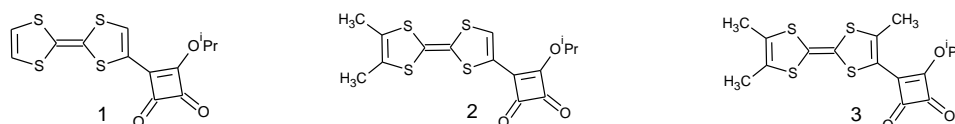


## 四角酸置換したテトラチアフルバレンの置換基による構造と物性変化

(富山大院・理工) ○小野 聡之, 山崎 未来, 宮崎 章

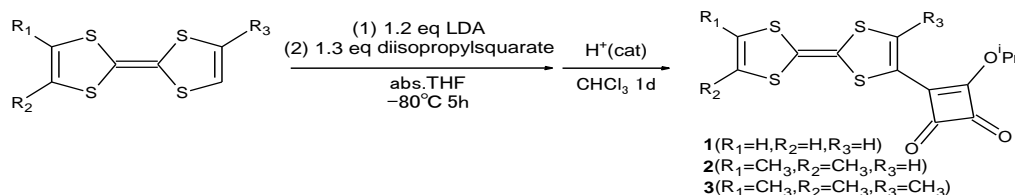
## 【緒論】

四角酸置換テトラチアフルバレン (TTFsq<sup>i</sup>Pr, **1**) は単体で強い電荷移動吸収を示し、単一分子で弱い電導性を示す。<sup>1)</sup> また我々は四角酸置換したトリメチル TTF (Me<sub>3</sub>TTFsq<sup>i</sup>Pr, **3**) および **1** と **3** の GaCl<sub>4</sub> 塩、FeCl<sub>4</sub> 塩をそれぞれ合成し、結晶構造の特徴や物性を報告してきた。<sup>2)</sup> メチル基は電子供与性を持つため酸化電位を下げる効果があり、結晶内で分子の重なりを増す効果もあると考えられる。そこで今回、四角酸置換したジメチル TTF (Me<sub>2</sub>TTFsq<sup>i</sup>Pr, **2**) と **2** のラジカル塩を合成し、**1**、**2**、**3** において置換基数の変化による物性の変化を系統的に検討した。



## 【実験】

既報<sup>1)</sup>の**1**の合成法に従い、Me<sub>2</sub>TTF、Me<sub>3</sub>TTFより**2**、**3**を合成した。



**1**、**2**、**3** のラジカル塩は溶媒に 1,1,1-トリクロロエタンを用いて電解結晶化法により作成した。中性分子およびラジカル塩の結晶構造を単結晶 X 線結晶構造解析により決定した。**3**・FeCl<sub>4</sub> 塩の磁化率は粉末を用いて 2~300K の範囲で SQUID 磁束計により測定を行った。

## 【結果と考察】

様々な溶液中における **1**~**3** の可視紫外スペクトルにおける吸収極大波長(λ<sub>max</sub>)を比較したものを Fig.1 に示す。溶媒効果の存在は、これらのドナー分子において TTF 部位の HOMO から四角酸部位の LUMO への遷移にともなう分子内電子移動を示している。またメチル基の数を増やしていくとメチル基の電子供与性により、主に TTF 部位に局在した HOMO のエネルギーは高くなるが、主に四角酸側に局在した LUMO のエネルギーはほとんど変わらないため、HOMO と LUMO のギャップが小さくなり、波長が長くなったと考えられる。

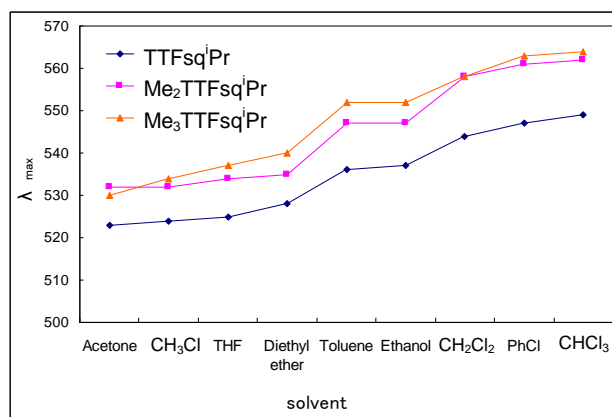


Fig.1 **1**、**2**、**3** の吸収極大波長の溶媒依存性

次に、CVデータによって測定したドナー分子 **1**~**3** の第一、第二酸化電位を Table.1 に示す。メチル基の数が増加すると酸化電位が減少していくが、これはメチル基による電子供与性の増大によるものと考えられる。一方 **1**~**3** の  $\Delta E$  の値は共に 0.34V を示しており、メチル基の増加による  $\Delta E$  の変化は見られない。

Table.1 **1**、**2**、**3** の CV データ

$E_{1/2}$ (V)	TTFsq <sup>1</sup> Pr	Me <sub>2</sub> TTFsq <sup>1</sup> Pr	Me <sub>3</sub> TTFsq <sup>1</sup> Pr
$E_{1/2}^1$	0.160	0.115	0.085
$E_{1/2}^2$	0.495	0.465	0.425
$\Delta E$	0.335	0.350	0.340

**1**、**2**、**3** の中性分子は TTF 部位がスタックした構造をとっている。**1** は弱く二量化した head-to-tail 型の重なりを持ち、**2** は head-to-tail 型の均一カラム構造を、**3** は head-to-head 型の均一カラム構造を形成している(Fig.2)。**1**-GaCl<sub>4</sub> 塩の結晶中では TTF 部位の S 原子同士の接触は見られないが、四角酸部位の O 原子と TTF 部位の S 原子との接触によりドナー分子は螺旋状の配列をとり、全体として三次元ネットワークが形成されている (Fig.3)。**2**-GaCl<sub>4</sub> 塩は、ドナー層と対イオン層とが交互に積み重なった構造をとっており、TTF 部位の S 原子同士の接触は見られない(Fig.4)。**3**-GaCl<sub>4</sub> 塩には四角酸部位のイソプロピル基の向きが異なる二種類の多形が存在するが、いずれの結晶ともに 2 つのドナー分子からなる二量体が対イオンにより両側から挟み込まれたような構造を取っている(Fig.5)。**1**、**2**、**3** の塩と共に TTF 部位の S 原子と GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の Cl 原子間の距離が 3.4~3.6Å と近いため、同型の FeCl<sub>4</sub> 塩においては  $\pi$ -d 相互作用の発現が期待される。

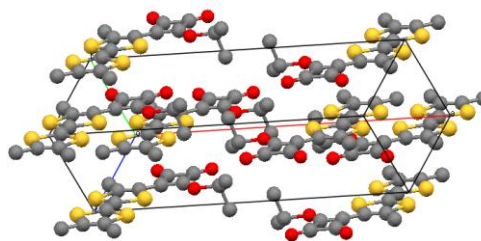


Fig.2 **3** の中性分子

**3**-FeCl<sub>4</sub> 塩における磁化率の温度依存性は Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度が -6.2K であることからスピン内には反強磁性的相互作用が存在する。また Curie 定数は 4.8emu·K·mol<sup>-1</sup> を示すことから、磁性は主に FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (S=5/2) に起因していることがわかる。結晶構造から、TTF 同士が二量体を形成しているため TTF 上のスピンの打ち消しあっており、ドナー分子と FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の接触がみられるため FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 上のスピン同士は超交換相互作用していると考えられる。

講演では他のドナーの GaCl<sub>4</sub> 塩、FeCl<sub>4</sub> 塩の磁性についても報告する。

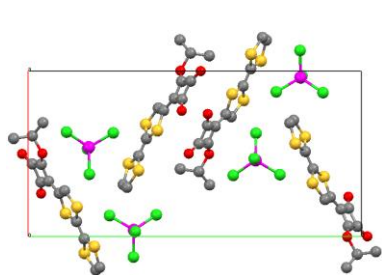


Fig.3 **1**-GaCl<sub>4</sub> 塩

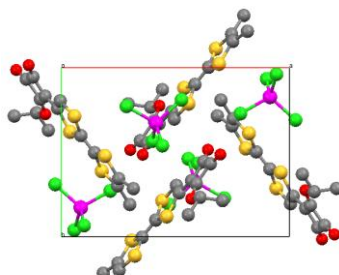


Fig.4 **2**-GaCl<sub>4</sub> 塩

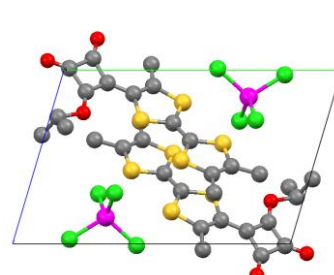


Fig.5 **3**-GaCl<sub>4</sub> 塩

#### 【参考文献】

- 1) Miyazaki,A;Enoki,T.*New J. Chem.* **2009**,33,1249
- 2) 小野、山崎、宮崎 *日本化学会 第91春季年会* 4D2-34