

固相反応によるアルカリ TCNQ 系電荷移動塩の合成とヨウ素吸蔵

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォトセ³) ○船曳彰¹・持田智行¹・櫻井敬博²・太田仁³

【緒言】

メカノケミカル効果を伴う固相反応では、溶液反応と同じ出発原料を用いながら溶液反応では得難い組成・構造をもつ生成物がしばしば得られる。私達は固相反応を電荷移動 (CT) 錯体へ適用することで、多様な物質転換、物性転移の実現を目指している。

アルカリ TCNQ 系 CT 塩 (M-TCNQ, M = Na, K, Rb, Cs) は、スピンパイエルズ転移を起こす塩として古くから研究されてきた。一方で、TCNQ 系 CT 塩にはヨウ素を含んだ 3 成分系の塩が知られている。例えばアルキルアンモニウムカチオンとヨウ素を含む塩においては、I₃⁻アニオンが 1 次元カラムを形成している¹。この塩は室温で常磁性であり、低温で金属-絶縁体転移を示す。この 3 成分系の塩は通常の溶液反応で得られるが、アルカリ TCNQ 塩の場合、溶液反応からはヨウ素を含んだ CT 塩は生成しない。ここでは、アルカリ金属 TCNQ 系 CT 塩に固相反応を適用し、ヨウ素を含む TCNQ 塩の合成と、ヨウ素の脱着に基づく物性転換の実現を試みた。

【実験】

等モル量のアルカリ金属ヨウ化物 (MI, M = Li, Na, K, Rb, Cs) と TCNQ を固相で混合・粉碎することで固相反応を行った。このとき、反応を促進するために微量の有機溶媒 (アセトニトリル) を加えた。また、混合・粉碎の操作には乳鉢あるいは遊星型ボールミリングを用いた。XRD、FTIR、SQUID などにより反応および生成物の評価を行った。

【結果・考察】

ヨウ化物塩の多くは、混合・粉碎によって TCNQ と反応し、黒色粉体を与えた。反応性にはアルカリ金属により違いがみられ、M = Li, Na では無溶媒での乳鉢を用いた粉碎によって反応が容易に進行した。それに対し、M = K, Rb では溶媒の滴下、あるいはボールミリングを用いたより激しい条件での混合・粉碎が必要であった。M = Cs では反応が効率的に進行しなかった。

得られた塩の XRD パターンはいずれも類似しており、同形結晶であることが示唆された (Figure 1)。ただし、M = Rb については、仕込み比と原料の残存量の検討より、

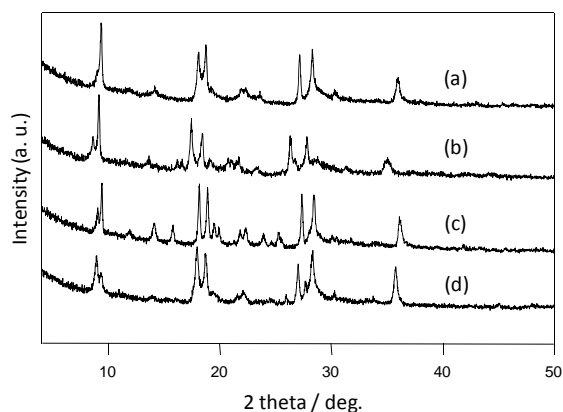


Figure 1. XRD patterns of iodine-containing alkali TCNQ CT salts prepared by solid state reactions of TCNQ with (a) LiI, (b) NaI, (c) KI and (d) RbI.

M:TCNQ = 2:3 の組成であることが確認された。生成した塩 (M = Li, Na, K) を 100 °C で 1 時間アニーリングしたところ、ヨウ素を放出し M-TCNQ の青色～紫色の粉体を与えた。これを再度ヨウ素と混合したところ黒色となり、XRD パターンはアニーリング前と同じものとなった。NaI と TCNQ との固相反応により得られた CT 塩の XRD パターンを Figure 2 に示す。このようにアルカリ TCNQ 塩は可逆的にヨウ素を取り込み、3 成分系の CT 塩 (M-TCNQ-I, M = Li, Na, K) となることが分かった。一方 M = Rb では、ヨウ素放出後は Rb₂-TCNQ₃ となった。ヨウ素を含む塩の FTIR スペクトルには広範囲にわたるブロードな吸収帯が確認され、導電性が示唆された。室温でのペレット伝導度は、Na-TCNQ が $1.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であったのに対し、Na-TCNQ-I では $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、ヨウ素の吸蔵によって大幅に導電性が向上した。

Figure 3 に固相反応により合成した Na-TCNQ-I およびそれをアニーリングして得た Na-TCNQ の磁化率の温度依存性を示す。Na-TCNQ がほぼ非磁性であるのに対し、Na-TCNQ-I は常磁性であり、100 K 付近で磁化率の低下を示した。この磁氣的挙動はアルキルアンモニウムカチオンを含んだ 3 成分系 CT 塩と類似しており、低温で金属-絶縁体転移が生じている可能性がある。

以上のように、アルカリヨウ化物 (MI, M = Li, Na, K, Rb) と TCNQ との固相反応によってヨウ素を取り込んだアルカリ金属 TCNQ 塩が得られた。取り込まれたヨウ素は可逆的に脱着でき、それによって磁気特性、導電性を制御することが可能であった。

1) C. Coulon, S. Flandrois, P. Delhaes, C. Hauw, P. Dupuis, *Phys. Rev. B*, **23**, 2850 (1981).

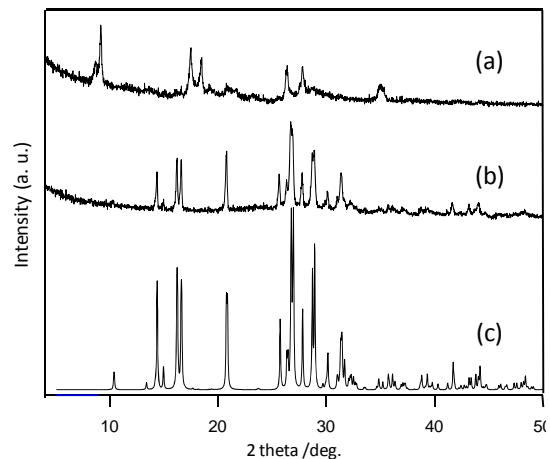


Figure 2. XRD patterns of CT salts prepared by solid state reactions of NaI with TCNQ (a) before and (b) after annealing, and (c) simulated pattern of Na-TCNQ.

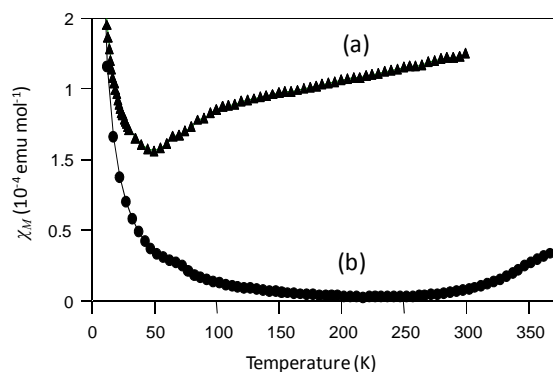


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibilities of (a) Na-TCNQ-I and (b) Na-TCNQ prepared by solid state reactions and subsequent annealing.