

1B-04

## TP-EDTT と $\text{MX}_4$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )を用いた陽イオンラジカル塩の合成、および得られた塩の構造と物性

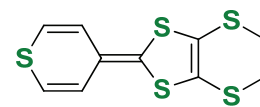
### カル塩の合成、および得られた塩の構造と物性

(京大院理<sup>1</sup>、京大低物セ<sup>2</sup>) 西村 翼<sup>1</sup>、石川 学<sup>2</sup>、中野 義明<sup>2</sup>、賣市 幹大<sup>3</sup>、矢持 秀起<sup>2</sup>  
Preparation of the radical cation salts of TP-EDTT with  $\text{MX}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), and the structural and physical properties of obtained salts

(<sup>1</sup>Dep. of Chem., Grad. School of Sci., Kyoto Univ., <sup>2</sup>Research Center for Low Temp. and Mater. Sci., Kyoto Univ. <sup>3</sup>Institute for Molecular Science)

T. Nishimura<sup>1</sup>, M. Ishikawa<sup>2</sup>, Y. Nakano<sup>2</sup>, M. Uruichi<sup>3</sup>, and H. Yamochi<sup>2</sup>

**【序】**TTF 誘導体はその  $\pi$  共役系内にカルコゲン原子を持つために、分子面に垂直な方向に加えて分子短軸方向にも相互作用を示し得る。我々は、そのような TTF 誘導体である ET 分子と、分子面に垂直な方向および分子長軸方向に相互作用を持つ BTP 分子の部分骨格を併せ持ち、3 方向に相互作用を持ち得る分子である TP-EDTT につ



TP-EDTT

いて検討してきた。四面体形の陰イオン  $\text{ReO}_4^-$  との 2 : 1 塩では、2 次元性の金属的挙動を示すことを確認した[1]。そこで今回、TP-EDTT と表題の四面体形イオンについて錯体合成を検討し、得られた塩の結晶構造および電気物性について調べた。

**【実験、結果と考察】試料作製：**昨年度の本討論会で報告した  $\text{FeCl}_4^-$  塩の場合と同様に、TP-EDTT と  $(\text{R}_4\text{N})_n\text{MX}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$  では  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{Bu}$ ,  $n = 1$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$  では  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $n = 2$ )を、それぞれベンズニトリルとエタノールの混合溶媒に溶かした。それらの直接混合法では、 $\text{M} = \text{Fe}$  の場合にのみ暗緑色針状微結晶が得られた。次に、電解法による試料作製を行った。試験管の中腹でガラスフィルターにより分画された電解セルの 2 つの区画に、ドナーと支持電解質の溶液を直接接触しないようにそれぞれ加えた。その後、エタノールを加え、これを通して両溶液を接触させ、定電流電解(0.5  $\mu\text{A}$ )を行った。 $\text{GaBr}_4^-$  では黒色棒状もしくは針状の錯体結晶が得られたが、 $\text{FeBr}_4^-$  では棒状もしくは針状結晶と同時に、後述する  $(\text{TP-EDTT})_3\text{Br}_2$  の黒色板状結晶が副生した。 $\text{CoCl}_4^{2-}$  では暗緑色板状結晶が得られたが、分子の構造および配列の決定には至らなかった。 $\text{MnCl}_4^{2-}$  ではいずれの方法でも固体は得られなかった。

**結晶構造解析および物性：**電解法で得た各結晶について X 線結晶構造解析を行った。 $\text{GaBr}_4^-$  塩および  $\text{FeBr}_4^-$  塩では、ドナーおよびアニオン各 1 分子が結晶学的に独立であり、既報の  $(\text{TP-EDTT})\text{GaCl}_4$  [2] と同形であった(図 1)。Head-to-Tail 型で積層したカラ

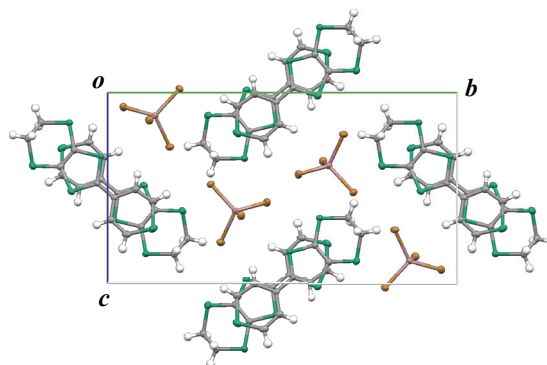


図 1  $(\text{TP-EDTT})\text{GaBr}_4$  の結晶構造の  $a$  軸投影図

ム方向に交替して現れる2つの重なり積分  $s_1$  および  $s_2$  の値から、強い2量化が示唆された(表1)。ここで見積もられた2量化度[3]は、 $X = \text{Br}$ の方が $X = \text{Cl}$ よりも系統的に小さかった。実際、直流2端子法による比抵抗測定の結果、室温比抵抗および活性化エネルギーは $X = \text{Br}$ で $X = \text{Cl}$ よりも小さく、2量化度の値と良く対応していた。

表 1: (TP-EDTT)MX<sub>4</sub> のドナーカラム中の重なり積分と2量化度、導電挙動

陰イオン	$s_1 / 10^{-3}$	$s_2 / 10^{-3}$	2 量化度 $\Delta s / \langle s \rangle^*$	$\rho_{298\text{K}} / \Omega \text{ cm}$	$E_a^{**} / \text{meV}$
FeCl <sub>4</sub>	28.9	3.0	1.62	$3.47 \times 10^4$	340
GaCl <sub>4</sub>	26.8	3.4	1.55	$6.18 \times 10^3$	340
FeBr <sub>4</sub>	28.1	8.4	1.08	$2.32 \times 10^2$	260
GaBr <sub>4</sub>	26.5	9.0	0.99	$1.30 \times 10^2$	220

\* $\Delta s / \langle s \rangle = (s_1 - s_2) / (s_1 + s_2)$ 、\*\* $E_a$ : 活性化エネルギー

一方、FeBr<sub>4</sub>塩の作製時に副生した(TP-EDTT)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>中では、ドナーが Head-to-Head 型と Head-to-Tail 型の積層様式が交互に現れるカラムシート構造を形成していた。この錯体は、TP-EDTT と (Bu<sub>4</sub>P)Br との電解によっても得られることが確認された。室温における空間群は *P1* であり、ドナーのエチレン基はほぼドナー平面上にあり、分子面外方向に大きな温度因子を持っていた。200 K 以下でこのエチレン基の配向は、室温では同じく乱れていた Br<sup>-</sup>の位置と共にオーダーし、空間群 *Pc* の構造へと変化した(図2)。この様に、低温で結晶の対称性が向上する様な構造相転移は珍しく、特に TP-EDTT の陽イオンラジカル塩では初めて観測されたものである。ドナー短軸方向に対する直流2端子法による比抵抗測定の結果、構造相転移の起きた250 K 近傍で活性化エネルギーが変化する様子も観測されている。ラマンスペクトルを測定した結果、ドナーの価数は300 K 以下で常に0価と+1価に不均化しており、上記の構造相転移による価数分布への影響は見られなかった。またここで、100~300 K におけるドナーの結合長の比較から、分子長軸末端のS原子とBr<sup>-</sup>とが短距離接触を持つ Head-to-Head 型で積層している2つのドナーに正電荷が集中している事が示唆された。

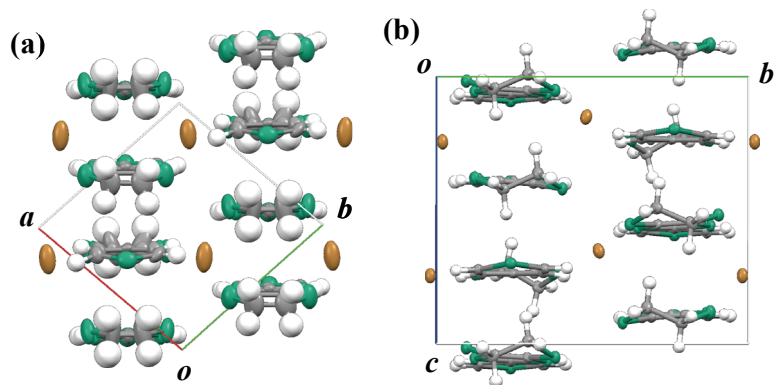


図2 (TP-EDTT)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>の結晶構造のドナー長軸投影図。300 K (a) および 100 K (b)について同数の分子を示した。

特に TP-EDTT の陽イオンラジカル塩では初めて観測されたものである。ドナー短軸方向に対する直流2端子法による比抵抗測定の結果、構造相転移の起きた250 K 近傍で活性化エネルギーが変化する様子も観測されている。ラマンスペクトルを測定した結果、ドナーの価数は300 K 以下で常に0価と+1価に不均化しており、上記の構造相転移による価数分布への影響は見られなかった。またここで、100~300 K におけるドナーの結合長の比較から、分子長軸末端のS原子とBr<sup>-</sup>とが短距離接触を持つ Head-to-Head 型で積層している2つのドナーに正電荷が集中している事が示唆された。

《参考文献》

- [1] 御田 尚美, 京都大学修士論文 (2012年3月)
- [2] Y. Nakano et al., *Synth. Met.*, 159, 2381-2383 (2009)
- [3] J.P. Pouget and S. Ravy, *J. Phys. I France*, 6, 1501-1525 (1996)