

4P039

芳香族炭化水素コロネンを用いた 電荷移動型分子ローターの開発

(名城大農¹, 名大院理², 京大院工³, 北大院理⁴, 京大低物セ⁵, 京大 iCeMS⁶)

吉田幸大¹, 清水康弘², 矢島健³, 丸田悟朗⁴, 武田定⁴, 平松孝章¹, 中野義明⁵,
陰山洋^{3,6}, 矢持秀起⁵, 齋藤軍治¹

Charge Transfer Type Molecular Rotors Based on Aromatic Hydrocarbon Coronene

(Faculty of Agriculture, Meijo University¹, Graduate School of Science, Nagoya University², Graduate School of Engineering, Kyoto University³, Graduate School of Science, Hokkaido University⁴, LTM, Kyoto University⁵, iCeMS, Kyoto University⁶)

Yukihiro Yoshida¹, Yasuhiro Shimizu², Takeshi Yajima³, Goro Maruta⁴,
Sadamu Takeda⁴, Takaaki Hiramatsu¹, Yoshiaki Nakano⁵,
Hiroshi Kageyama^{3,6}, Hideki Yamochi⁵, Gunzi Saito¹

カーボンナノチューブやグラフェンの部分構造と見なすことのできるコロネンは、その高い対称性 (D_{6h}) に起因した縮重フロンティア軌道をもつため、イオン性電荷移動 (CT) 錯体を形成した場合には、強磁性的相互作用やフェルミ準位での高状態密度 (高 T_c BCS 型超伝導) の発現が期待できる。また、その分子構造 (高対称性、 π 共役平面性) から、近年注目されている分子マシン (ナノスケールで制御された機械的駆動を示す) のローター部位への応用、さらにはローター挙動と π 電子物性がカップリングした新奇機能性物質群への応用も期待できる。Face-to-face 型二量体内におけるコロネン分子の回転障壁はポテンシャルエネルギー計算から 15 kJ mol^{-1} 程度と算出されており[1]、実験的にもコロネン単体結晶中での分子面内の回転挙動が確認されている[2]。CT 固体中での π 共役平面分子のローター挙動は、コロネンより高い回転障壁をもつナフタレン[3]やピレン[3,4]から成る中性 CT 錯体について報告されているが、コロネンを電子ドナー (D) 成分とした CT 固体中でのローター挙動に関する研究例はない。本研究では、異なる電子受容能を有する TCNQ 誘導体 (A; 図 1) との 9 種の CT 錯体を作成し、CT 相互作用ならびに結晶構造、さらには CT 固体中でのコロネン分子のローター挙動について検討した。

錯体 1-8 は、 CH_2Cl_2 もしくは PhCl 中での拡散法もしくは自然濃縮法により作成した。現在のところ、既報 1:1 TCNQ 錯体

(4a) [5]の他に、3:1 TCNQ 錯体 (4b) [6; 結晶構造は未知]、2:1 MeTCNQ 錯体 (5)、1:1 BTDA-TCNQ 錯体 (8) の結晶構造解析に成功している。全ての錯体は $10\text{--}16 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にブロードな CT バンドを示し、Torrance の V 字プロットから

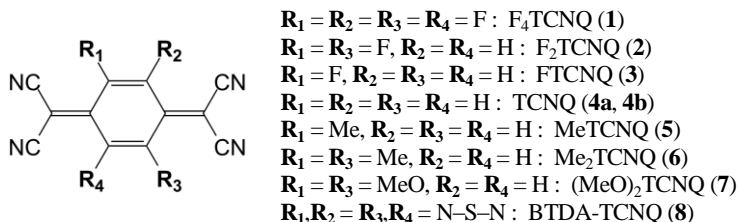


図 1 本研究で用いた TCNQ 誘導体の分子構造

中性 CT 相互作用（電荷移動度 ~ 0 ）を有することを確認した。

図 2 に 2 種類の TCNQ 錯体 (**4a**, **4b**) の 100 K での結晶構造を示す。1:1 錯体 **4a** は DA 型交互積層構造 ($//b$) を有する[5]が、3:1 錯体 **4b** は DDA 型交互積層構造 ($//a$) を形成しており、層内の coronene (**Cor-A**) 2 分子はグラファイトと同様の ring-over-atom 型重なり様式をもつ（面間距離 3.43 Å）。錯体 **4b** においては交互積層の横にも coronene (**Cor-B**) が存在し、層内の **Cor-A** や TCNQ と C-H $\cdots\pi$ 水素結合を形成する。室温付近で結晶構造解析を行うと、いずれの錯体の coronene も分子面内に大きな平均二乗原子変位をもち、分子面内での回転挙動を示唆している。

図 3 に重水素化 coronene を用いて作成した 1:1 TCNQ 錯体 **d-4a** ならびに 3:1 TCNQ 錯体 **d-4b** の ^2H NMR スペクトルの温度依存性を示す。錯体 **d-4a** においては、約 150 K 以上でフリップ運動を示唆する Pake 二重項パターンが観測された。60° フリップ運動を仮定すると、150 K でのフリップ運動の速度は 0.32 MHz と見積もられた。一方、錯体 **d-4b** においては 2 組の Pake 二重項パターンが観測され、110 K でのフリップ運動の速度は **Cor-A** では 0.18 MHz、**Cor-B** では 2.5 MHz と見積もられた。**Cor-B** の速いフリップ運動は、**Cor-B** 周りの C-H $\cdots\pi$ 水素結合が **Cor-A** 周りの π - π 相互作用（層内）に比べ弱いことが要因だと考えられる。スピン-格子緩和時間から見積もられた活性化エネルギー (13.7 kJ mol $^{-1}$) は、coronene 分子の回転障壁（約 15 kJ mol $^{-1}$ ）よりも小さく、二量体内の coronene (**Cor-A**) は連動して回転していると予想される。

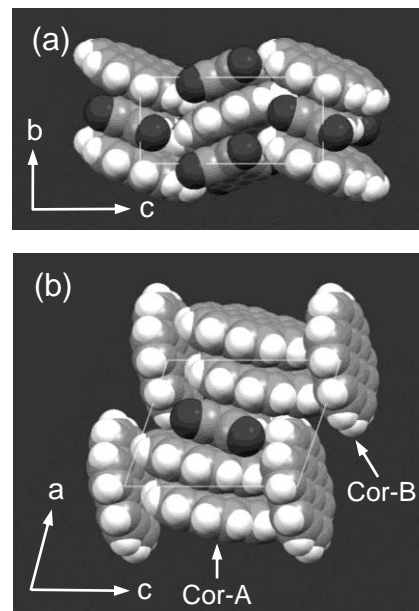


図 2 (a) coronene-TCNQ (**4a**) ならびに (b) (coronene) $_3$ TCNQ (**4b**) の結晶構造

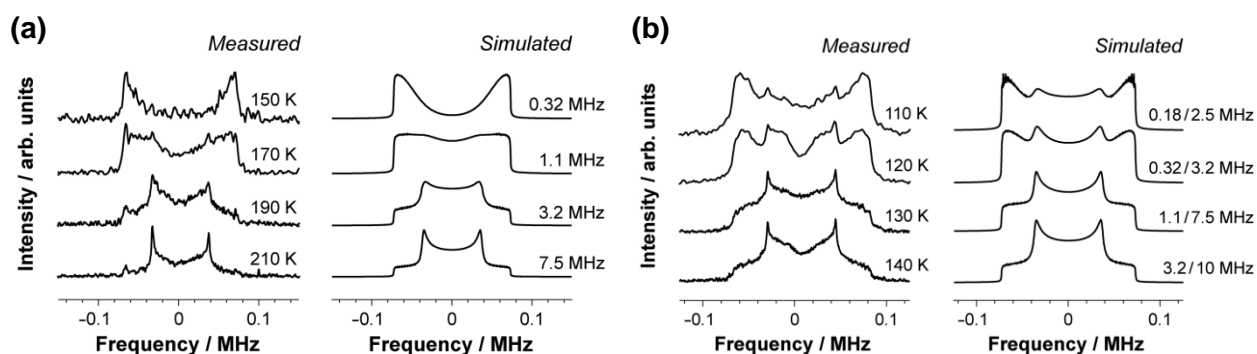


図 3 重水素化 coronene を用いた (a) d_{12} -coronene-TCNQ (**d-4a**) ならびに (b) $(d_{12}\text{-coronene})_3\text{TCNQ}$ (**d-4b**) の固体 ^2H NMR スペクトルの温度依存性。各錯体において、左側は実測スペクトルを、右側はシミュレーションスペクトルを示す。

[1] R. K. Boyd *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 1355. [2] C. A. Fyfe *et al.*, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3332. [3] C. A. Fyfe *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 2269. [4] T. Inabe *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 615. [5] X. Chi *et al.*, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5751. [6] K. D. Truong and A. D. Bandrauk, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3712.