

含窒素複素環を置換したTTF誘導体を用いた複合機能性物質の開発

阪府大院理

○山口美奈代, 藤原秀紀

Development of new multi-functional materials using TTF derivatives substituted with nitrogen-containing heterocycles

○Minayo Yamaguchi, Hideki Fujiwara

Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 We have developed donor-acceptor type multi-functional materials. To realize stronger π -d interaction between TTF and magnetic transition metals, we synthesized new TTF derivatives substituted with a nitrogen-containing heterocycle such as 1,3,4-thiadiazole where its nitrogen atoms can strongly coordinate to magnetic transition metal atoms. Furthermore, we will discuss the structures and physical properties of cation radical salts using these molecules and various kinds of transition metal anions.

【序】 TTF (テトラチアフルバレン) 誘導体は 7π 電子骨格に由来する高い電子供与性を有しており、これまでに多くの有機伝導体を生み出してきた。有機伝導体に磁性遷移金属アニオンを組み合わせた π -d 系伝導体は、単に伝導性と磁性が共存しているだけでなく、両者の間の π -d 相互作用による磁場誘起超伝導などの新たな複合物性が現れる興味深い物質である^[1]。しかしながら、従来のカチオンラジカル塩では伝導性を担う π 電子と磁性を担う d 電子が異なる分子上に存在するために、特異な物性を発現するのは極低温のみであった。そこで我々は、より強い π -d 相互作用の発現を目指して、窒素原子が磁性金属原子へ強く配位可能な 1,3,4-チアジアゾールのような含窒素複素環を置換した TTF 誘導体を開発した。これまでに分子 **1** と CuX_3^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) のカチオンラジカル塩を作製し、構造と物性を報告した^[2]。そして、 $\mathbf{1} \cdot \text{CuCl}_3$ 塩と $\mathbf{1} \cdot \text{CuBr}_3$ 塩は同型であり、Fig. 1 に示すように分子 **1** のチアジアゾールの外側の窒素原子が CuX_3^- の銅原子に直接配位した 1:1 塩であることを明らかにした。

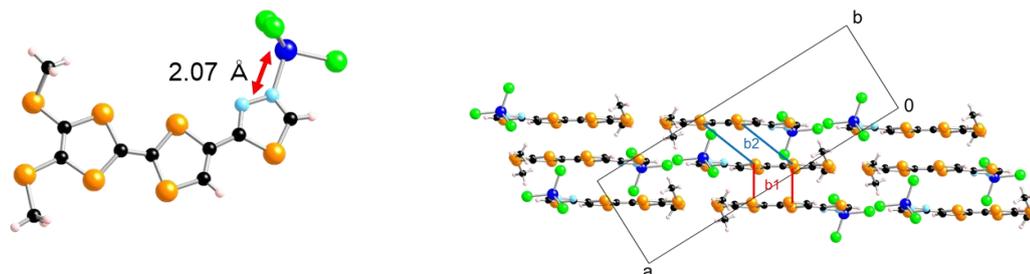
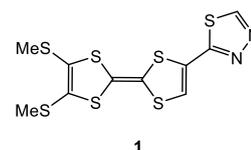


Figure 1 $\mathbf{1} \cdot \text{CuCl}_3$ 塩の結晶構造

今回、分子 **1** と FeX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) のカチオンラジカル塩 $\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeCl}_4$ 、 $\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ を作製し、その構造と物性について検討したので報告する。

【結果と考察】

ドナー分子 **1** と TBA-FeX₄ (X = Cl, Br) を DCE / EtOH (1:9, v/v) 混合溶媒に溶解させ、室温下にて 0.4 μ A の定電流を流すことで電解酸化を行った。その結果、**1** のカチオンラジカル塩 **1**₂ · FeCl₄ の黒色針状結晶、および **1**₂ · FeBr₄ の黒色板状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析によって明らかにした **1**₂ · FeCl₄ と **1**₂ · FeBr₄ の積層構造を Fig. 2 に示す。

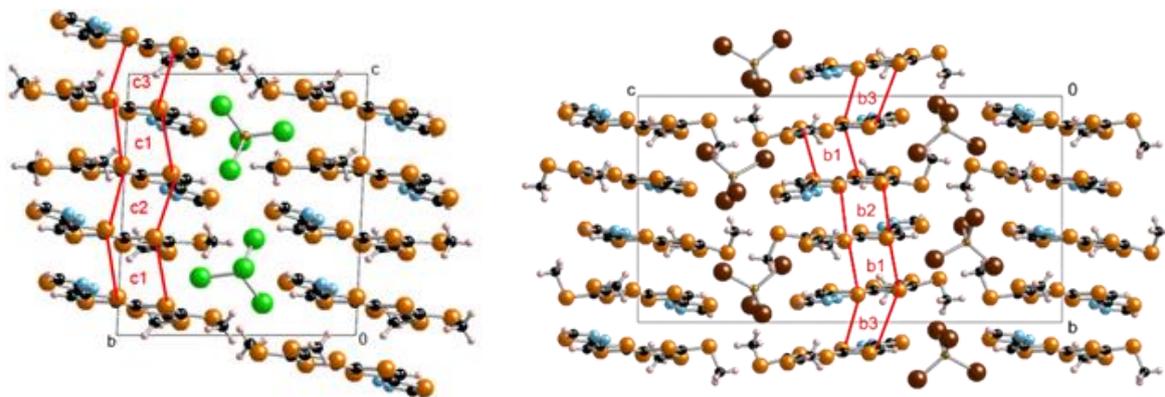


Figure 2 **1**₂ · FeCl₄ 塩(左)と **1**₂ · FeBr₄ 塩(右)の積層構造

1₂ · FeCl₄ 塩では TTF 部位の結合長より、2 つの結晶学的に独立なドナー分子の価数はそれぞれ +0.75 と +0.80 と見積もられ、2 つのドナー分子がほぼ同程度の電荷を有していることが示唆された。Fig. 2 に示すように、結晶中でドナー分子が c 軸方向に一次元的に積層しており、拡張ヒュッケル法により求めたドナー分子間の重なり積分値は $c_1 = -22.3$, $c_2 = 16.3$, $c_3 = 12.7$ ($\times 10^{-3}$) であった。このように、積層構造はやや二量化していたが、比較的高い室温伝導度 ($\sigma_{\pi} = 3.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) と小さな活性化エネルギー ($E_a = 0.04 \text{ eV}$) が得られた。S-Cl 間には最短で 3.63 Å の短い接触がみられ、平均場近似より求めた $J_{\pi d}$ は 6.23 K であった。一方、**1**₂ · FeBr₄ 塩の場合も、TTF 部位の結合長より 2 つの独立なドナー分子の価数がほぼ同程度と見積もられた。Fig. 2 に示すように、結晶中でドナー分子が b 軸方向に一次元的に積層しており、重なり積分値は $b_1 = -22.9$, $b_2 = 34.7$, $b_3 = -1.45$ ($\times 10^{-3}$) であった。これらの値から強く四量化していることが示唆されたが、比較的高い伝導度 ($\sigma_{\pi} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) と活性化エネルギー ($E_a = 0.05 \text{ eV}$) が得られた。これらの値は多量化の程度の小さな **1**₂ · FeCl₄ 塩と比べて伝導性の低下を示すものであった。**1**₂ · FeBr₄ 塩では S-Br 間には 3.82, 3.57, 3.69, 3.59 Å の多くの短い接触がみられ、平均場近似より求めた $J_{\pi d}$ は 39.7 K であった。そのため、 π -d 相互作用は **1**₂ · FeCl₄ 塩よりも **1**₂ · FeBr₄ 塩の方がはるかに強いことが明らかになった。磁氣的性質については当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] H. Fujiwara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6816-6817.
- [2] 藤原秀紀, 山口美奈代, 日本化学会第98回春季年会, 1PB-003