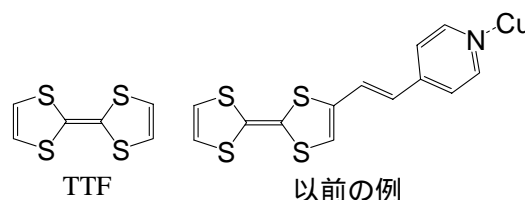


4A01

縮環系含窒素有機ドナーを配位子とする 金属錯体の開発

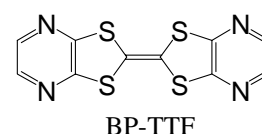
(東大物性研¹, JST,CREST²) 市川俊¹, 高橋一志¹, 森初果^{1,2}

近年、窒素含有の TTF 誘導体を金属錯体の配位子にすることで、複合物性を示す新規錯体を開発しようという試みがなされている。以前の例では TTF 部分と配位座である窒素原子が離れている

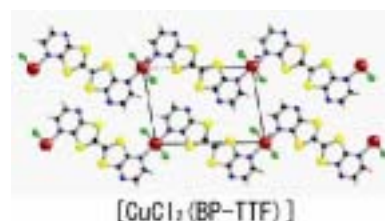


ものばかりで絶縁体の錯体だけであった。そこで、TTF 部分からピラジン環が直接縮環した TTF 誘導体を配位子にすれば TTF 部分と金属が空間的に近く、相互作用の強い新規な導電性錯体が開発できると考えた。これまで我々は縮環系含窒素 TTF 誘導体を配位子とする新しい金属錯体をいくつか合成し、その化学的傾向を探索してきたのでこれまでのまとめの意味も含めて紹介する。

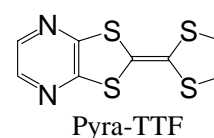
我々は初めに合成が容易な BP-TTF と多様な錯体を構築しうる CuCl_2 を選択し錯体の合成を試みた。拡散法を用いて単結晶作成を試みた結果、配位構造をとった銅錯体、



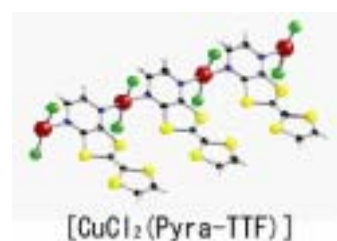
$[\text{CuCl}_2(\text{BP-TTF})]$ が得られた¹。この錯体は磁性をもっていたが、ドナー分子から中心金属への電子移動が起こっていなかったため絶縁体であった。これは二つのピラジン環のためにドナー分子の酸化電位が高い状態になっているためと考え ($E_1 = 1.05\text{V vs SCE}$)、より酸化電位の低い Pyra-TTF ($E_1 = 0.68\text{V vs SCE}$) を用いることにした。



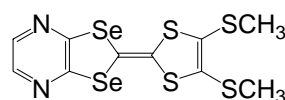
Pyra-TTF を合成し、このドナーを用いて拡散法を試みたところ、配位構造をとった銅錯体、 $[\text{CuCl}_2(\text{Pyra-TTF})]$ が得られた²。この錯体の電気伝導度を測定したところ、抵抗値



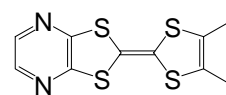
の高い半導体であった ($\sigma_{\text{rt}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$)。この錯体の銅イオンは二価であることが ESR、構造解析及び磁化率測定から示唆されたが、ドナー分子から銅イオンへの僅かな電子移動が起こっているために電気が流れるということを誘電率測定から確かめた。この結果から酸化電位の制御が重要であることがわかった。



次に我々は例を増やし、これらドナー配位子錯体がどのような化学的傾向をもっているかを調べた。ドナー分子の形や酸化電位が錯体にどのような影響を及ぼしているか調べるために様々なドナー分子で錯体を作った。例えば Dmt-Pyra-STF ($E_1 = 0.76V$)では、 $[CuCl_2(Dmt-Pyra-STF)_2]$ を合成することに成功した³。これによりセレンのように大きな半径をもつ原子を持っていても配位構造をとることがわかった。また DM-Pyra-TTF ($E_1 = 0.64V$)と名づけたドナー分子は配位構造をとらないことがわかった。これはドナーの酸化電位が低すぎると電子移動が優先されて配位が阻害されると考えている。

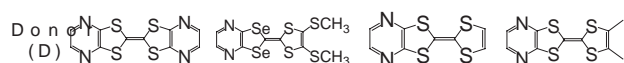


Dmt-Pyra-STF



DM-Pyra-TTF

以上の結果から、我々は次の二つの戦略を提案した。一つはセレンを導入して錯体の伝導度の向上を図ること、二つ目は電子移動が起こりうる酸化電位をもつドナー分子を使うことである。これらの観点から Pyra-STF を使うことにした。このドナー分子はセレンを含んでおり、さらに酸化電位も $E_1 = 0.71V$ と電荷移動を起こしうる値をとっている。このドナー分子を合成し錯体を作成したところ柱状の黒色結晶を得た⁴。構造解析の結果、四面体四配位の金属錯体であることが判明した。さらに電気伝導度を測ったところ室温伝導度が約 $25Scm^{-1}$ の半導体であった。

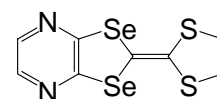


	BP-TTF	Dmt-Pyra-TTF	Pyra-TTF	Dm-Pyra-TTF
$E_1(V)$	1.05	0.75	0.68	0.64

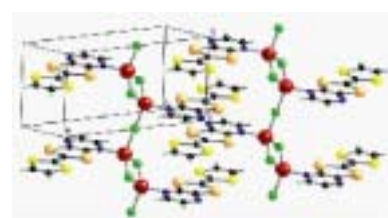
Cl	coordination $[Cu^I Cl_2 D^0]$	coordination $[Cu^I Cl_2 D^{\frac{1}{2}}]$	coordination charge transfer $[Cu^I Cl_2 D^0]$ $D^{2.5+}[Cu_{1.5} Cl_4 D^0]$	non-coordination charge transfer $D(CuCl_2)$
----	-----------------------------------	---	---	--

Br		coordination charge transfer $[Cu^I Br_{2.5} D^{0.5+}]$	coordination charge transfer $[Cu^I Br_2 D^{1+}]$	non-coordination charge transfer $D(CuBr_3)$
----	--	---	---	--

このように我々は縮環系含窒素 TTF 誘導体を配位子とする新しい金属錯体の開発を試み、これまでにセレンを導入し、酸化電位を調節することによって比較的電気伝導度の良い金属錯体の合成に成功した。現在さらなる新物質開発を試みており、本研究の成果はさらなる機能性新物質開発の道を切り開くものと期待される。



Pyra-STF



25S/cmの室温伝導度を示した系

1. Ichikawa S et al, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7575-7577
 2. Ichikawa S et al, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4140-4145
 3. Ichikawa S et al, *Solid State Science*, in press. (Online available)
 4. Ichikawa S et al, in preparation