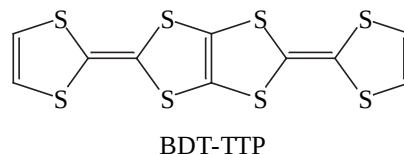


二価の無機アニオンを有する BDT-TTP 錯体の系統的研究

(東大院理¹・分子研²・科技団 CREST³)

○草本 哲郎^{1,*}・藤原 絵美子^{1,*}・小林 昭子^{1,*}・崔 亨波^{2,3}・大塚 岳夫²
・藤原 秀紀^{2,3}・小林 速男^{2,3}

[序] 分子性伝導体の分野において、現在注目を浴びているものの一つに、無機磁性アニオンを含んだ分子性伝導体がある。この系では、一連の BETS 錯体に代表されるように、無機磁性アニオンの d 電子と、電気伝導を担っている π 電子との相互作用に起因した、様々な物性が発見されてきている。この π - d 相互作用に起因する興味深い物性は、多機能性分子の構築に大きく貢献し得ることから、近年精力的に研究が行われている。我々は、この π - d 相互作用を有する新たな磁性伝導体の開発および物性解明のために、二価の無機磁性アニオン MCl_4^{2-} ($M = Co, Mn$) を有する BDT-TTP (= 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) 錯体を合成し、それらの構造解析と物性評価を行ってきた。今回、 MCl_4^{2-} 錯体の磁気物性についてのより詳細な研究を行うことを目的として、物性の比較のために非磁性の $ZnCl_4^{2-}$ アニオンを用いた BDT-TTP 錯体の作製を試みた。その結果、 $ZnCl_4^{2-}$ アニオンを有する新規な BDT-TTP 錯体を得たので、これまで物性評価が不十分であった $MnCl_4^{2-}$ 錯体と併せて、その構造と物性を報告する。



[実験および考察] $ZnCl_4^{2-}$ 錯体は、 $(Et_4N)_2ZnCl_4$ を支持電解質として、BDT-TTP を $PhCl$ - $EtOH$ (10:1) 溶液中で定電圧電解法 (2.0 V) を用いて電解酸化することによって、黒色針状の結晶として得られた。X 線構造解析の結果を以下に示す (図 1)。Crystal data for $(BDT-TTP)_3ZnCl_4(EtOH)_{1/2}$: monoclinic, C2,

$a = 39.62(2)$, $b = 19.027(9)$, $c = 6.832(4)$ Å, $\beta = 97.30(2)^\circ$, $V = 5109.3(4)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.099$, $R_w = 0.123$.

$(BDT-TTP)_3ZnCl_4(EtOH)_{1/2}$ の結晶構造は、以前に報告した、同形の結晶構造を有する二種類の錯体、 $(BDT-TTP)_3MCl_4(EtOH)_{1/2}$ ($M = Co, Mn$) と非常に類似している。 MCl_4^{2-} 錯体の空間群は $C2/m$ であったが、 $ZnCl_4$ 錯体の空間群は、それよりも対称性の低い $C2$ であった。単位格子中には、結晶

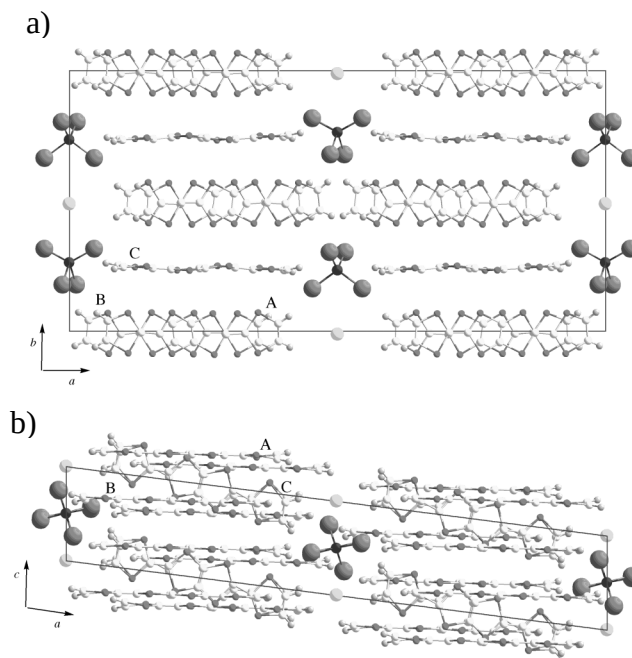


図 1 $(BDT-TTP)_3ZnCl_4(EtOH)_{1/2}$ の結晶構造。EtOH のエチル部位は除外した。
a) c 軸投影図。 b) b 軸投影図。

学的に独立な 3 つの BDT-TTP 分子(A,B,C)が含まれていた。これら 3 つの分子は、末端の炭素－炭素二重結合部分が多少歪んではいるものの、全てほぼ平面構造を有している。そのうち二つの分子(A,B)は、*c* 軸方向に沿って 3.40-3.42 Å の面間距離で face-to-face に積層して、ほぼ一様なカラムを形成しており、残る一つは、カラム間に垂直に位置している。各分子について原子間距離を比較したところ、分子 C の炭素－炭素二重結合距離は、分子 A,B のそれに比べて長くなっている傾向がみられることから、分子 C が、分子 A,B よりも高酸化状態になっている可能性が示唆された。*b* 軸に沿って隣り合った ZnCl_4^{2-} と BDT-TTP カラムによって囲まれた部分には、エチル部位が disorder した EtOH 分子が存在していることがわかった。

図 2 に、 ZnCl_4^{2-} 錯体の BDT-TTP 分子の積層様式と、拡張ヒュッケル法に基づいて算出した各分子間における重なり積分の値を示す。重なり積分： $c1 = -27.9 \times 10^{-3}$, $c2 = -25.4 \times 10^{-3}$, $c3 = 7.3 \times 10^{-3}$, $p1 = 6.7 \times 10^{-3}$, $p2 = 4.6 \times 10^{-3}$, $p3 = 1.4 \times 10^{-3}$, $p4 = -1.1 \times 10^{-3}$, $q1 = -7.7 \times 10^{-3}$, $q2 = -4.6 \times 10^{-3}$, $q3 = -2.5 \times 10^{-3}$, $q4 = 7.2 \times 10^{-3}$ 。各々の重なり積分の値から、この錯体では、カラム方向に強い分子間相互作用を有するものの、分子横方向にもその 1/4 程度の相互作用が存在することが明らかとなった。

四端子法を用いて $(\text{BDT-TTP})_3\text{ZnCl}_4(\text{EtOH})_{1/2}$ の電気抵抗の温度依存性を室温から 4.2 K まで調べた。測定結果を図 3 に示す。 ZnCl_4^{2-} 錯体の室温電気伝導度は $1\text{-}10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、電気抵抗は、室温から 190 K 付近まで、温度が下がるに従って減少した。それ以下の温度では、抵抗は温度の減少とともに緩やかに増加し、極低温部において抵抗の急激な増加がみられた。この ZnCl_4^{2-} 錯体の電気抵抗の温度依存性は、以前に報告した MnCl_4^{2-} 錯体の伝導挙動と非常に類似していることがわかった。

一方、多形の混入のため、これまで正確な磁性測定が困難であった MnCl_4^{2-} 錯体について、SQUID を用いて静磁化率の測定を行った。その結果、アニオンの Mn 原子は、 $S = 5/2$ の高スピン状態であることが示唆された。さらに、 MnCl_4^{2-} 錯体の静磁化率は、Mn スピンと伝導電子から予想される値($cT_{\text{rt}} = \text{ca. } 4.7$)よりも若干大きくなっていることがわかった。今後、 ZnCl_4^{2-} 錯体の磁化率測定を行い、 MnCl_4^{2-} 錯体と比較することで、 MnCl_4^{2-} 錯体の磁性について、静磁化率の温度依存性も含めて詳細に検討していく予定である。

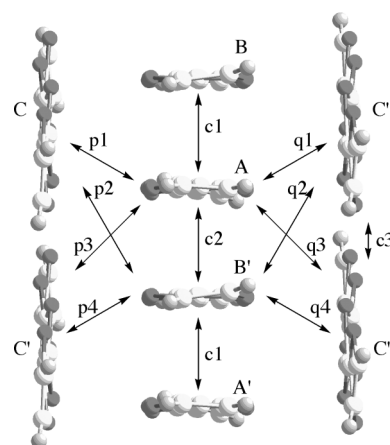


図 2 BDT-TTP 分子の積層様式。

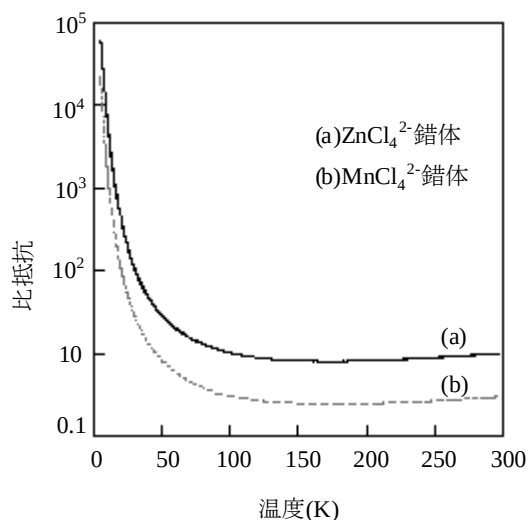


図 3 $(\text{BDT-TTP})_3\text{MCl}_4(\text{EtOH})_{1/2}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) の電気抵抗の温度依存性。(a) ZnCl_4^{2-} 錯体。(b) MnCl_4^{2-} 錯体。

*21 世紀 COE プログラム「フロンティア基礎化学」研究拠点形成事業のもとに研究を行った。