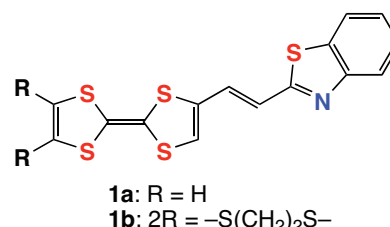


ベンゾチアゾールが置換した TTF 誘導体を用いた新規機能性物質の開拓
(阪府大院理) ○藤原秀紀・横田小夜・林 定快・竹本 真・松坂裕之

【序】我々は外場応答型分子性導体の開発を目的とし、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指して、これまで、強い蛍光性を有する光応答性部位を、TTF 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。今回、ベンゾチアゾール (BTA) 部位を付加させた複合 TTF 分子の各種誘導体のうち、エチレンスペーサーを有する分子 **1a,b** について、 $M(\text{hfac})_2$ への配位錯体の作製や、磁性アニオンなどとの組み合わせによる各種カチオンラジカル塩の結晶成長を行い、その構造と伝導性・磁性などの各種物性について検討した。



【結果と考察】ドナー分子 **1a,b** が $M(\text{hfac})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) へ配位した錯体の合成はシクロヘキサン中で両者を混合後、シクロヘキサン/ヘキサンから再結晶することにより行った。以下に得られた錯体のうち、**1a** の Cu 錯体、および Co 錯体の構造と磁気的性質を示す。

(**1a**)₂•Cu(hfac)₂ 錯体

結晶学的に独立な 1 個のドナー分子 **1a** と半分の $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子が存在し、組成比は 2:1 である。錯体中のドナー分子 **1a** の結合距離は中性分子の構造解析結果にほぼ一致し、ドナー分子は中性であると考えられる。 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子は二つのドナー分子に囲まれるように存在し、Cu 原子の上下に原子間距離 2.49 Å で N 原子が位置している。TTF と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子は二面角 74.6° で交差している。結晶中で、(**1a**)₂• $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 錯体は *a* 軸方向に配列し、配列間で TTF 部分同士が面間距離 3.74 Å (S-S 接触: 4.02 Å) で重なり合っている。ちょうど、TTF 部分同士、 $\text{BTA}_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 部分同士がそれぞれ分離積層したような構造を構築している。TTF カラム内で TTF ペア同士は長軸方向に大きくずれながら積層しているため、良好な伝導カラムは形成されておらず、絶縁体であった。また、磁気的性質を測定したところ、Curie 則に従う温度依存性を示し、その Curie 定数より、 Cu^{2+} スピン ($g = 2.19, S = 1/2$) のみが存在し、 Cu^{2+} スピン間には相互作用は見られなかった。

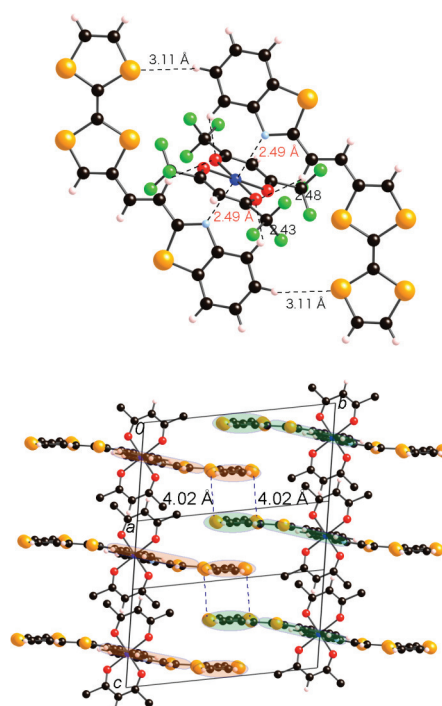


図1 (**1a**)₂• $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 錯体の分子構造 (上) と積層様式 (下)

(**1a**)₂•Co(hfac)₂ 錯体

(**1a**)₂• $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 錯体と同様の分子構造を有しているが、N-Co 原子間距離は 2.18 Å で Cu 錯体よりもかなり短い。これは、TTF 部位と BTA 部位が Cu 錯体に比べて互いに大きくねじれており、立体反発を避けあった結果、N 原子が Co 原子の近くまで接近できたと考えられる。結晶中では、(**1a**)₂• $\text{Co}(\text{hfac})_2$ 錯体は Cu 錯体と同様に、TTF 部位同士、 $\text{BTA}_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ 部分同士がそれぞれ分離積層したような構造を構築しているが、TTF 部位同士は長軸方向にシフトしながら積層

している。また、磁氣的性質を測定したところ、Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示し、その Curie 定数より、 Co^{2+} スピン ($g = 3.07, S = 1/2$) のみが存在し、スピン間には反強磁性的な相互作用 ($\theta = -6.5\text{K}$) が見られた。

一方、ドナー分子 **1b** の各種カチオンラジカル塩の作製を PhCl/EtOH 中での定電流電解法、あるいは化学酸化法により検討した。得られた FeCl_4^- 塩、 CuBr_3^- 塩の構造と物性について示す。

1b• FeCl_4^- 塩

結晶学的に独立な 1 個のドナー分子と 1 個のアニオン分子が存在し、ドナー分子は +1 価の電荷を有している。ドナー分子は Head-to-tail 型に二量体を形成し、二量体間で長軸方向に大きくシフトし、BTA 部位のみを重ねながら、二量体が a 軸方向に積層している。 FeCl_4^- アニオンはドナー分子の TTF 部位上に位置し、TTF 部位の硫黄原子および BTA 部位の硫黄原子との間に数多くの短い S-Cl 接触を与え、**1b** 分子に囲まれるように位置している。その際の、ドナー分子の分子構造は前述の **1a** の $\text{M}(\text{hfac})_2$ 錯体と比較して BTA 部位の向きが逆になっている。Cl 原子間には短い接触は見られない。このような積層構造のため、伝導性は絶縁体であった。磁化率は、Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示し、High-spin の Fe^{3+} スピン間には反強磁性的な相互作用 ($\theta = -2.8\text{K}$) が見られた。

1b• CuBr_3^- 塩

結晶学的に独立な 1 個のドナー分子と 1 個の CuBr_3^- アニオン分子、および 1 個のアセトニトリル分子が存在している。BTA 部位の N 原子は Cu 原子に配位するように位置し、N-Cu 原子間距離は 2.08\AA であった。ドナー分子は Head-to-tail 型に b 軸に沿って積層し、スタック内では TTF 部位を重ねるように二量体を形成し、二量体間では TTF 部位と BTA 部位が互いを重ねるように積層している。 CuBr_3^- アニオン分子はドナー分子の横方向に位置し、EDT-TTF 部位の硫黄原子との間に多くの S-Br 接触を有している。磁化率は Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示し、 Cu^{2+} スピン ($g = 2.17, S = 1/2$) 間には比較的強い反強磁性的相互作用 ($\theta = -18.2\text{K}$) が見られた。以上のことから、N 原子が遷移金属原子に配位的に相互作用する場合とそうではない場合とでは、BTA 部位の向きが異なっていることがわかった。

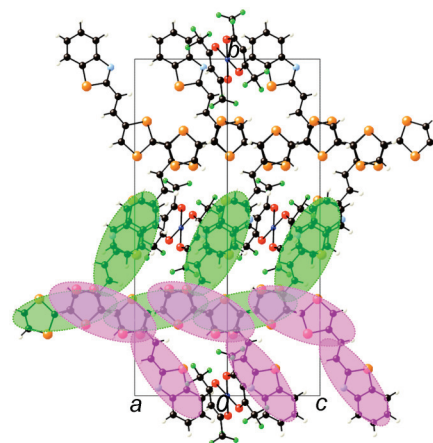


図 2 (1a)₂•Co(hfac)₂ 錯体の結晶構造

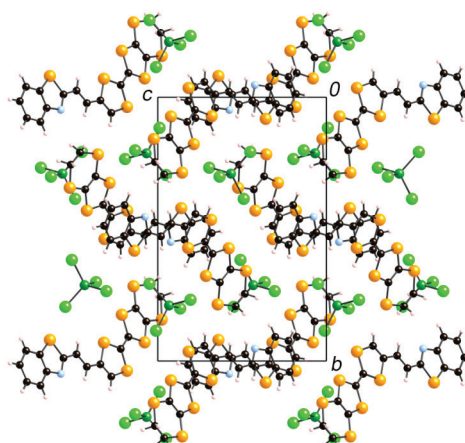


図 3 **1b**• FeCl_4^- 塩の結晶構造

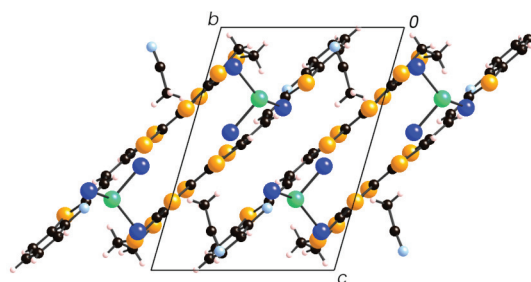


図 4 **1b**• CuBr_3^- 塩の結晶構造