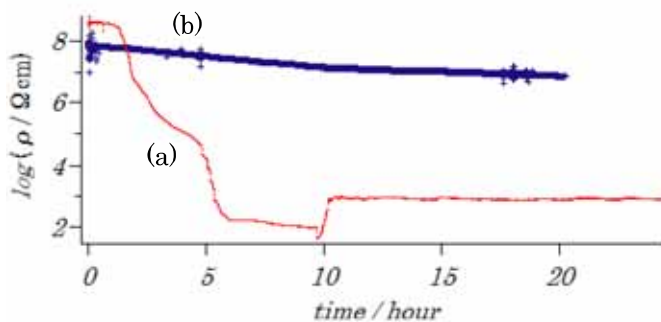
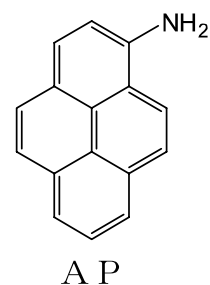


図 2.アセトン蒸気曝露による比抵抗変化  
(a) -DAP-CHL、(b) -DAP-CHL

### <実験>

類似分子錯体として、ドナー分子に 1-アミノピレン(AP)を用いた AP-CHL を取り上げた。

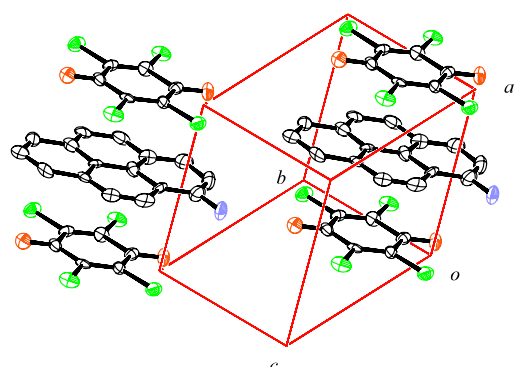
結晶作成法は DAP-CHL に準じ、ドナー、アクセプターそれぞれを熱ベンゼンに溶かしたのち混合、再結晶法によって錯体結晶を得た。次いでその結晶について XRD 結晶構造解析および電気伝導度測定を試み、DAP-CHL 錯体でのものと比較・検討を行う。



### <結果と考察>

得られた結晶は濃茶色針状晶で、その結晶構造を下に示す。交互積層でドナーとアクセプターがそれぞれ真上に積み重なる様式をとっており、この様式は -DAP-CHL と同様である。またいずれの錯体も N...O 間距離が接近していることから水素結合を含むことが示唆されるが、ドナーの持つアミノ基の数の違いにより、-DAP-CHL では両隣の対分子と水素結合を形成して鎖状の広がりを示すのに対し、AP-CHL では隣接する 1 つの分子としか結びつかず、鎖状構造は分断されている。

この結晶に関してアセトン蒸気にさらしたときの電気伝導挙動を観察したところ、-DAP-CHL とは異なり、初期状態のまま高い抵抗値を保ち続ける結果となった。結晶表面の様子にも特に変化は見られなかった。



	最近接N...O間 距離( )	最近接Cl...Cl間 距離( )
-DAP-CHL	3.095	3.482
-DAP-CHL	3.007	3.523
AP-CHL	3.008	3.480

図 3.AP-CHL 錯体の結晶構造

アセトン蒸気曝露による大きな低抵抗化は、類似の錯体には無い -DAP-CHL 特有のものであることが示唆された。さらに同様の分子配列をもつ AP-CHL でもこのような変化は示さないことから、ドナーとアクセプターの相対配置のみならず、ドナーがアミノ置換基を 2 つ有していることも、この特異的低抵抗化を導く鍵となることも分かった。またアミノ基の数の違いは電子供与能も変化させるため、ドナーとしての強さも関連している可能性もある。

この -DAP-CHL のもつ特異的導電挙動に関し、混晶(AP)<sub>x</sub>(DAP)<sub>1-x</sub>-CHL の作成とその導電挙動の変化、及び低抵抗化過程での結晶の様子を細かに追跡した経時変化について、当日合わせて発表する予定である。