

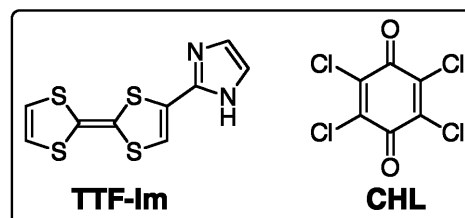
## 4A05

### イミダゾール修飾型 TTF のクロラニル錯体：

#### 水素結合型純有機分子性金属の構造と物性

(阪大院理<sup>1</sup>・京大院理<sup>2</sup>・阪市大院理<sup>3</sup>・科技団 さきがけ<sup>4</sup>) ○村田剛志<sup>1</sup>、森田 靖<sup>1,4</sup>、福井晃三<sup>4</sup>、矢持秀起<sup>2</sup>、斉藤軍治<sup>2</sup>、佐藤和信<sup>3</sup>、塩見大輔<sup>3</sup>、工位武治<sup>3</sup>、中筋一弘<sup>1</sup>

【緒言】水素結合や配位結合といった相補的且つ分子間を認識できる相互作用を導入することによって、望む集積構造を設計・構築することは新規な分子性材料の開発において重要な課題である。この様な観点に基づいて分子配列の制御による新しい有機電導体・超伝導体の開発を目的として、TTF に水素結合部位を導入した電子ドナー分子が数多く合成され、その構造や物性について研究されてきた。しかし、これらを用いた電荷移動錯体・電荷移動塩のほとんどは電導性の低い半導体もしくは絶縁体であり、唯一 EDT-TTF-CONHMe の無機カウンターアニオンとの電荷移動塩においてのみ金属的な性質を示すものが報告されている [1]。電荷移動錯体に水素結合相互作用を導入することにより、電子ドナー性・アクセプター性の向上・制御や多次元的なネットワークの構築による Pierls 転移などの阻害、またプロトンと電子の連動的移動現象に基づく特異な物性の発現を我々は期待し、これまで水素結合型電荷移動錯体について研究してきた。最近我々は、イミダゾールの強い水素結合能と配位結合能に注目し、分子集合体の構築や分子配列の制御による新しい有機電導体の開発を目的として、イミダゾールを鎖状集合化した新規なオリゴイミダゾール類 [2] や TTF をイミダゾールで修飾した TTF-イミダゾール類 [3] を設計・合成してきた。今回は、TTF-イミダゾール (TTF-Im) と *p*-クロラニル (CHL) からなる電荷移動錯体が、強固な水素結合ネットワークを有する純有機電荷移動錯体としては初めて金属的な性質を示すことを見出した。また、ドナー-アクセプター間の水素結合が構造的、電子的な観点から物性に及ぼす影響について X 線結晶構造解析の結果を基に考察を行ったので報告する。



【結果】TTF-Im-CHL 錯体は、TTF-Im と CHL を H 字型セル中でアセトニトリルを溶媒として用いて拡散させることにより黒色針状晶として得られた。結晶中では CHL 上の二つのカルボニル基とイミダゾール環上のアミノ基が水素結合することで D-A-D 型の三量体を形成していた。さらに、この三量体を基本単位として集積することで D:A = 2:1 の組成を有する錯体を構築していた。この錯体中で CHL 分子は、分子内の結合長及び赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の伸縮振動数 ( $\nu_{C=O} = 1532 \text{ cm}^{-1}$ ) から、ラジカルアニオン種であることが示唆され、元素分析の結果も考慮することにより TTF-Im のイオン化度は+0.5 と見積もられた。TTF-Im、CHL はいずれも面間距離 3.46、3.19 Å で均一に積層しており、分離積層構造を有していた。さらに、TTF-Im 分子は side-by-side の S...S 相互作用をすることで二次元的な電導層を形成していた。この電導層間はドナー-アクセプター間の水素結合によって連結されており、この TTF-Im-CHL 錯体は水素結合、 $\pi$ -スタッキング、S...S 相互作用による

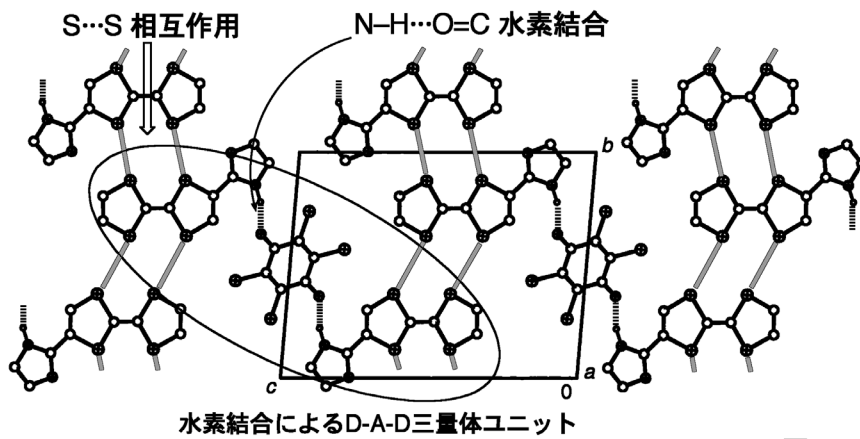


図1. TTF-lm-CHL 錯体の結晶構造

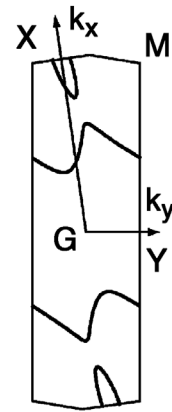


図2. バンド計算により求められた TTF-lm-CHL 錯体のフェルミ面

三次元的な構造を有していた (図 1)。バンド計算からは、この電導層内には積層方向だけでなく side-by-side の方向にも比較的大きな重なり積分が確認され、弱い二次元的なフェルミ面を有することが明らかになった (図 2)。

粉末試料を用いた磁化率測定では、350~170 K 付近まで磁化率が温度に依存しない Pauli 常磁性 ( $\chi_p = +5.7 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ ) を示し、それ以下の温度では Curie 成分よって磁化率が立ち上がるまで、温度低下につれてわずかながら磁化率が低下する挙動を示した (図 3)。電気伝導度測定において、この錯体は積層方向に  $\sigma_n = 124 \text{ S cm}^{-1}$  の電導度を示し、約 180 K まで金属的な挙動を示した。それ以下の温度では急激な抵抗率の上昇は起こらず、20 meV 程度の活性化エネルギーを有する半導体的挙動を示した (図 4)。

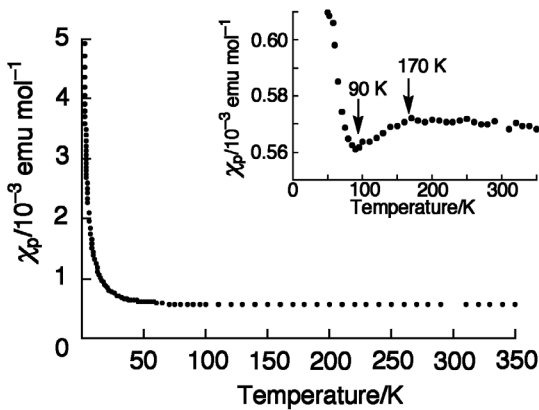


図3. TTF-lm-CHL 錯体の  $\chi_p$ - $T$  プロット

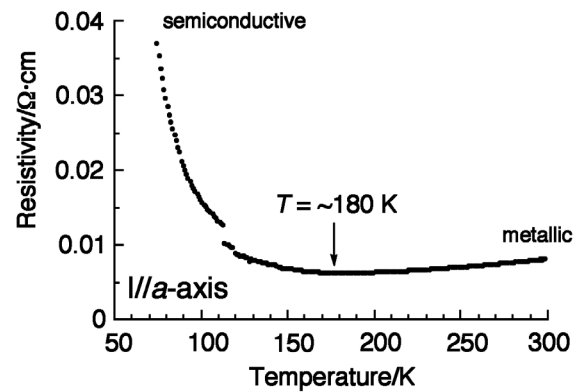


図4. TTF-lm-CHL 錯体の電気伝導度の温度変化

【参考文献】

[1] Heuzé, K.; Mézière, C.; Fourmigué, M.; Batail, P.; Coulon, C.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P.; Jérôme, D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1898–1904.  
 [2] (a) Morita, Y.; Murata, T.; Yamada, S.; Tadokoro, M.; Ichimura, A.; Nakasuji, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 2598–2600. (b) Morita, Y.; Murata, T.; Fukui, K.; Tadokoro, M.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 188–189.  
 [3] Morita, Y.; Murata, T.; Yamochi, H.; Saito, G.; Nakasuji, K. *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 579–580.