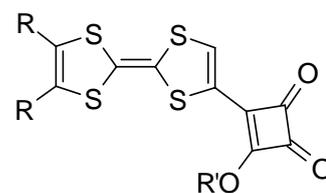


四角酸骨格を有する TTF 誘導体の構造と物性

(東工大院・理工) 宮崎 章, 榎 敏明

分子性導体の結晶中に水素結合を組み込むことにより、格子物性と輸送現象とが結合した複合系の構築が期待される。以前我々は水素結合ネットワークを組む四角酸を対イオンとしてもつ (EDT-TTF)₃(H₃sq₂) (H₂sq = 四角酸) 等の構造と物性を報告したが¹⁾、格子系と電子系との結合を強化するためには、例えば分子 1b、2b のように両部位間への共有結合を導入した分子を用いることが望ましい。また四角酸は遷移金属に配位しうることから、ドナー- π 電子系と金属 d 電子系との間に through-bond π - d 相互作用を導入した分子磁性伝導体への応用も期待される。さらにスクアリン酸色素に代表される四角酸誘導体は π 電子系の大きな電子分極に基づく非線形特性を示すことも知られている。このような多彩な応用が期待される機能性分子として四角酸置換 TTF 誘導体 1, 2 を合成し、その物性を検討した。



- 1a (R=H, R' = *i*Pr)
 1b (R=H, R' = H)
 2a (2R=SCH₂CH₂S, R' = *i*Pr)
 2b (2R=SCH₂CH₂S, R' = H)

TTF-四角酸イソプロピルエステル 1a, 2a は Liebeskind らの方法に従い²⁾、TTF および EDT-TTF のモノリチオ体に四角酸ジイソプロピルエステルを作用させて生じた付加体に対し、酸触媒による転位脱離反応を行うことにより合成した。酸 1b、2b への加水分解は含水 THF 中 LiOH を作用させることにより定量的に進行した。分子 1a, 2a のサイクリックボルタモグラムには二段階の可逆酸化還元波が観察された。TTF および EDT-TTF と比較するとこれらの分子は 0.1V 程度高い酸化電位をもち、第一波・第二波の式量電位の間隔は 30mV 程度狭まっている。これは四角酸部位が高い電気陰性度をもつことと、TTF 骨格の π 電子系が四角酸部位にまで広がっていることにそれぞれ対応している。また分子 1a, 2a の電子スペクトルは TTF・EDT-TTF (~450nm) と比較してより長波長側 (500~550nm) に強い分子内電荷移動吸収を持ち、その吸収極大波長が溶媒により大きく変化するソルバトクロミズムを示した。各種溶媒中の分子 2a の吸収極大波長と各溶媒の Reichardt の E_T

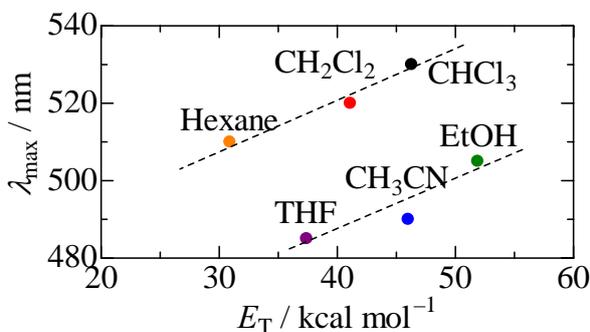


Fig. 1 分子 2a の吸収極大波長(λ_{max})と溶媒の Reichardt E_T 値との相関

値³⁾の間には、水素結合性・非水素結合性溶媒それぞれにおいて相関が認められる (Fig. 1)。この結果は分子 2a の可視域の吸収が TTF 部位から四角酸部位への分子内電荷移動を伴う π - π^* 遷移に起因したものであること、および溶液中で分子 2a と溶媒分子との間に水素結合が形成されていることを示唆している。半経験的分子軌道計算 (PM5) によって求められた分子軌道は、HOMO が TTF 骨格、LUMO が四角酸骨格に局在しており、 π - π^* 遷移に伴い TTF 骨格から四角酸骨格へと電子移動が起こりうることを示している。

分子 1a の結晶中では TTF 骨格は二量化したカラム構造を形成しており (Fig. 2、左)、隣接カラム間は分子間 CH \cdots O 型水素結合により結びついている。短い分子間 C \cdots O 距離 (3.18、3.21 Å)、および近接した TTF 骨格間の面間距離 (3.45、3.59Å) は、上記電荷移動によりわずかに正に帯電した TTF 骨格と負に帯電した四角酸骨格との間の Coulomb 相互作用によると考えられる。この分子の単結晶は中性分子としては比較的高い伝導度 ($\sigma(300\text{K}) = 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, $E_a = 0.25 \text{ eV}$) を示した。これは結晶中においても溶液中と同様 TTF から四角酸部位へ電荷移動が生じた結果、TTF カラムがドーピングされてキャリアが生じたということを示唆している。

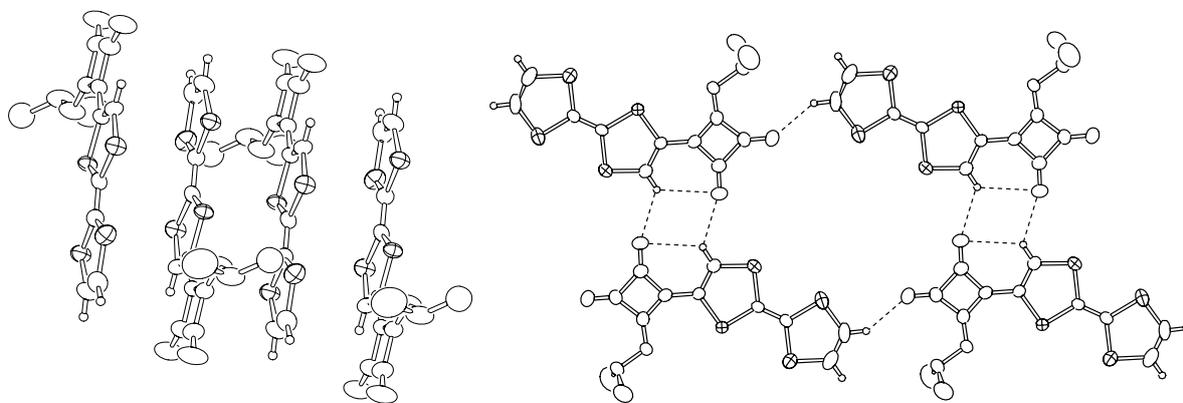


Fig. 2 分子 1a の結晶構造。(左) TTF カラムの側面図 (右) シート構造。
点線は CH \cdots O 型分子間水素結合を表す。

References

- 1) A. Miyazaki, T. Enoki, *Synth. Metals*, **102**, 1676 (1999), *ibid.* **120**, 939 (2001).
- 2) L. S. Liebeskind *et al.*, *J. Org. Chem.*, **53**, 2482 (1988).
- 3) C. Laurence, P. Nicolet, C. Reichardt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 125 (1987).