

2E03

ピラジン環が縮環した TTF 誘導体を配位子とする 銅錯体の合成と物性及びその構造

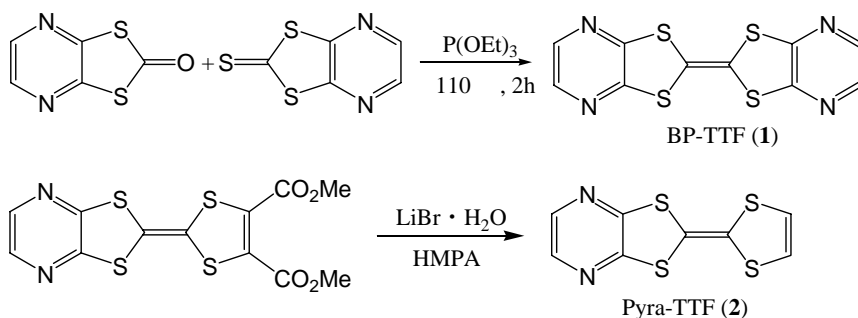
(東大物性研¹, JST,CREST²) 市川俊^{1,2}, 木村伸也^{1,2}, 田島裕之¹, 森初果^{1,2}

[序論]

有機ドナーを配位子とする金属錯体はドナー由来の伝導性と配位金属由来の磁性の両方を併せ持つと考えられており、非常に興味深い。中でも含窒素有機ドナーは窒素原子の高い配位能を用いて金属イオンに配位させる試みが多くなされている。d-相互作用の発現ためには金属-TTF間距離が短く、配位座である窒素部位が配位結合で結ばれていることが重要であると考え、本研究ではピラジン環が縮環した TTF 誘導体、BP-TTF (1)及び Pyra-TTF (2)を配位子とする銅錯体を合成した。さらにこれらの錯体の物性や構造について検討したので報告する。

[実験]

ドナー分子 1, 2 はそれぞれ次の合成スキームにより合成した。



金属錯体[CuCl₂(BP-TTF)] (3), [CuCl₂(Pyra-TTF)] (4) はドナー分子と TBA₂CuCl₄を拡散セルに入れ、さらに適当な溶媒を加え約二週間放置することにより合成した。また、伝導度測定はカーボンペーストを用い交流四端子法で行った。

[結果及び考察]

拡散法による錯体作製の結果、3は黒色針状晶として得られ、4は黒色ブロック状晶と黒色針状晶の二種類が得られた。3と4の黒色ブロック状晶のX線構造解析を行ったところ、3は平面四配位でCu²⁺イオンがドナー分子を架橋してジグザク鎖を形成していることがわかった。また、ドナーは積層カラムを形成しac面内で型配列をしていることが示された。4のブロック状晶も平面四配位であったが、3とは異なり銅イオンとドナーが直鎖を形成しており、ドナー分子は折れ曲がった配座を取りながら1次元カラムを形成していることがわかった。(図1)

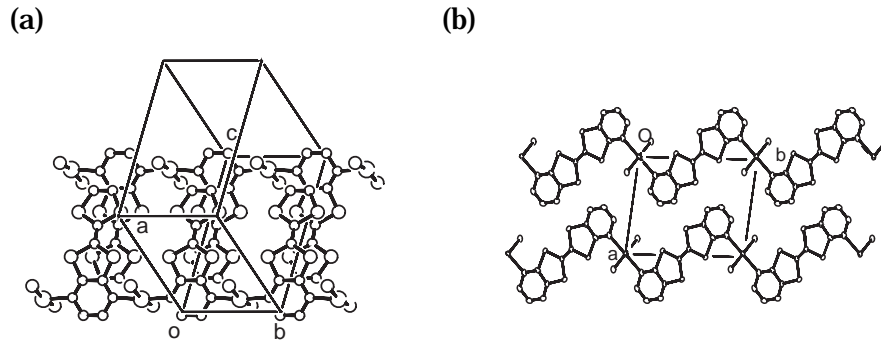


図 1. (a) $[\text{CuCl}_2(\text{Pyra-TTF})]$ の構造, (b) $[\text{CuCl}_2(\text{BP-TTF})]$ の c 軸投影図

3 と **4** の二種類の多型について伝導度測定を行った結果、**3** は測定不能な絶縁体であったが **4** のブロック状晶と針状晶はそれぞれ室温伝導度が約 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, 0.10 Scm^{-1} の半導体であり、その活性化エネルギーはそれぞれ約 0.33 eV , 0.15 eV であった。(図 2)また **3** について ESR 測定を行ったところ g 値より Cu^{2+} であることが示唆され、この錯体はドナー分子がほぼ中性であるために絶縁体であると考えられる。

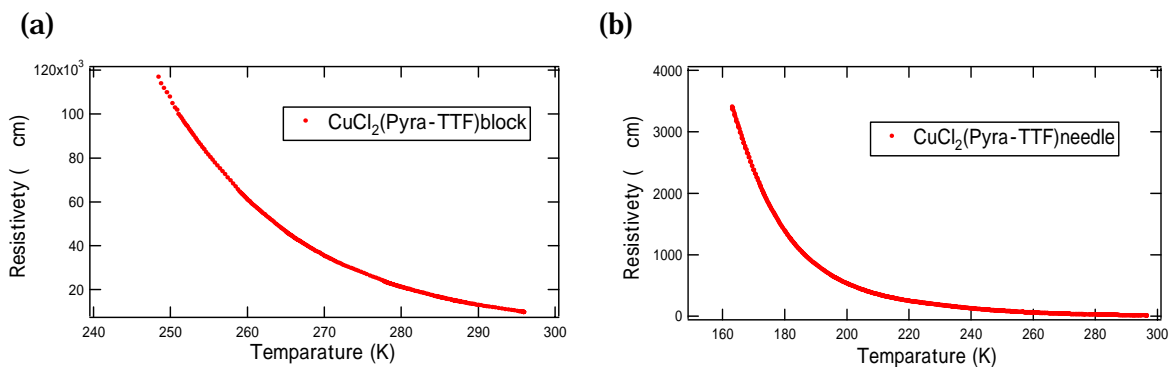


図 2. $[\text{CuCl}_2(\text{Pyra-TTF})]$ の電気抵抗率の温度依存性:(a)ブロック, (b)ニードル

さらに **3** については微結晶で、 10 kOe を印加して SUQID による磁化率測定も行った。その結果、ワイス温度が $\theta = -6.1 \text{ K}$ となり、 $T_N = 4.4 \text{ K}$ で反強磁性転移が示唆された。(図 3)このように本研究では含窒素 TTF に Cu^{2+} を配位させ超分子を形成することによって新規 d-系を開発することができた。

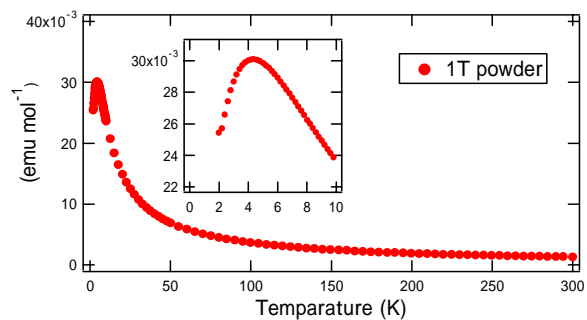


図 3. $[\text{CuCl}_2(\text{BP-TTF})]$ の磁化率の温度依存性