

2D13

新規 π -d 系有機伝導体モノエチニルフェロセン置換 EDT-TTF の開拓と物性

(東工大院・理工) ○木下 明香, 宮崎 章, 榎 敏明

【序】

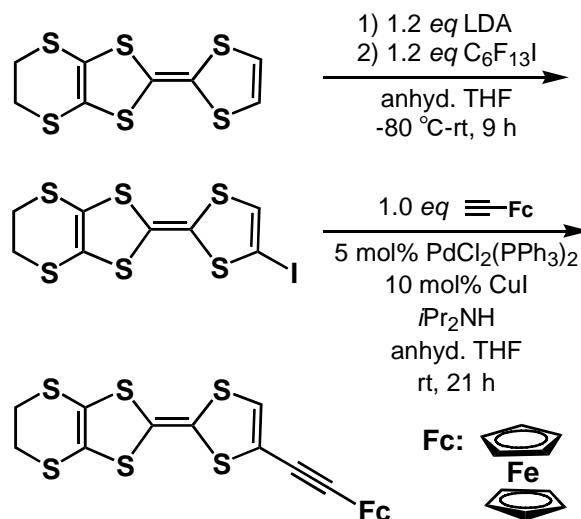
我々は、伝導 π 電子を有する TTF 類縁体に代表されるドナーと、各種局在 d 電子を有する対イオンからなる π -d 相互作用系電荷移動錯体に注目してきた。これまで扱われてきた π -d 相互作用系は、伝導を担う π 電子系と磁性を担う d 電子系とが弱い電荷移動相互作用によって結びついている錯体の系が主流であり、 π -d 相互作用が弱いという弱点が挙げられる。そこで、これら π 電子系と d 電子系を共有結合によって結びつけることで、 π -d 間の相互作用をより強くもたせようと試みた。共有結合としては、分子の剛直性・平面性に優れ、 π 電子を効率よく介するという観点からアセチレン架橋の導入を考えた。そこで、以上の方針を織り込み、伝導 π 電子スピンと磁性 d 電子スピンが同一系内に共存した新規モノエチニルフェロセン置換 EDT-TTF ドナーを設計・合成し、その物性解析を詳細に行った。

【実験】

菌頭反応をキーステップとした表題ドナーの合成ルートを確認した。(Scheme.1) また、中性状態および錯体の磁気・電子構造、更には相互作用の発現機構を明らかにするために CV、UV-vis スペクトル、伝導度、磁化率、単結晶構造解析を行った。

【結果と考察】

表題ドナーの中性単結晶の X 線構造解析を行ったところ、Fig.1 に示した通り、EDT-TTF 部位の中心の TTF 骨格が反りおよびねじれを起こした結晶構造をとっていることが明らかになった。



Scheme.1 モノエチニルフェロセン置換 EDT-TTF ドナーの合成ルート.

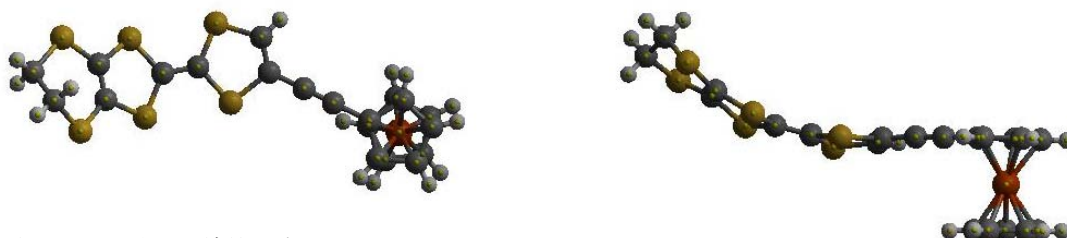


Fig.1 中性ドナー分子の結晶構造.

また、ドナーのTTF部位とフェロセン部位間の分子内相互作用を明らかにするため、酸化剤 Fe(ClO₄)₃ 添加によるカチオン種の生成をUV-visスペクトルで追跡した。実験では、分子間 π - π スタックキングを防ぐために希薄溶液条件で行った。

Fig.2 より、酸化剤の滴下に従い 860 nm 付近に中心をもち、1000 nm を超えて裾の広がった強い吸収帯が出現した。この結果は、EDT-TTF 部位の酸化で生じた TTF カチオンラジカルがフェロセンの存在により一層安定化していることを示している。引き続き酸化剤の滴下を行うと、CT 吸収帯が消失し始めた。これは、フェロセニウムカチオンの生成に伴うエチニル架橋を介した分子内カチオン反発の影響だと考えられる。更なる滴下により、ドナーが完

全酸化され 650 nm 付近に新たな吸収帯が観測された。この測定の際、酸化が進むにつれ溶液は、黄色より濃黄色、黄緑色を経て青色へと著しく色調が変化した。

ドナー分子の CV 測定を行ったところ、EDT-TTF 及びフェロセンに対応する可逆的な三段階の酸化還元挙動が観測された。対照物質として単体の EDT-TTF およびフェロセンも併せて測定をし、その測定値を Table.2 にて比較した。UV 測定

の結果も踏まえ、表題ドナーの酸化は EDT-TTF 側、フェロセン部位、EDT-TTF 側の順で起きていると考えられる。特に、フェロセン部位の酸化に対応する第 2 酸化電位(+0.75V)はフェロセンの酸化電位(+0.54V)よりも著しく酸化側にシフトしている。この結果は、本ドナーにおけるエチニル部位を介したカチオン間の相互作用および隣接カチオン間の影響がより強く現れていることを示唆している。

Ni(dmit)₂ 及び I₃⁻ を対アニオンとして用いたラジカルカチオン塩を作製した。その組成比は、元素分析の結果から I₃⁻ 塩ではドナー(D):アクセプター(A)= 1:1 と決定した。これらの試料の加圧成型試料を用いた 4 端子法伝導度測定の結果から、Ni(dmit)₂ 塩、I₃⁻ 塩は共に半導体的挙動を示したが、Ni(dmit)₂ 塩($\sigma_{RT}=0.1 \text{ Scm}^{-1}$, $E_A=650 \text{ eV}$)は I₃⁻ 塩($\sigma_{RT}=8.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$)よりも良導体であることが分かった。また I₃⁻ 塩の静磁化率はほぼ非磁性的であった。この I₃⁻ 塩の半導体的挙動は、隣接分子の TTF 部位間の反強磁性相互作用により、スピナー重項状態が形成され、スピン量が大幅に減少したと解釈される。

【参考文献】

- M. Iyoda et al. *Chem. Lett*, 2001, 1310.

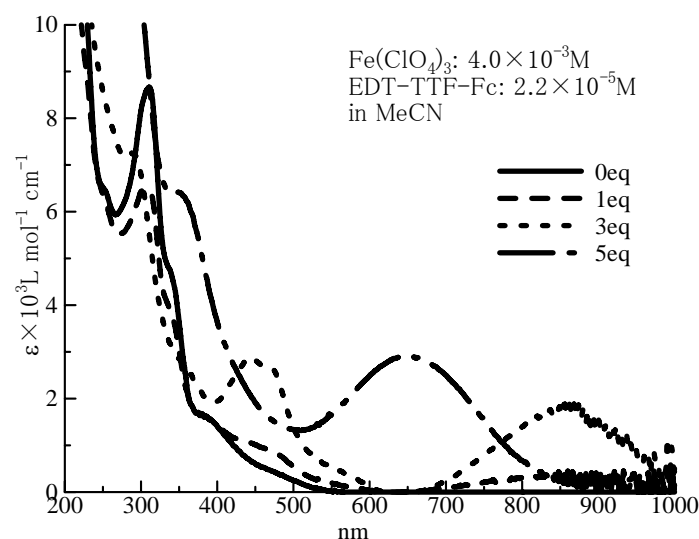


Fig.2 ドナーの 3 電子酸化状態における蛍光スペクトル。

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^3$
ferrocene	+0.54		
EDT-TTF	+0.52	+0.88	
EDT-TTF-Fc	+0.59	+0.75	+0.96

V vs Ag/AgCl, 0.1M Bu₄NClO₄ in PhCN.

Table.2 表題ドナーの酸化還元電位(CV).