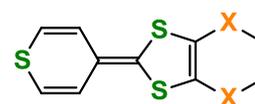


(TP-EDTT)₃C(CN)₃ 及び類縁体の結晶構造と物性(京都大学大学院理学研究科¹、京都大学低温物質科学研究センター²)○御田 尚美¹、大塚 晃弘²、西 敏明¹、石川 学²、中野 義明²、矢持 秀起²

【序】TP-EDTT はビチオピランと BEDT-TTF の部分構造を同時に含んだ、分子末端に硫黄原子を持つ低対称性ドナーである。我々は以前その酸素類縁体 TP-EDOT の陽イオンラジカル塩において、分子末端硫黄原子による分子長軸方向への有効な分子間相互作用が存在することを報告した[1]。TP-EDOT の酸素原子を硫黄原子で置換した TP-EDTT では、分子短軸方向の分子間相互作用の変調が期待されるため、これら導電性成分分子の性質を比較することは興味深い。



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

TP-EDTT は既に大坪らによって合成されているが、錯体中における分子間相互作用の詳細については明らかにされていなかった[2]。そこで我々は種々の無機陰イオンとの錯体を作製し、それらの構造と物性を検討してきた。既に(TP-EDTT)₃(PF₆)₂ 中には 3 分子の結晶学的に独立な TP-EDTT が head-to-head 型に積層し、それぞれが異なる電荷を帯びていることが結合長より推定されること[3]や、head-to-tail 型に 2 量化したドナー分子の積層カラムから成る(TP-EDTT)₂SbF₆ がダイマーマット絶縁体であることを報告した[4]。

今回は、主に新規錯体(TP-EDTT)₃C(CN)₃と(TP-EDTT)C(CN)₃について、構造と物性を報告する。また、このドナーの錯体として初めて金属的な挙動を示した(TP-EDTT)₂ReO₄について、EPR測定による検討をおこなったので併せて報告する。

【実験】陽イオンラジカル塩は、恒温槽中でエタノールもしくはエタノールとベンズニトリルの混合溶媒中、定電流電解法または交互電流電解法により作成した。得られた錯体の X 線結晶構造解析、電気伝導度測定、IR スペクトル測定を行い、また(TP-EDTT)₂ReO₄ 塩については EPR 測定もおこなった。

【C(CN)₃ 塩】錯体作製は、支持電解質として KC(CN)₃ を用い、0.5 μA の定電流で温度を室温 → 40 °C → 5 °C → -10 °C → 5 °C と順次変化させた。5 °C 以下で黒色板状結晶(室温比抵抗 ρ_{RT} = 1.0×10⁴ Ωcm、室温から 285 K までの 4 端子測定、活性化エネルギー E_a ~ 237 meV)と濃緑色板状結晶(ρ_{RT} = 6.8×10⁵ Ωcm、室温から 267 K までの 2 端子測定、E_a ~ 86 meV)の 2 種類の異なる錯体を得た。黒色板状結晶(3:1 塩, 三斜晶系, P $\bar{1}$, a = 10.753(1), b = 13.482(1), c = 15.316(1) Å, α = 107.799(1), β = 91.229(1), γ = 109.492(1)°, V = 1974.1(3) Å³, Z = 2, R = 0.0553) 中ではドナー 3 分子が、濃緑色板状結晶(1:1 塩, 単斜晶系, P2₁/c, a = 10.877(5), b = 21.152(5), c = 7.1285(5) Å, β = 103.081(3)°, V = 1597.4(1) Å³, Z = 4, R = 0.0458) 中では 1 分子が結晶学的に独立であった。

黒色結晶(TP-EDTT)₃C(CN)₃に含まれる 3 種類は含まれていた。その中央 C=C 結合長を比較したところ、1 分子が+1 価、残り 2 分子が 0 価に近い価数を取ると推定された。図 1 中では独立な分子の炭素原子を色分けして表示した。緑色で描いた分子が+1 価、赤色と青色の分子が 0 価である。+1 価の分子中のチオピラン環先端の硫黄原子は、アニオンのシアノ基の窒素原子との間に van der Waals 半径の和(3.35 Å)よりも短い原子間接触が見られた(図 1(b))。ドナー分子の充填様式としては、図 1(c)中に赤色の楕円で囲んだ赤

色と緑色の4分子の積層構造(電荷分布0価+1価+1価0価)に隣接して青色の楕円で囲んだ、ほぼ電荷を帯びていない青色の分子が独立にダイマーをつくる様式をとっていた(図1(c))。

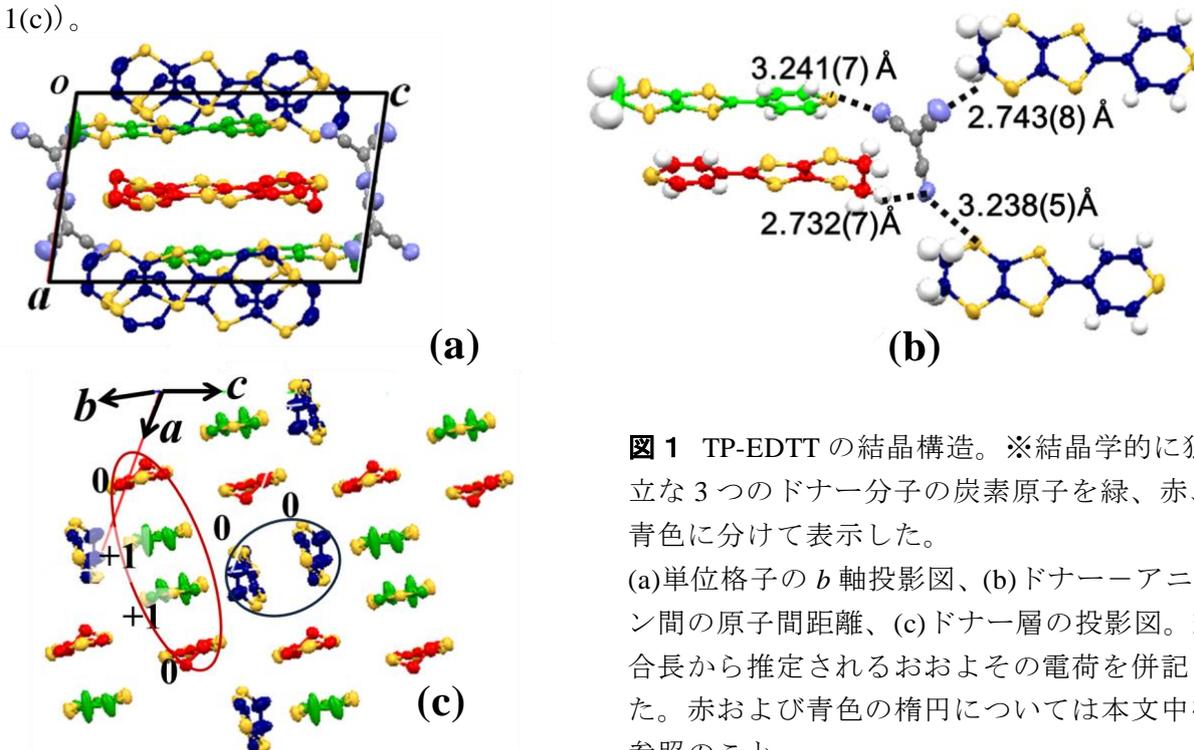


図1 TP-EDTTの結晶構造。※結晶学的に独立な3つのドナー分子の炭素原子を緑、赤、青色に分けて表示した。(a)単位格子のb軸投影図、(b)ドナー-アニオン間の原子間距離、(c)ドナー層の投影図。結合長から推定されるおおよその電荷を併記した。赤および青色の楕円については本文中を参照のこと。

今回得られた3:1錯体中のドナーの充填様式は従来のTP-EDTT錯体では見られなかったものであり、序に例を示したようにTP-EDTTドナーは対アニオンによって様々な結晶構造を取る傾向があるということが今回改めて示された。

【ReO₄塩】従来の電解結晶作製法ではドナー:アニオン比、1:1のものと2:1のものが同時に生成していた。しかし今回作製時に温度が5°Cに制御された恒温槽中で電解をおこなうことで、ほぼ2:1錯体のみを作製することに成功した。

(TP-EDTT)₂ReO₄の伝導層は板状結晶の板面に平行であり、マイクロ波電場が板面と平行になる配置で、EPR信号の角度変化と温度変化を調べた。室温で結晶の長軸方向に外部磁場を印加したときのA/B比は2.3でダイソン型曲線を示している(図2)。同様の線形が少なくとも60.1 Kまで観測されている。この錯体の金属-絶縁体転移温度は電気伝導度測定から137 Kと報告しているが、それ以下の温度領域でも高い導電性が保たれている可能性があるので引き続き詳細な検討を行い報告する。

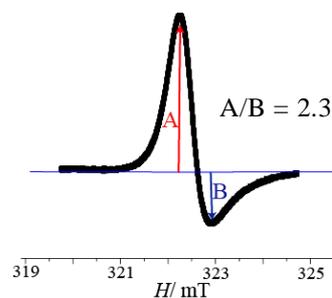


図2 (TP-EDTT)₂ReO₄ 室温のEPRスペクトル

【参考文献】

- [1] H. Yamochi *et al.*, *J.Mater. Chem.*, **16**, 550 (2006)
- [2] T. Otsubo *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1815 (1993)
- [3] Y. Nakano *et al.*, *Synth. Met.*, **159**, 2381 (2009)
- [4] Y. Nakano *et al.*, *Physica B*, **405**, S49 (2010)