

2D14

安定有機ラジカル縮環ドナーからなる電荷移動錯体とカチオンラジカル塩の構造と物性

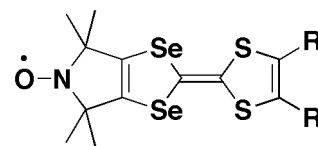
(分子研¹・CREST²) ○高橋一志^{1,2}、小林速男^{1,2}

【序】

近年、複合機能性を有する分子性物質の開発が注目を集めている。その中でも伝導性と磁性との共存した磁性伝導体の研究は初期段階より盛んに行われ、磁場誘起超伝導のように伝導電子と局在スピンの間に明らかな磁気的なカップリングを示唆する現象も報告されてきた。^[1] しかしながら、このような磁性伝導体の多くは有機ドナーと磁性アニオンからなる伝導性錯体であり、伝導電子と局在スピンの間に磁気的相互作用は結晶構造に強く依存するため予測することは困難である。これに対し、安定有機ラジカルを分子内に有する有機ドナーからなる伝導性錯体では酸化により生じるカチオンラジカルと安定有機ラジカルとの局在スピンの関係が固定されているため、カチオンラジカルからの伝導電子と局在スピン間のより確実な磁気的相互作用が期待される。また、有機アクセプターとの交互積層型電荷移動錯体ではドナー-アクセプター間に強い反強磁気的な相互作用が働くことが予想されるが、上記のような分子内磁気的相互作用により純有機フェリ磁性の発現なども期待される。これまで安定有機ラジカルを有する有機ドナー分子の合成はいくつか報告されているが、結晶構造の明らかな高伝導性錯体や有機アクセプター分子との電荷移動錯体の報告はほとんどない。そこで立体障害の軽減と結晶性の向上を目的に安定有機ラジカルPROXYLを縮環した π 電子ドナー分子**1a-d**の合成と性質について春季年会で報告した。^[2] 今回、これらのドナーを用い、電荷移動錯体とカチオンラジカル塩の作成を検討し、一電子酸化種カチオンラジカル塩のESRの測定を試みたので報告する。

【実験】

電荷移動錯体はドナーとアクセプター (TCNQF₄, DDQ etc.)のクロロベンゼン溶液を混合し、過した溶液にヘキサンを二層とし、冷凍庫中静置することで作成した。ドナーの一電子酸化種は、0.1 mMのドナーのMTHF溶液に過剰量のヨウ素を入れることで作成した。真空ラインを用い凍結脱気を4回繰り返す、最後にガラス管を融解し封じることでサンプルを調製した。



- 1a**: 2R = -S(CH₂)₂S-
- 1b**: 2R = -SCH₂S-
- 1c**: 2R = -CH=CH-CH=CH-
- 1d**: 2R = -O(CH₂)₂O-

【結果と考察】

1a と TCNQF₄ との電荷移動錯体は薄い黒色板状晶として得られた。元素分析より

1a·TCNQF₄·PhCl という組成であることが分かった。この錯体の単結晶構造解析の結果を図1に示す。[Crystal Data of **1a**·TCNQF₄·PhCl: C₃₂H₂₁ClF₄N₅OS₄Se₂, *T* = 293 K, triclinic *P*-1, *a* = 9.733(3), *b* = 11.462(2), *c* = 16.597(7) Å, α = 83.05(4), β = 86.52(4), γ = 67.40(3)°, *V* = 1696.7(9) Å³, *Z* = 2, *R* = 0.059, *R*_w = 0.156 (*I* > 3σ(*I*))] 結晶中ドナーは一分子、アクセプターは対称心を持ち、半分子が二個独立である。また、溶媒は disorder していた。PROXYL ラジカル部の N-O 結合距離は 1.259 Å で、一電子酸化はドナー部で起きていることが明らかとなった。また、TCNQF₄ は結合長の比較から完全にアニオンラジカルになっているものと考えられる。ドナー (D) とアクセプター (A) は交互積層の一次元カラムを形成するが、ユニフォームではなく D-A-D という三量体と A の単量体という単位で積層していた。温度掃引速度 2 K min⁻¹、2–300 K の温度範囲でこの電荷移動錯体の磁化の温度依存性を測定した(図2)。100 K 以上ではばらつきはあるが、 $\chi_M T$ の値は 0.7 emu K mol⁻¹ 程度であり、上記の三量体内では、ドナーのカチオンラジカルとアクセプターのアニオンラジカルが強い反強磁性相互作用で打ち消しあい残った一つのスピンのみと二つの PROXYL ラジカル、さらに単量体上のアニオンラジカルのスピンの存在していると考えた値 0.75 emu K mol⁻¹ に近い値となっている。10–100 K では *C* = 0.688 emu K mol⁻¹, θ = -3.86 K と Curie-Weiss でフィッティングされ、弱い反強磁性的な相互作用が存在することが分かった。

1a の一電子酸化種の ESR を測定したところ、中性ラジカル起因のシグナルに対し小さな肩が存在することが分かった。現在詳細を検討中であるので講演時に報告する予定である。

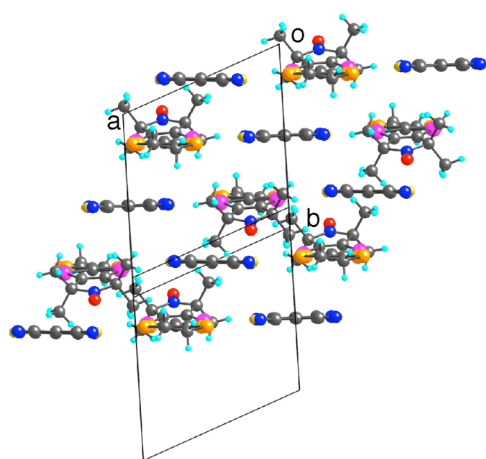


図1 **1a**·TCNQF₄·PhCl の結晶構造

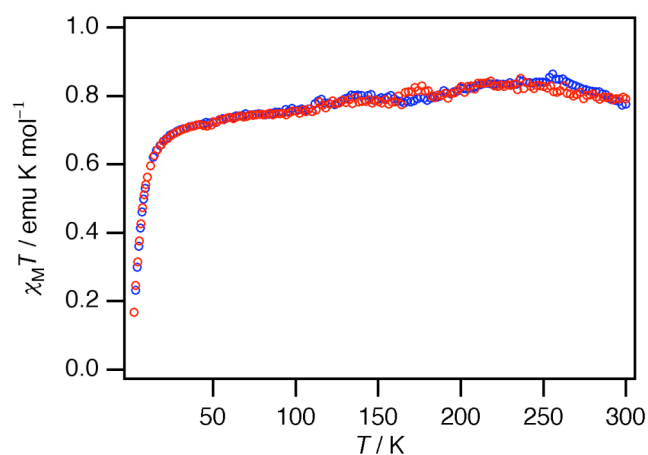


図2 **1a**·TCNQF₄·PhCl の磁性

[1] S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi, *Nature* **2001**, *410*, 908.

[2] 高橋、小林、日本化学会第86春季年会、3E1-10.