

1P026 非対称ドナーと遷移金属アニオンからなる電荷移動塩の合成と物性に関する研究

(都立大院理¹・東北大院理²・名大院工³・CREST⁴) O梅宮将充¹・後藤真²・小林典仁²・宮坂等¹・杉浦健一¹・高石慎也²・梶原孝志²・山下正廣^{2,4}・渡邊大貴³・鈴木大地³・伊東裕³・黒田新一³

【序】(DMe-DCNQI)₂Cu 錯体は、有機アクセプターである DCNQI の CN 基が Cu イオンに配位した二次元シート構造を有する化合物である。この化合物の特徴は、銅の d 軌道と DCNQI の π 軌道との間の相互作用(π-d 相互作用)に由来する様々な物性を示すところにある。例えば、常圧下では金属的な振る舞いを示すのに対して、加圧下では容易に絶縁化を起こす。臨界圧力近傍では、金属-絶縁体-金属(リエントラント)転移が観測されるなど興味深い現象を示す化合物群である。

これまで当研究室では、(DMe-DCNQI)₂Cu 錯体のように伝導を担う分子と銅イオンを配位結合により連結させた(BEDT-TTF)Cu₂Br₄について報告してきた^{1,2}。この化合物は、BEDT-TTF のエチレンジチオ基の硫黄原子が銅イオンに配位した非常に珍しい構造を有している(図 1)。室温伝導度は $1.6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ と高い値を示したことから、ドナーと銅イオンとの間の相互作用に由来するものであると期待された。しかしながら、この化合物における高い電気伝導は、結晶表面上の不純物によりキャリアが発生したためであると考察している。

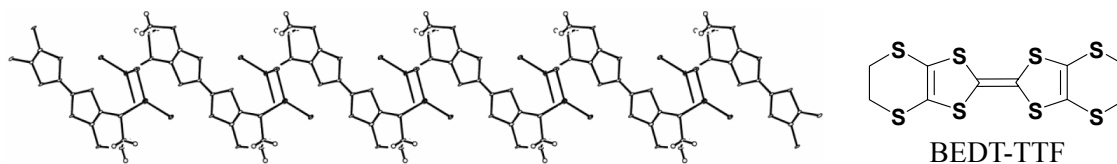
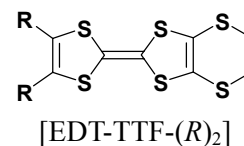


図 1. (BEDT-TTF)Cu₂Br₄ の構造

ドナーと銅イオンとの間に配位結合を有する化合物は、直接的な π-d 相互作用の発現が期待される系である。今回、非対称ドナー [EDT-TTF-(R)₂][R = CO₂Me (1), CONH₂ (2)]が銅イオンに配位した化合物について報告する。



用いた非対称ドナーは、電子求引(供与)性置換基の導入によりエネルギー準位の調整が可能であるため、ドナーと銅イオンとの間の電荷移動量を制御できらうと期待できる。

【実験】単結晶の作製は、非対称ドナーと Cu^{II}Br₂ との間の redox 反応を用いて自然蒸発法により行った。

【結果と考察】ドナーの酸化還元電位を表 1 にまとめた(溶媒: DMF, 支持電解質: ⁿBu₄NPF₆, 参照電極: Ag/Ag⁺)。BEDT-TTF に比べ、電子求引性置換基を導入した非対称ドナーは、ドナー性が若干低いことが分かる。次に、得られた[EDT-TTF-(1)₂]Cu₂Br₄の構造

表 1. ドナーの酸化還元電位 (V)

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	ΔE
BEDT-TTF	0.21	0.34	0.13
EDT-TTF-(1) ₂	0.25	0.42	0.17
EDT-TTF-(2) ₂	0.31	0.45	0.14

を図 2 に示す。この化合物は、ドナーのエチレンジチオ基の硫黄原子が銅イオンに配位したダイマー構造を形成していることが分かった。200K で構造解析を行ったときの Cu-S 結合長は、2.502Å と典型的な Cu^I-S 結合長(2.31 Å - 2.42 Å)に近い値を有している。この系における Cu-S 配位結合の形成は、HSAB 則によって説明されると考えている。銅イオンは歪んだ四面体型構造を有しており、これは(DMe-DCNQI)₂Cu 錯体における銅周りの配位環境と非常に良く似ている。単位胞中では、[EDT-TTF-(1)₂]Cu₂Br₄ ダイマーが a+b 軸方向および、a-b 軸方向に積層し、カラムを形成している。カラム方向におけるダイマー間には、複数の S⋯S ファンデルワールス接触(3.394 Å, 3.477 Å)が存在し、カラム間にも複数の S⋯Br ファンデルワールス接触(3.226 Å, 3.453 Å)が存在していることが分かった。電気伝導度の測定を行ったところ、室温から低温まで半導体的な挙動を示した。室温伝導度は 5.03×10⁻⁶ Scm⁻¹、活性化エネルギーは 284 meV であった。当日は、電気抵抗の圧力依存性、ESR、磁化率などの結果をふまえ、電子状態について議論を行う予定である。

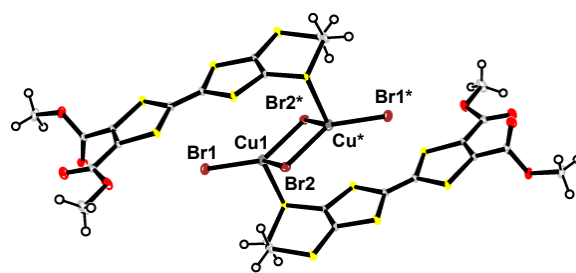


図 2. [EDT-TTF-(1)₂]Cu₂Br₄ の構造

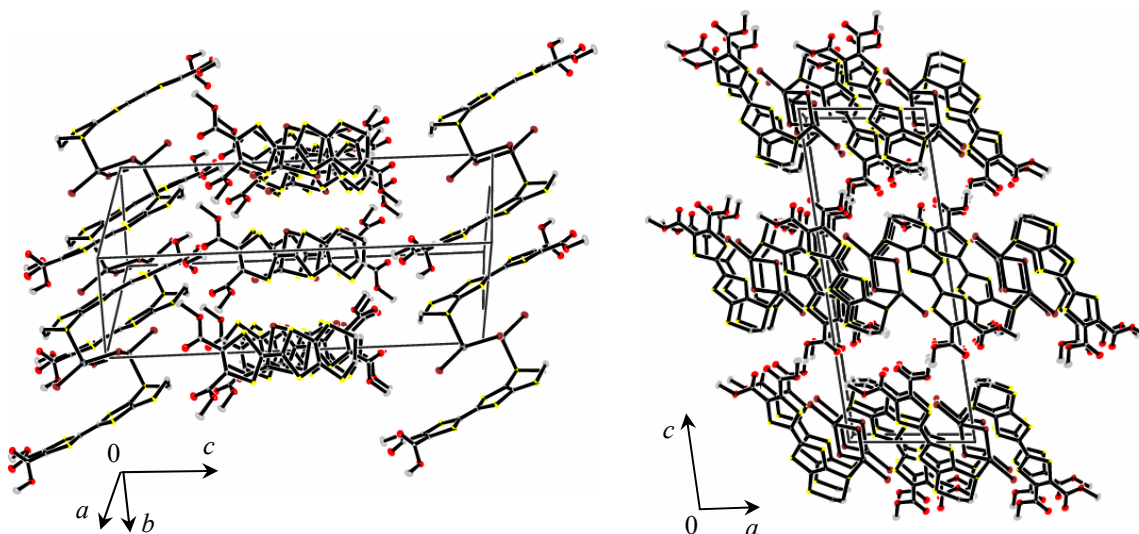


図 3. [EDT-TTF-(1)₂]Cu₂Br₄ の結晶構造

Reference

1. R. Kanehama, M. Umemiya, F. Iwahori, H. Miyasaka, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, Y. Yokochi, H. Ito, S. Kuroda, H. Kishida, H. Okamoto, M. Kaneko, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7173.
2. H. Ito, Y. Yokochi, H. Tanaka, S. Kuroda, R. Kanehama, M. Umemiya, H. Miyasaka, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, H. Tajima, J. Yamaura, *Phys. Rev. B* **71**., 85202 (2005).