

1P019

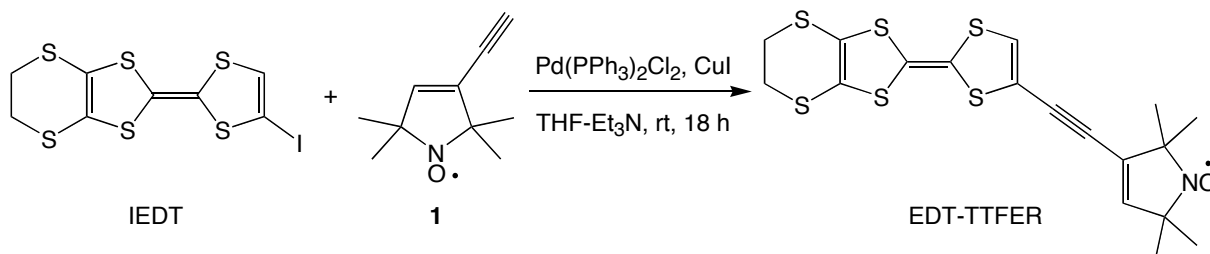
有機ラジカルをアセチレン架橋した TTF 誘導体の 合成、構造と物性

(阪電通大工¹・阪府大院理²・CREST, JST³・愛媛大工⁴)

○藤原絵美子¹・青沼秀児¹・藤原秀紀^{2,3}・杉本豊成^{2,3}・御崎洋二^{3,4}

【序】近年、多機能性を有する物質の開発に興味を持たれているが、中でも磁性と伝導性を併せ持つ磁性伝導体に注目が集まっている。我々は、比較的小さなサイズの安定有機ラジカルに注目し、それを TTF 骨格に結合することによって遍歴電子と局在スピンの間の相互作用を増大させることを狙ったドナー分子の合成、更には、その分子を構成成分とする新規な磁性伝導体の開発を行っている。今回、2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-yloxy ラジカルを EDT-TTF にアセチレン架橋させた EDT-TTFER を新たに合成し、その結晶構造および電気化学的性質と磁氣的性質を調べたので報告する。

【結果および考察】EDT-TTFER の合成は、パラジウム触媒存在下での有機ヨウ素化物とアセチレン誘導体のクロスカップリング反応 (Sonogashira coupling reaction) を用いた¹。ヨウ素置換 TTF 誘導体 IEDT は今久保等の方法²を参考に、EDT-TTF を 1.2 当量の LDA を用いてリチオ化 (THF 中、-78°C 下) 後、これを $C_6F_{13}I$ と反応させることにより赤橙色結晶として得られた。エチニル基を有する有機ラジカル **1** は文献³に従って合成し、淡黄色結晶として得られた。目的のドナー分子 EDT-TTFER は、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.1 equiv.) と CuI (0.2 equiv.) が存在する THF:Et₃N=10:1 溶液中で IEDT を有機ラジカル **1** (1.5 equiv.) と反応 (室温、18 時間) させることにより合成することができ、カラムクロマトグラフィー (SiO_2 , CS_2 :AcOEt=15:1, $R_f=0.3$) による精製と CS_2 /Hexane 溶液からの再結晶後、58% の収率で赤橙色鱗状結晶として得られた。



この結晶について単結晶 X 線構造解析を行った (図 1)。Crystal Data for EDT-TTFER: monoclinic, $P2_1/a$, $a=11.2177(8)$, $b=11.8074(8)$, $c=16.0542(13)$ Å, $\beta=90.299(2)^\circ$, $V=2126.4(3)$ Å³, $Z=4$, $R=0.050$, $R_w=0.044$. 結晶中には結晶学的に独立な一種類の EDT-TTFER 分子が存在する。その分子構造を詳しくみると、EDT-TTFER 分子は TTF 骨格内のジチオール環部分で 20.4° 、 15.6° の二面角で舟形に折れ曲がり、そしてエチレンジチオ基部分で 34.0° の二面角でいす形に大きく折れ曲がって、他の中性 TTF 型ドナー分子と類似した歪んだ平面構造をもつことが判った。磁性を担う有機ラジカル部分はこの分子平面に対して 15.7 - 17.8° の二面角で

折れ曲がって存在する。結晶中ではドナー分子は head-to-tail 型の重なり様式で 3.33 Å の面間距離でお互いの分子面を face-to-face で向かい合わせて二量体を形成し、この二量体がほぼ直交して井桁状に配列した κ 型のドナー配列を有していることが判った。 κ 型二次元配列内では、二量体内と二量体間に幾つかの短い S...S 距離 (< 3.8 Å) がみられ、二量体間に最も短い O...O 距離 (5.936 Å) がみられた。ベンゼン溶液中、室温の ESR スペクトルを測定した。EDT-TTFER は NO ラジカルに由来する特徴的な 3 本の吸収線を与え、 g 値と分裂幅 (a_N) は $g = 2.0059$, $a_N = 14.3$ Gauss であった。多結晶試料の静磁化率 (0.5 Tesla, 1.9–300 K) は、20 K 以上で $C = 0.386$ emu·K·mol⁻¹, $\theta = -10.5$ K の Curie-Weiss 則が適用でき、Curie 定数の値から一分子に対して一個の $S = 1/2$ spin の存在が確認された。20 K 以下で磁化率の上昇は鈍くなり、5-10 K でほぼ一定の磁化率を示した後、低温部で再度磁化率が上昇する振る舞いがみられた。負の Weiss 温度と低温部の挙動から、結晶中では NO ラジカル同士に反強磁性的な相互作用が働いていることが判った。電気化学的性質を CV 法により調べた。EDT-TTFER は 3 段階の可逆な一電子酸化還元波 (+0.57, +0.93, +1.04 V) を示した。同一条件下で測定した EDT-TTF (+0.48, +0.88 V) と有機ラジカル 1 (+0.98 V) の酸化還元電位から、EDT-TTFER の第一および第二波は TTF 部分に、第三波は有機ラジカル部分に由来する酸化還元過程であると考えられる。また、第一酸化還元電位は EDT-TTFER が EDT-TTF よりも 0.08 V 大きく、EDT-TTFER においてドナー性の若干の低下が示唆された。第一および第二酸化還元電位の差はエチニル基が置換した EDT-TTFER が EDT-TTF よりも 0.04 V 小さく、 π 共役系が拡張された EDT-TTFER において分子内オンサイトクーロン斥力 U の減少が示唆された。MO 計算を Gaussian B3LYP/6-31G** レベルで行った。HOMO (119 α (-4.853 eV) と 118 β (-4.854 eV)) は TTF 部分に、SOMO (118 α (-5.037 eV)) はラジカル部分に由来するという結果が得られた。これらの結果は CV 測定の結果と一致し、酸化された状態で同一の分子内にカチオンラジカルスピンと局在ラジカルスピンが共存しうることを意味する。

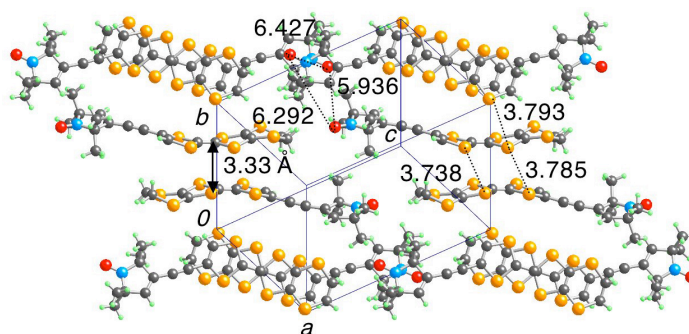


図 1 EDT-TTFER の結晶構造

【参考文献】

- (1) T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.*, 2047 (1994).
- (2) T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Metals*, **73**, 117 (1995); T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Metals*, **86**, 1883 (1997).
- (3) S. W. Stork, M. W. Makinen, *Synthesis*, 1309 (1999); K. Hideg, J. Csekő, H. Hankovszky, P. Sohár, *Can. J. Chem.*, **64**, 1482 (1986); T. Kalai, M. Balog, J. Jekő, K. Hideg, *Synthesis*, 973 (1999).