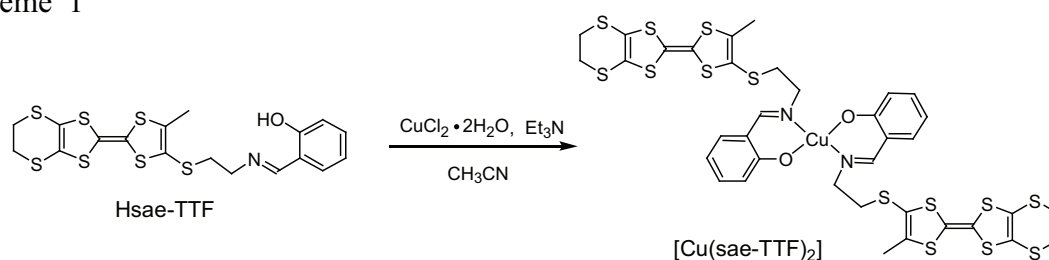


新規TTF金属錯体の伝導性・磁性

(筑波大院数物) ○西川浩之、大島博典、大塩寛紀

【序】 伝導電子と局在スピン間の相互作用は、負の磁気抵抗効果や近藤効果など興味深い物性の発現に本質的な役割を担っている。分子性物質においても、電気伝導の担い手として、TTF誘導体を用いた π -d系を中心として研究が行われており、磁場誘起超伝導など見出されている。しかし、伝導性を担う要素（TTF誘導体）と磁性を担う要素（常磁性金属イオンを含むアニオン）が、別々の分子から構成されているため、伝導電子と局在スピン間の相互作用は非常に弱く、興味深い物性の発現も極低温に限られている。一方、伝導性という分子性導体の最大の特長を生しつつ、磁性と伝導性のより強い相互作用を目指した分子として、TTF誘導体に直接金属イオンが配位した物質の開発も行われている。配位部位としては、ピリジル基など比較的単純な単座配位子が中心ありで、TTF部位が中性の金属錯体は得られるものの、部分酸化状態のものは、不安定で分解してしまうためか報告例がほとんどない。我々は、TTF部位を部分酸化した物質を得るため、より安定な錯体を与えるキレート構造を利用した物質の開発を行っている。配位部位として、シッフ塩基配位子を導入した新規TTF誘導体、Hsae-TTF (4-(2-salicylideneiminoethylthio)-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF) (Scheme 1) の合成を行い、このTTF配位子を用いてNi(II)およびCu(II)の金属錯体 $[M(\text{sae-TTF})_2]$ ($M = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$) (Scheme 1) を得ることに成功した。さらに、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sae-TTF})_2]$ のTTF部位を部分酸化した錯体、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sae-TTF})_2]\text{PF}_6$ の合成にも成功したので、その伝導性、磁性とともに報告する。

Scheme 1



【実験】 配位子であるHsae-TTFは、シアノエチル基で保護したTTF誘導体から3段階で合成した。Hsae-TTFを用いた金属錯体は、トリエチルアミン存在下、アセトニトリル中で、金属の塩化物と反応させることにより得た (Scheme 1)。TTF部位を部分酸化したラジカル塩は、 $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ を支持電解質として、定電流電解酸化することにより、針状結晶として得られた。得られた結晶についてX線構造解析を行うとともに、直流4端子法により電気抵抗の測定を行った。また、SQUIDにより磁化率測定を行った。

【結果および考察】 図1に $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sac-TTF})_2]\text{PF}_6$ の結晶構造を示す。Cu(II)錯体と対アニオンの比は1:1であり、錯体のTTF部位は+0.5価の部分酸化状態であることが明らかとなった。錯体中、TTF部位は $\pi-\pi$ 相互作用によりface-to-faceに2量体化し、この2量体が b 軸方向に積層して一次元カラム構造を形成している。Cu(II)–シッフ塩基配位子部位は、TTFからなる積層カラム間に位置している。錯体内のCu(II)イオンとTTF部位の硫黄原子の最近接距離は3.50 Åであった。また、TTF部位間にはTTF分子の長軸方向(c 軸方向)にファンデルワールス半径の和より小さなS \cdots S接触が見られた。PF₆⁻アニオンはTTF部位長軸方向にできる隙間に存在し、その位置にはディスオーダーが存在した。図2(a)にTTFの積層カラム方向に測定した電気抵抗の温度依存性を示す。室温の伝導度が $6.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の半導体 ($E_a = 67 \text{ meV}$) であった。TTFからなる積層カラムは、分子間距離はほぼ等しく均一なカラム構造をとっていたが、重なり積分を計算したところ、錯体内の相互作用が錯体間よりも大きく、強く2量体化していることが明らかとなった。このため、半導体的挙動を示したものと考えられる。また、図2(b)に磁化率の温度依存性を示す。磁化率はキュリー的な挙動を示したが、 $\chi_m T$ の温度依存性は、温度低下に伴い緩やかに減少している。磁化率の温度依存性は、Cu(II)の常磁性と π 電子による一定値の和で再現することができた。キュリー定数 $C = 0.394 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、 π 電子スピン $\chi_\pi = 2.14 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ と見積もられた。

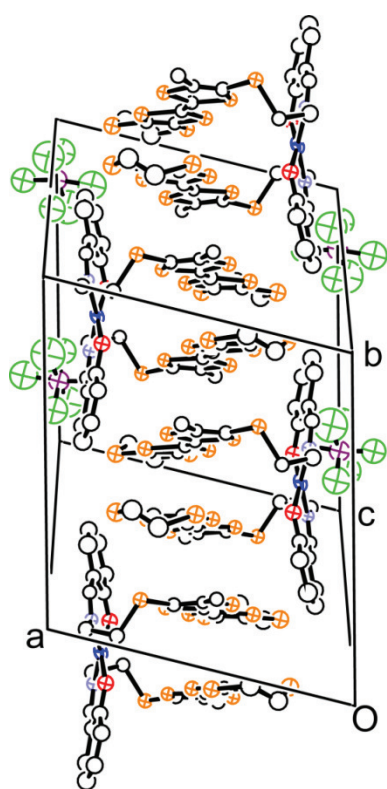


図1. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sac-TTF})_2]\text{PF}_6$ の結晶構造

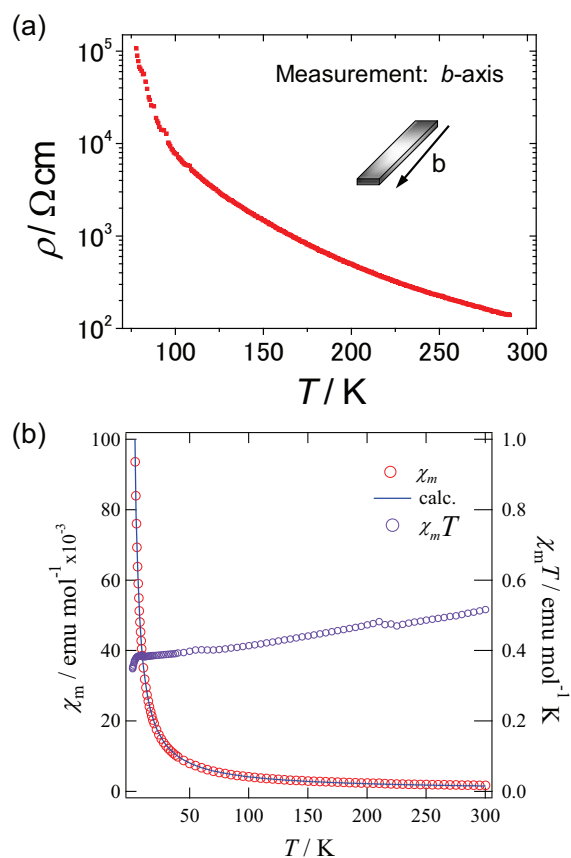


図2. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sac-TTF})_2]\text{PF}_6$ の(a)電気抵抗と(b)磁化率の温度依存性