

3P038

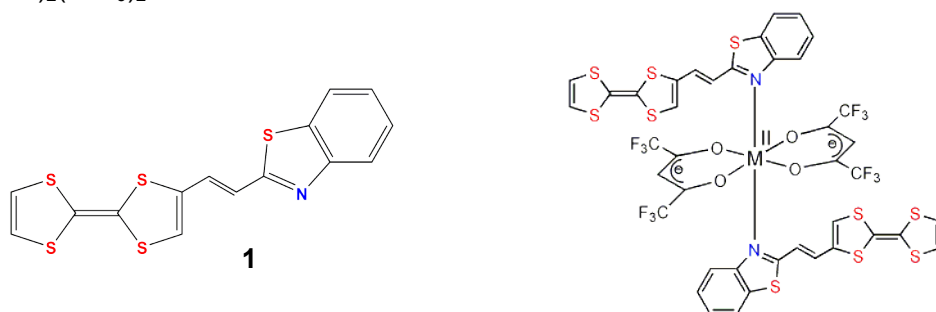
ベンゾチアゾールが置換した TTF 誘導体を用いた磁性遷移金属錯体の構造と物性

(大阪府立大院・理¹, Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1²)

○横田 小夜¹, 林 定快¹, 上園 梨加¹, 藤原 秀紀¹, Pointillart Fabrice², Ouahab Lahcène²

【序】我々は光機能性を有する新しい有機伝導体の開発を目指し、電子供与体としての性質を持つテトラチアフルバレン（以下、TTF）に、シアニン系色素などで用いられているベンゾチアゾール（以下、BTA）を組み合わせた複合型分子の開発を行っており、これまでに下に示したドナー分子 **1** について報告している。このドナー分子では光照射により電荷分離状態が形成され、光誘起伝導性を示すことが期待されるが、これまでにこのドナー分子を用いて薄膜試料と単結晶試料を作製し、それらを用いた光電流の測定を行ったところ、いずれにおいても光照射による光電流の発生が観測され、光電変換機能性を有していることが明らかとなった。

一方、BTA 部位には窒素原子や硫黄原子が存在し、それらを介した磁性遷移金属との π -d 相互作用の発現が可能である。今回、TTF-BTA 複合型分子の窒素原子を介して磁性遷移金属イオンへと配位させた錯体 $1_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ の光誘起伝導性、及び新たに作製したカチオンラジカル塩 $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造と伝導性について検討したので報告する。



【結果と考察】 $1_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ の結晶構造を図 1 に示す。錯体間において、ドナー分子の TTF 部位同士の部分的な重なりが見られ、硫黄原子同士には $3.90\text{-}3.98\text{\AA}$ の短い接触が存在していることから、この結晶の c 軸に沿って一次元的な伝導パスが存在することが示唆される。この錯体自身は中性であるが、伝導パスの存在により光照射による分子内電荷移動を通じた光誘起伝導性の発現が期待される。そこで、 50V のバイアス電圧を印加しながら、この錯体の結晶の伝導性を測定したところ、キセノン光源からの白色光の ON-OFF に対応した電流値変化がわずかながらも観測された。

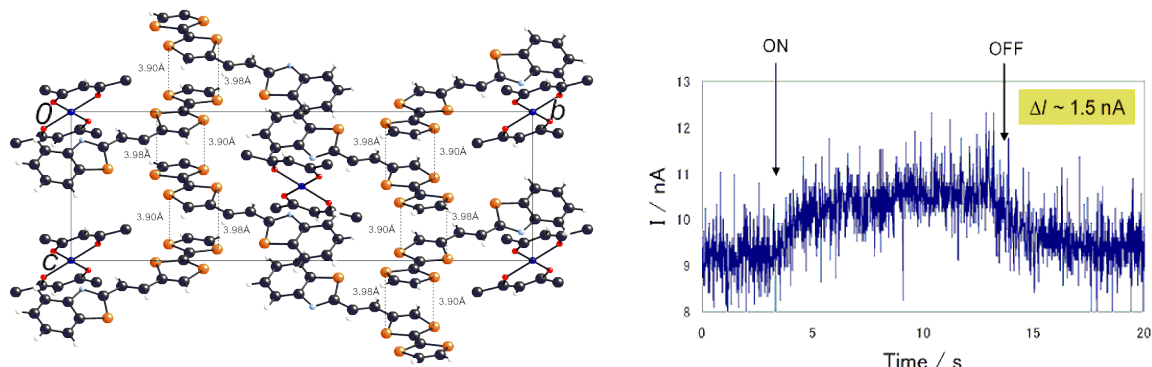


図 2 $1_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ の結晶構造と光照射による光電流値の変化

次に、 $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造を図 2 に示す。錯体の作製はドナー分子 **1**、 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 、 TBA-AsF_6 を用い、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{シクロヘキサン}=3:4$ の混合溶媒中、 16°C 下、 $0.5\mu\text{A}$ の定電流による電解酸化法により行った。結晶格子中にドナー分子 **1** と AsF_6^- アニオン分子が $1:1$ の割合で存在し、ドナーは $+1$ の電荷を有している。この結晶中では $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子の上下に 2 個のドナー分子 **1** が 2.56\AA の距離で配位しており、その距離は中性錯体である $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 錯体の場合よりも長くなっている。また、錯体間で TTF 部位同士の硫黄原子間に 3.43\AA の短い接触が存在し、TTF 部位同士で強く二量化している。しかし、TTF 二量体間における硫黄原子間の距離は 7.10\AA と離れているため、この結晶中には伝導パスが存在せず、伝導性は絶縁体であった。

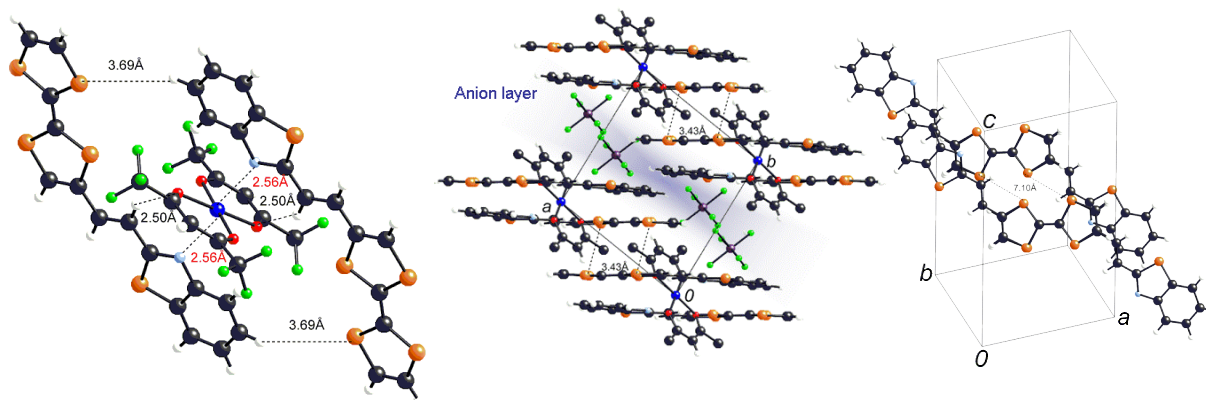
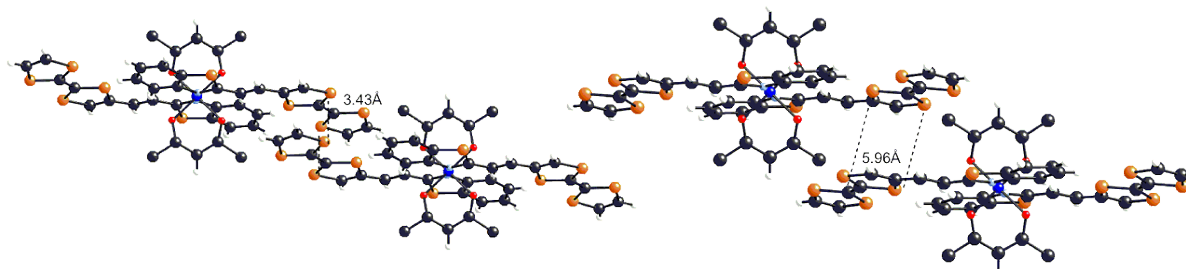


図 2 $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造

このカチオンラジカル塩の結晶構造と、以前に報告した $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 中性錯体の結晶構造を比較した。ドナー分子の BTA 部位の窒素原子と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の銅原子間距離を比較すると、カチオンラジカル塩では 2.56\AA なのに対し、中性錯体では 2.49\AA であった。また、カチオンラジカル塩の場合、TTF 平面と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 平面との間の二面角は 114.8° 、TTF 平面と BTA 平面との間の二面角は 10.8° であるのに対し、中性錯体では TTF 平面と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 平面との間の二面角は 74.6° 、TTF 平面と BTA 平面との間の二面角は 29.0° であり、酸化により錯体の構造が大きく変化している。一方、錯体間においてカチオンラジカル塩のドナー分子の TTF 部位同士は強く二量化しているのに対し、中性錯体の場合、TTF 部位同士は二量化しておらず、 5.96\AA の距離で互いに離れている。これらの差異はカチオンラジカル塩において $+1$ に荷電した TTF 部位同士が二量化しやすく、その結果 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子周りのドナー分子の配位様式が変化したためだと考えられる。



$1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造

$1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の結晶構造