

## § 付記しておくべき文献

錯体に関する資料ではないが、BOを理解する上で参考となる文献は、下記の通りである。

BOの合成方法は、文献番号、1, 15に記載されている。ドナーとしての強さは、文献1, 2, 4, 58に議論されている。CV法による酸化還元電位としては、下表の値が報告されている。

(CV法による酸化還元電位)<sup>58</sup> V vs. SCE

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$
TTF	0.37	0.25
BEDO-TTF	0.43	0.26
BEDT-TTF	0.53	0.38

測定条件: 0.1 M Bu<sub>4</sub>N·BF<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN

ab initio 計算により求めた CH...donor, CH...Anion 接触による安定化エネルギーは、文献10, 14に記載されている。MNDO 計算により最適化したBOのコンフィギュレーションが、23に記載されている。文献45にはBO<sup>+</sup>のEMV結合定数の計算値が記載されている。文献86ではab initio 計算による中性、及び、+1価状態での最適化された分子コンフィギュレーションが報告されている。

中性分子の結晶での可視・紫外スペクトル、分極率テンソル、透過光吸収テンソルが、BEDT-TTFのデータと共に、文献29に、振動スペクトルの帰属が文献31に記載されている(下に転載)。文献34には、BOのC-H伸縮振動、及び、骨格振動領域のIRスペクトルについて、電荷移動との相関が論じられている。ただし、骨格振動の吸収位置から電荷移動度を見積もる事に関しては、文献58において誤差が大きすぎるとの指摘が為されている(分子骨格内側の振動モードであるb<sub>1u</sub>v<sub>31</sub>をより多数の錯体について比較している)。

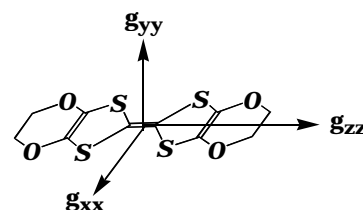
(中性BEDO-TTF分子の振動スペクトル) 文献31より転載

The fundamental frequencies of BEDO (cm <sup>-1</sup> )									
Sym	i	ν	ν	Potential energy distribution (%)	Sym	i	ν	ν	Potential energy distribution (%)
		obs	calc				obs	calc	
Ag	1	2937	2954	K22(99)	B2g	37	2954		K22(100)
B1u	26	2934	2954		B3u	66	2944	2954	
Ag	2	1656	1654	K10(68)	B2g	38	1175		K16, 22(47),
B1u	27	1647	1647	K10(73)	B3u	67	1175		K20, 22(40)
Ag	3	1527	1527	K1(74)	B2g	39	683		K16, 22(49),
Ag	4	1445	1454	K20(23), K20, 22(27)	B3u	68	683		K20, 22(51)
B1u	28	1444	1454		K22, 23(40)				
Ag	5	1262	1279	K20(18), K16, 22(36)	B3g	55	2937	2954	K22(99)
B1u	29	1270	1279		K22, 23(26)	B2u	44	2934	
Ag	6	1196	1203	K12(17), K16(35)	B3g	56	1398		K20, 22(23),
B1u	30	1199	1203		K12(17), K16(35)	B2u	45	1374	1398
Ag	7	1010	1014	K6(36), K12(37)	B3g	57	1246		K16, 22(44),
B1u	31	1015	1014		K6(36), K12(37)	B2u	46	1240	1246
Ag	8	865	860	K16(48), K20(15)	B3g	58	1164		K12(29), K16(40)
B1u	32	864	861		K16(48), K20(15)	B2u	47	1159	
Ag	9		423	K2(67)	B3g	59	1080		K6(30)00, K16, 20(2)
B1u	33	769	776	K2(52), K2, 3(25)	B2u	48	1082	1080	
Ag	10		590	K12(29), K12, 16(25)	B3g	60	1096		K2(56), K1, 2(39)
B1u	34	588	589		K12(29), K12, 16(25)	B2u	49	941	933
Ag	11	476	474	K6(19), K12, 16(25)	B3g	61	945		K12(45), K16(16)
B1u	34	463	466	K2(34), K12, 16(19)	B2u	50	962	966	K2(49), K12(15)
Ag	12	188	173	K2, 3(23), K2, 6(26)	B3g	62	811		K6(33), K16(26),
B1u	36		373		K2(18), K6(19)	B2u	51	825?	810
B1g	20	2997	2993	K22(99)	B3g	63	437		K12(26), K6, 10(27)
Au	13	2995	2993		K22(99)	B2u	52	56	
B1g	21		1169	K22(15), K16, 22(30)	B3g	64	381		K1, 2(36), K6, 12(21)
Au	14	1170	1169		K20, 22(56)	B2u	53	440	
B1g	22		870	K16, 22(70)	B3g	65	208		K1, 2(19), K6, 12(31)
Au	15		870		K20, 22(30)	B2u	54	296	

BOの陽イオンラジカル状態でのESRから求めたg-テンソルの主値が、文献94, 73に記載されている。

(BEDO-TTF<sup>+</sup>のg-テンソルの主値)

complex	ref.	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
(BO) <sub>5</sub> (HCTMM) (Ph-CN) <sub>2</sub>	73	2.0051	2.0005	2.0132
(BO) <sub>4</sub> (GUA)(H <sub>2</sub> O)	94	2.004(1)	2.000(1)	2.014(1)



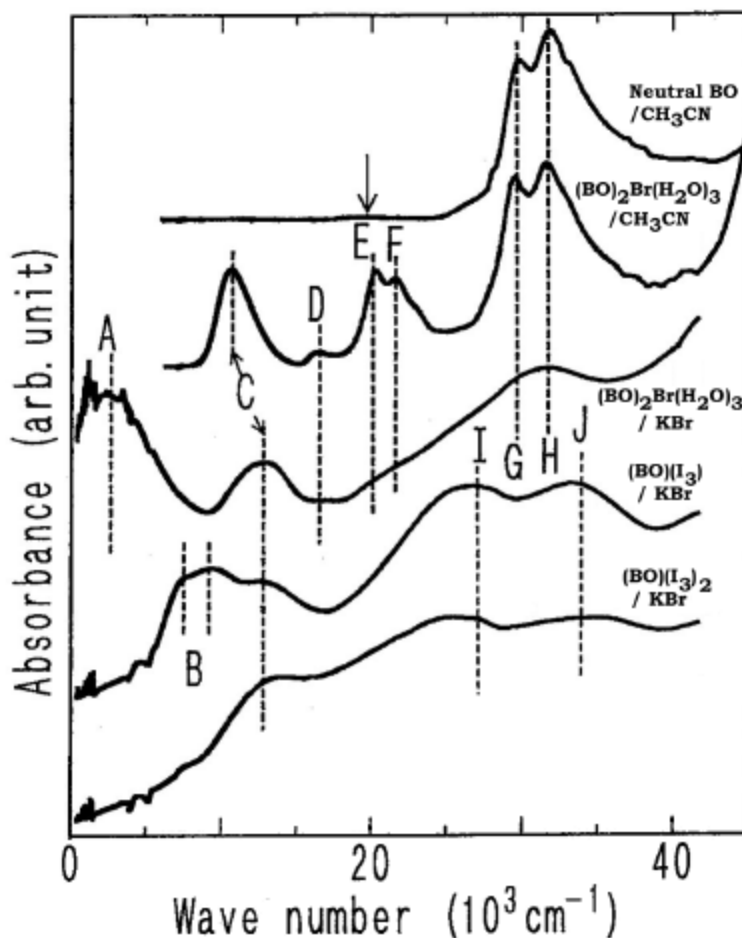
(BO)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oについての光学スペクトルとして、400-40 000 cm<sup>-1</sup>の粉末吸収スペクトルと650-5250 cm<sup>-1</sup>の単結晶反射スペクトルが文献40(本文中ではab-面が伝導面, a-軸がスタッキング方向: 後述'cell-2')、及び、500-8300 cm<sup>-1</sup>の単結晶偏光反射スペクトルが文献43, 52(これらではac-面が伝導面, c-軸がスタッキング方向: 後述'cell-1')に記載されている。更に、文献82において、500-8500 cm<sup>-1</sup>の単結晶反射スペクトルの温度変化(20-300 K)が報告されている(ac-面が伝導面, c-軸がスタッキング方向)。

文献85には、(BO)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oと(BO)<sub>2</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>の650-6500 cm<sup>-1</sup>の単結晶赤外反射スペクトルが報告されており、前者の転移現象と、後者について光学的に求めたトランスファー積分が議論されている。

また、本調査の本来の目的ではないが、BO関連の低対称性TTF分子について、いくつかの文献(主に合成方法が記述されている)もリストに加えた(文献 17, 19, 23, 35, 36, 70, 80)。低対称ドナーの錯体を系統的に扱った論文としては、EOETについて、文献 123が出版されている。また、BOの延長型ドナーとしてBEDO-DBTTFとその錯体<sup>89</sup>、BOの硫黄原子をセレンで置き換えたBEDO-TSeFとその錯体(κ-GaCl<sub>4</sub>; 低温まで金属)<sup>100</sup>も報告されている。

#### § 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

固体状態での電子吸収スペクトルの帰属が文献 58, 87 に、電荷移動度と分子内結合長、及び、環 C=C 結合の IR 吸収波数の相関が文献 59 に与えられている。



(BO とその陽イオンラジカル状態での光吸収スペクトル) 文献 73 より転載 帰属は下記の通り

A:  $1.9 - 3.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$   
BO<sup>0</sup>+BO<sup>+</sup> BO<sup>++</sup>+BO<sup>0</sup>

B:  $7 - 9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$   
BO<sup>++</sup>+BO<sup>+</sup> BO<sup>2++</sup>+BO<sup>0</sup>

C:  $12 - 14 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$   
BO<sup>+</sup>分子内遷移  
2ndHOMO HOMO

D:  $16 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  
E:  $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  
F:  $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$   
BO<sup>+</sup>分子内遷移

G:  $29,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (溶液)  
H:  $31 - 31.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$   
BO<sup>0</sup>分子内遷移