1Pp130

## 環状チアジルラジカル BDTA が作る電荷移動錯体の構造と物性

(名大院理、名大物質国際セ、分子研)〇梅園義勝、藤田渉、阿波賀邦夫、崔亨波、小林速男

## 【緒言】

環状SNラジカルは、強い分子間相互作用と化学的安定性、そして多次元的な結晶構造を もつ極めて特異な有機化学種である。このような性質から電気伝導性や磁気特性の発現など、 様々な新規物性が期待されている。1,3,2-Benzodithiazolyl (BDTA) はヒステリシスを伴う 常磁性 - 反磁性転移と二重融解を示す。また、それ自体が多次元的な構造を自己組織化する ため、様々なアニオンやアクセプターと化合した場合でも多次元的な構造と、それに由来し た物性発現が期待できる。実際、TCNQ との錯体は高い電気伝導性を示 すが、その詳細な研究はなされていない。本研究では BDTA・TCNQ の結 晶化を行い、構造解析と物性測定を行った。さらに、BDTA・[Ni(dmit)2]

## 【実験及び結果】

BDTA・TCNQはCH<sub>3</sub>CN中でBDTAとTCNQを直接反応させる方法か、あるいはBDTA・ ClとK・TCNQの複分解により合成した。TCNQのCN伸縮振動に基づくピークのシフトより、電荷移動量 z = 0.63 と算出された。結晶は真空下、120°C、72h で昇華することにより得られた。図1に結晶構造を示す。この中ではBDTAとTCNQが分離積層カラムを形成しており、BDTAのSとTCNQのNとの間に 3.247Åの短いコンタクトが存在しており、二

次元的ネットワークを形成していた。 カラム内では分子間で二量化してお らず、全て等間隔の最適面間距離 3.718Åでスタックしていた。図2に 電気抵抗の温度依存性を示す。伝導 性は298Kで33 $\Omega^{-1}$ ·cm<sup>-1</sup>であり、半 導体的挙動を示し、 $\triangle E = 0.061 \text{ eV}$ であった。図3に常磁化率の温度依 存性を示す。全測定温度領域におい て Curie-Weiss 則的挙動を示し、こ の結果はEPRの積分強度とも一致し た。BDTA・TCNQは結晶構造より金 属伝導も可能と考えられるが、実際 には半導体的伝導性を示すことが分 かった。



図 1: BDTA·TCNQ の結晶構造



図 2: BDTA・TCNQ の $\rho$ ・Tプロット



BDTA・[Ni(dmit)<sub>2</sub>]は BDTA・Cl と[n-Bu<sub>4</sub>N]・[Ni(dmit)<sub>2</sub>]の複分解 により合成した。図 4 に磁化率の 温度依存性を示す。50K 以上では Curie-Weiss 則的挙動を示すが、 20K 付近で極大が観測された。温 度をさらに下げると、わずかに減少 した後、再び上昇した。図5に EPR の積分強度の温度依存性を示す。磁 化率同様、50K 以上で Curie-Weiss 則的挙動を示し、20K 付近で極大 が観測された。しかし、さらに温度 を下げたところ、値は0付近まで 落ち込み、磁化率とは異なる挙動を 示した。極低温における本質的挙動 の解明は今後の研究課題であり、現 在詳細を研究中である。また、この 物質のペレット試料の伝導性は室 温で 0.51Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>であり、半導体 的挙動を示し、∠E = 0.069 eV であった。



図 5: BDTA·[Ni(dmit)<sub>2</sub>]の EPR の積分強度の温度依存性