

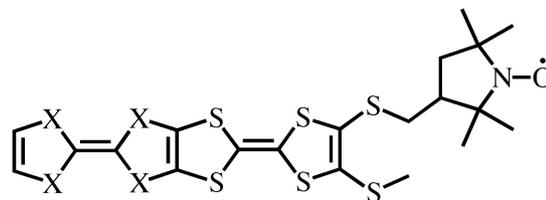
3P018

PROXYL ラジカル部位を分子内に有する新規な非対称型有機ドナーの合成および物性

(東大院理¹・阪府大先端研²・分子研³・科技団 CREST⁴)○草本哲郎¹, 藤原絵美子¹, 小林昭子¹, 藤原秀紀^{2,4}, 小林速男^{3,4}

【背景および目的】

一般的な磁性有機伝導体は、TTF(tetrathiafulvalene)や TTP(tetrathiapentalene)骨格を基本とした有機ドナーのカチオンラジカルと、対アニオンとして導入された無機磁性アニオンから構成される。そして、有機ドナー層上にある π 電子が伝導性を、無機磁性アニオンの d 電子が磁性を、それぞれほぼ独立して担っている。しかし近年、この伝導 π 電子と d 電子が相互作用(π -d 相互作用)することで、磁場誘起超伝導や金属-超伝導-絶縁体転移といったような、非常に興味深い物性が生じることが明らかとなり、大きな注目を集めている。この π -d 相互作用に代表されるように、電子間相互作用に基づく物性を開発、研究することは、将来の機能性材料や機能性分子素子の研究に大きく貢献しうることから、非常に重要な意味を有していると考えられる。このような観点から、我々は、新たな電子間相互作用によって生まれる物性の開発、研究を目的として、スピン源として有機ラジカル部位を分子内に有する有機ドナーが形成する磁性有機伝導体の研究を行ってきた。この系では、スピン源(n スピン電子)が有機ドナー内に存在しているので、カチオンラジカル塩を形成した際により大きな電子間(スピン間)相互作用が発現し得ることから、伝導電子を介した磁性スピンの秩序化等、新たな現象の発見が期待できる。また、d 電子を有する無機磁性アニオンを対アニオンとして用いることで、従来の π -d 相互作用だけでなく、 π -n および n-d 相互作用といった新しい型の相互作用が期待できると考えられる。今回我々は、低温まで安定な金属状態を保つ分子性伝導体を数多く形成してきた有機ドナーである TTP と、比較的小さな分子構造を有する有機ラジカルである PROXYL ラジカルに注目し、TTP もしくはそれにセレン原子を導入した骨格に対し PROXYL 部位がフレキシブルに接続された分子 **1a**, **1b** を開発、研究したので、報告する。

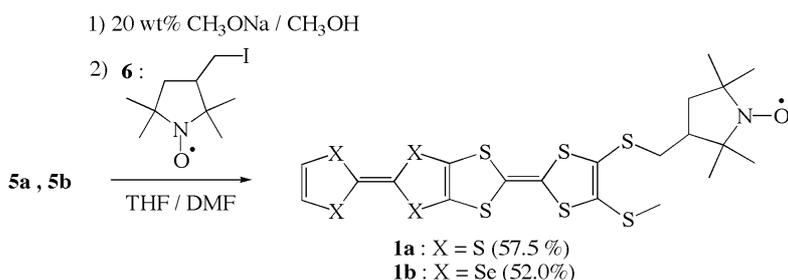
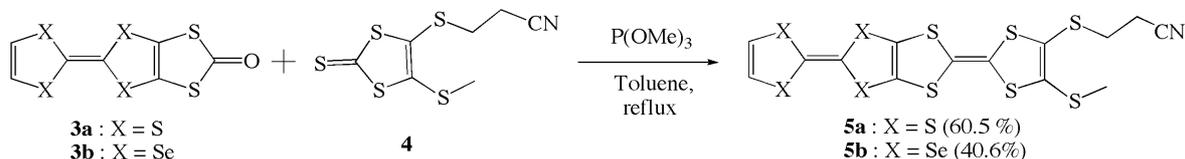
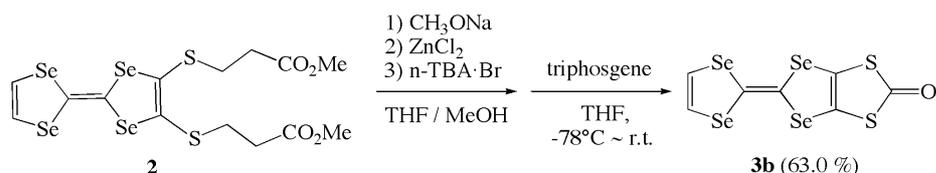


1a: X = S, **1b**: X = Se

【実験結果及び考察】

合成法: 新規ドナー**1a**, **1b**の合成はスキーム 1 に従って行った。TSF(tetraselenafulvalene)誘導体 **2** を塩基で脱保護し、亜鉛錯体を経由した後、triphosgene で処理することで、緑色のケトン体 **3b** が得られた。ケトン体 **3a**, **3b** は trimethylphosphite を用いたクロスカップリング法によりチオン体 **4** と反応して、それぞれピンク色の固体 **5a** および褐色固体 **5b** を与えた。これらを塩基で脱保護した後、iodomethyl 体 **6** と反応させることで、目的物質である **1a**, **1b** が、それぞれ赤色、茶褐色の固体として得られた。

Cyclic voltammetry (CV): 電気化学的性質を調べる目的で、0.1M $n\text{Bu}_4\text{PF}_6 / \text{PhCN}$ 溶液中、 $\text{Ag}^+ / \text{AgCl}$ 参照電極を用いて、合成した各分子について CV 測定を行った(図 1, 表 1)。**1a**, **1b** は共に、共役 π 電子系部分から四電子、そして PROXYL ラジカル部分から一電子酸化され得るという我々の予想通り、三つの可逆的一電子酸化還元波と一つの可逆的二電子酸化還元波を示した。**1a**, **1b** の第



二酸化還元電位は、PROXYL ラジカル誘導体の酸化還元電位に近いことから(表 1)、**1a**, **1b** では、第一～第四波が共役π電子系部位、さらに第二波目についての一電子分が PROXYL ラジカル部位に起因することが示唆された。また、この測定結果より、**1a**, **1b** は PROXYL ラジカル部位にスピンを残したまま、カチオンラジカル塩を形成しうることが予想された。

磁化率測定：**1a**, **1b** について磁気的な性質を調べた。ベンゼン溶液中の **1a**, **1b** の室温における ESR 測定は、ともに nitroxide ラジカル特有の三本の吸収を示した(**1a** : $g = 2.0$, $a_N = 14.0$ G, **1b** : $g = 2.0$, $a_N = 14.0$ G)。また、SQUID を用いて測定した **1a** の静磁化率の温度依存性は、Curie-Weiss 則($C = 0.372$ emu · K · mol⁻¹, $\chi = -4.1$ K)によく従い、結晶中では PROXYL ラジカル上に存在する $S = 1/2$ の局在スピンの弱ながらも反強磁的に相互作用していることが明らかとなった。当日は **1a**, **1b** についての研究報告と合わせて、これらのカチオンラジカル塩についても言及する予定である。

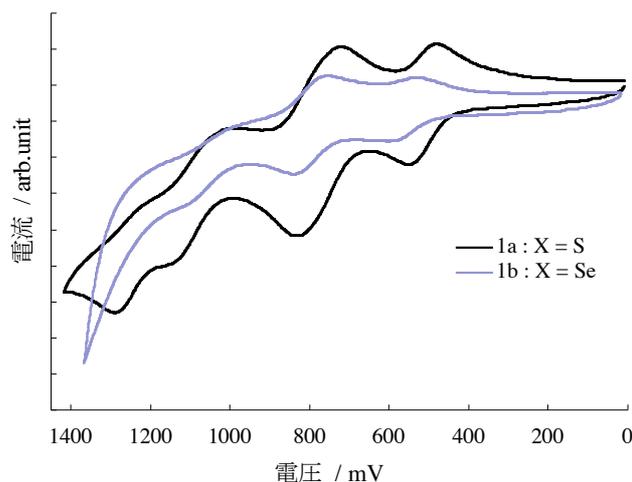


図 1 **1a**, **1b** の CV 測定結果。

表 1 **1a**, **1b** およびそれらの関連物質の酸化還元電位。

	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₂ -E ₁	E ₄ -E ₃
1a	0.53	0.79	1.07	1.25	0.26	0.18
5a	0.49	0.73	1.07	1.25	0.24	0.18
1b	0.56	0.81	1.06	1.19	0.25	0.13
5b	0.56	0.80	1.05	1.18	0.24	0.13
BDT-TTP	0.50	0.71	1.10	1.22	0.21	0.12
PROXYL誘導体*	0.73					

*3-(hydroxymethyl)-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-yloxy radical

* 21 世紀 COE プログラム「フロンティア基礎化学」研究拠点形成事業のもとに研究を行った。