

有機アクセプター-TANC を用いた高伝導性銅(I)錯体の構造と性質

(東理大理¹, 阪市大院理², 筑波大院数物³) ○穴井 岳洋¹, 羽入田 健吾¹,
宮里 裕二¹, 佐藤 和信², 塩見 大輔², 吉野 治一², 安塚 周磨³, 工位 武治²,
田所 誠¹

【序】分離積層構造をもつ分子性導体の中で、遷移金属イオンをドナーとし、配位子が有機アクセプターとなる配位高分子に注目が集められている。例えば、Cu⁺イオンの d 電子スピンと伝導性のπ電子が相互作用する特異な物性をもつものは Cu-DCNQI (2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinodiiimine) の高分子錯体が知られており、ある圧力範囲で電子伝導度の温度依存性を測定すると、d-π 相互作用に起因する re-entrant な M-I 転移を示す。また、Cu-TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) は電場相転移を伴う I-V スwitching 特性を持つ結晶としてデバイスなどに期待されている。しかし、現在まで遷移金属イオンと d-π 相互作用をもつような配位高分子を作る有機アクセプターの基本骨格の種類は少なかった。私たちが新たに見いだした TANC (5,6,11,12-tetraazanaphthacene) は共役系に含まれた N 原子が遷移金属イオンに直接配位するばかりではなく、弱い有機アクセプターとして働き、Cu⁺イオンと直接配位結合することで d-π 相互作用をもった配位高分子型の分子性導体を作ることを示してきた。例えば F⁻イオンを含む伝導性結晶 { [Cu(TANC)](F)_{0.5} }_n (1) は、 $\sigma_{RT} = > 50 \text{ S/cm}$ の伝導度¹⁾をもつことが分かっており、この 1 は図 1 に示したよう

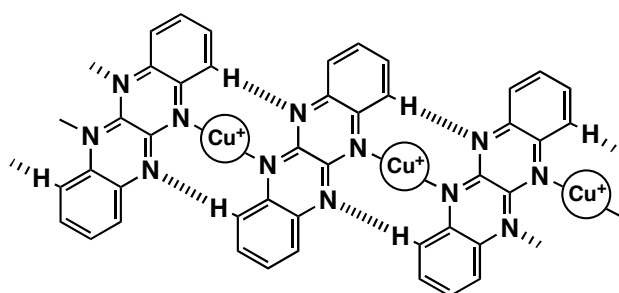
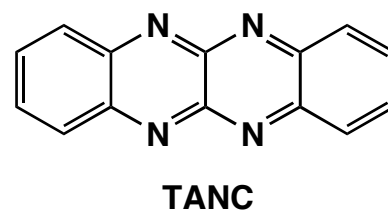


図1 Cu-TANCの1次元鎖

に Cu⁺イオンに対して直線 2 配位構造で TANC 配位子が連結した 1 次元の配位高分子を形成し、この分離積層構造によって結晶が構築されている。伝導パスは TANC 同士の 1 次元積層構造と考えられ、擬 1 次元的に異方性の大

きな分子性導体である。この 1 は半導体的な挙動をもち、ディスオーダーした F⁻ イオンのホッピング運動が伝導性を支配しているものと考えている。今回、我々は 1 が 1 つの Cu⁺ イオンで 0.5 分子の F⁻ イオンを含むのに対して、1 分子の ClO₄⁻ イオンを含む $\{\text{Cu}(\text{TANC})\}(\text{ClO}_4)_n$ (2) とカウンターアニオンを全く含まない $\{\text{Cu}(\text{TANC})\}_n$ (3) の合成・単結晶化することに成功した。2 と 3 の結晶構造と伝導性挙動について 1 と比較していきたいと考えている。

【結果と考察】 合成は嫌気性条件下、溶液中で Cu⁺ イオンと TANC をゆっくり拡散・結晶化することで 2 と 3 の黒色の板状結晶を得た。2 の結晶構造を図 1 に示した。TANC と Cu⁺ イオンが 1 : 1 で図 1 のように交互に配位結合した配位高分子を形成していることが分かる。結晶学的なデータは *triclinic*, *P*-1 (No.2), *T* = 120 K, *a* = 3.9632(14) Å, *b* = 5.966(2) Å, *c* = 14.746(5) Å, α = 80.928(4)°, β = 85.544(4)°, γ = 84.943(4)°, *V* = 342.3(2) Å³, *Z* = 1, *R*₁ = 6.66%, *wR*₂ = 19.06%, *GOF* = 1.133 となった。 $\{\text{Cu-TANC}\}_n$ 鎖が *a* 軸方向に分離積層することによって 2 次元的な層状構造を形成している。ClO₄⁻ イオンはこの $\{\text{Cu-TANC}\}_n$ 鎖の層状構造の間に存在しており、Cu⁺ イオンで 1 分子の ClO₄⁻ イオンが、2 カ所にディスオーダーしているため、それぞれの占有率を 0.5 にしてある。2 は室温で 0.1 S/cm の伝導度を示した。3 は図 3 に示すように $\{\text{Cu-TANC}\}_n$ 鎖の層間にカウンターアニオンが含まれていない。2 と同様な $\{\text{Cu-TANC}\}_n$ の 1 次元鎖が *a* 軸方向に斜めに積層する分離積層構造をとっていた。3 は室温で 0.01 S/cm の伝導度を示した。【参考文献】

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

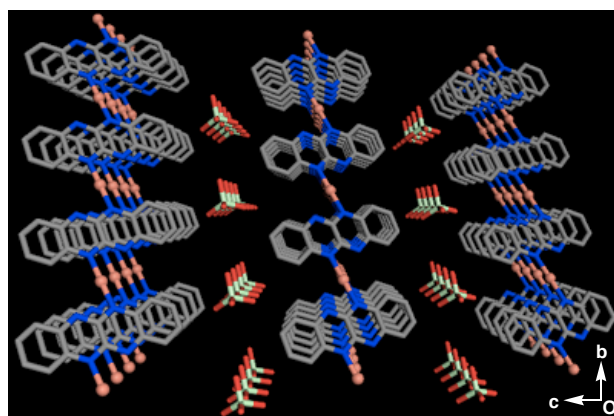


図2 2の結晶構造

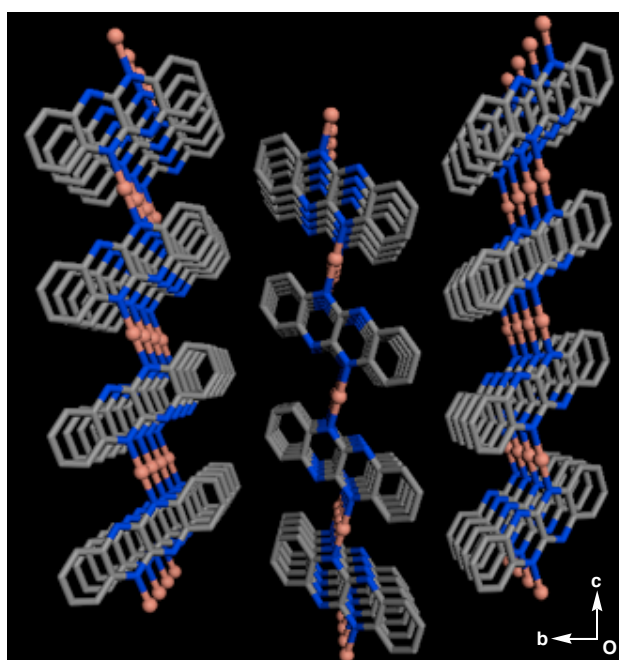


図3 3の結晶構造