

BEDO-TTF 錯体(塩)の構造と物性についての論文調査

担当: 京大理 矢持秀起

- § 調査範囲
- § 調査項目と表の説明
- § 導電性 BEDO-TTF 錯体の結晶構造
- § 付記しておくべき文献
- § BO 錯体を比較して得られる情報 - 電荷移動度と関連する量
- § BO 錯体の蒸着膜への応用
- § BO 錯体の RDP 膜への応用
- § 塩素塩の組成について
- § ReO_4 塩の相転移現象について
- § BEDO-TTF 錯体のバンド構造
- § 主表中での化合物略号説明

§ 調査範囲

BEDO-TTF(BO)の最初の合成は 1989 年に報告されている。この抄録を含む Chemical Abstract (110 巻)以降、1999 年末迄に収録された文献を調査した(131 巻 26 号迄)。BO は、Chemical Abstract の索引では、"1,3-Dithiolo[4,5-b][1,4]dioxin, 2-(5,6-dihydro-1,3-dithiolo[4,5-b][1,4]dioxin-2-ylidene)-5,6-dihydro-", "なる化合物名で呼ばれており、このもの、及び、これに"compound with"の形で併記された錯体に関する文献から情報を得た。また、Chemical Abstract に収録されていない文献で調査者の手元にあったものを若干加えた。

Chemical Abstract に収録されていながら、特許以外で原著を入手できなかった文献が三報あった。第一は、文献 64 で、この内容は本頁収録文献、69, 74, 92 がカバーしていると思われる。第二は、文献 125 で、これも本頁収録文献、99, 109, 124 が同内容を含んでいると思われる。第三は、文献 127 で、この内容は文献 126 と重複すると思われる。

§ 調査項目と主表の説明

各 BO 錯体に関して、対成分、組成比、室温伝導度等を(主表)にまとめた通りの情報を各論文から抜き出した。対成分、組成比については、調査者自身の報告論文も含め不明なまま報告されている例がある。この様な場合、<>でくくって、錯体作成時に使用された支持電解質を列挙するか、最も妥当と考えられる対成分の組成を表示した。また、閉殻陰イオンとの錯体(陽イオンラジカル塩)を先に、有機アクセプターとの錯体を後に並べて掲載してある。更に、陽イオンラジカル塩は、陰イオンの形状で分類し、直線状、水銀系、四面体、八面体、平面型、単原子、金属-配位子系、有機陰イオンの順に、有機アクセプターは強さの順に配列した。

伝導度、最大伝導度を示す温度($T_{\sigma_{\max}}$)等について、本文中に数値表記が無く、図から読みとった場合は、[]でくくって表示した。結晶構造については、導電性錯体の場合、4 タイプに分類される。各タイプの特徴は後述の通りであり、表には、この分類を記した。原子座標等詳細な資料が無く、論文中の図から判読した場合は、[]でくくって表示した。

同一錯体に関して、異なる物性値が報告されている場合、表中ではデータが記述れた行に揃えた位置に引用文献番号を記した。

BO錯体のLangmuir-Blodgett(LB)膜への応用に関する文献については、詳細をLB膜の頁に委ね、本頁では、伝導度の記述のみを収録した。Chemical Abstractに収録されていながら、本頁で取り上げなかった文献としては、BO- C_{10} TCNQ LB膜のHall係数の温度変化³⁸、ESRの温度変化^{39, 102}、ESRとIRの角度依存性に基づく膜内での分子配向の推定⁴⁹、単分子膜状態での導電性等の経時変化¹⁰³、 CF_3 TCNQ錯体のLB膜も含めた基底状態と励起状態での双極子モーメントの差の測定^{105, 127}、がある。また、このLB膜のデータは、機能性LB膜のESRによる評価法についての総説⁵⁴にも引用されている。

また、電荷移動錯体作成の常識からは考えられない作成法によって、測定最低温度である 14 Kまで金属的挙動を保つLB膜も得られている。この場合、BOと長鎖カルボン酸

の混合物を水面に展開・基板に累積するのみで、カルボン酸の一部が電離しBO錯体の対イオンとして働くと言われている。^{79, 104, 101, 113, 110, 115, 117}なお、原報までは入手しなかったが、この膜に関しては、特許が取られている。¹⁰⁷

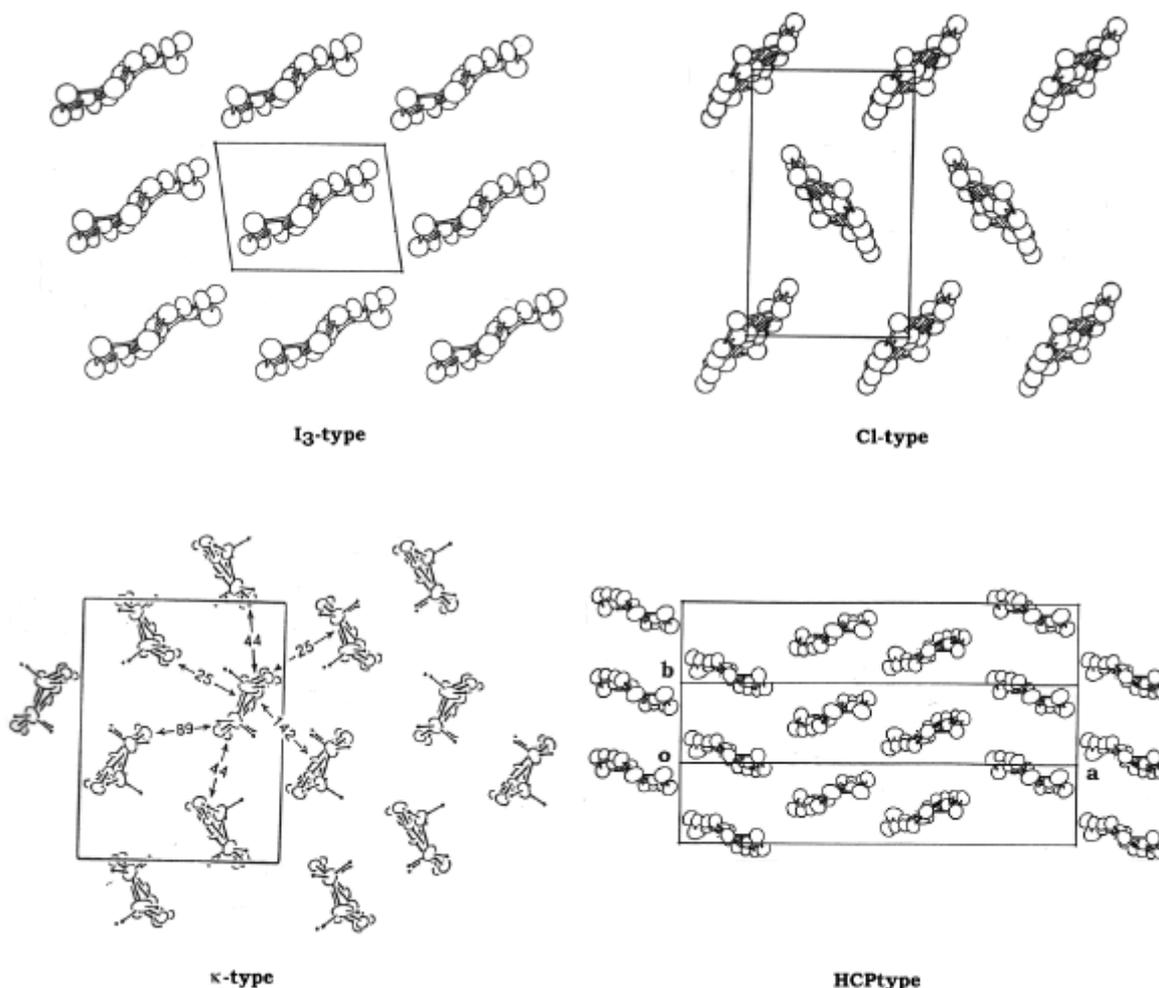
他の導電性薄膜への応用として、蒸着膜、及び、RDP膜への導入が成されている。これらに関しては、別節を設け概略を記した。また、詳細は調査していないが、RDP膜の開拓者自身ではないが、これを応用したと思われるelectroluminescentデバイスが特許として出されている。¹¹²

塩素塩、及び、 ReO_4 塩については、それぞれ、単結晶試料の組成と転移現象について議論がある。(主表)には実験事実のみを記入し、別節を設けて議論をまとめた。

§ 導電性 BEDO-TTF 錯体の結晶構造

導電性 BO 錯体は総て層状構造を持ち、伝導層(ドナー層)中での BO の充填様式は、 I_3^- 、Cl⁻、HCP⁻、 κ -の 4 タイプに分類される。

何れの場合も、BO 分子は伝導層内で(擬似的に)face-to-face スタックのカラムを形成している。 I_3^- -型の場合、総ての BO 分子の分子面は結晶学的に、或いは、近似的に平行であり、BEDT-TTF 系錯体の β^- -充填様式に対応する¹⁰⁸。Cl-型においては、隣接カラムごとに BO 分子面の方向が反転している(但し、Cl 塩として、 I_3^- -型充填様式を持つものも報告されているので、¹¹⁶この呼び名は注意して用いられるべきである)。HCP-型では、2 カラム毎に分子面方向が反転している。これは、BEDT-TTF 系錯体の α^- -型に対応している¹⁰⁸。 κ -型は、BEDT-TTF 塩の κ -型と同様、ドナー分子の face-to-face 型二量体が互いにほぼ直交する形で、二次元面を覆っている。



(導電性 BEDO-TTF に見られる四種のドナー充填様式)