

平成 22 年 4 月 22 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19550133

研究課題名（和文） 自己分極ドナーを用いた新規  $\pi$  電子系分子導体の開拓とその物性研究課題名（英文） Development of novel molecular conductors based on  $\pi$ -electron system using self-polarized donor molecules

研究代表者

宮崎 章 ( MIYAZAKI AKIRA )

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・准教授

研究者番号：40251607

研究代表者の専門分野：物性化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子性固体・有機導体・ $\pi$ -d 相互作用・分子磁性体

## 1. 研究計画の概要

四角酸に代表されるオキソカーボン類を、代表的な電導性錯体の構成ユニットである TTF (テトラチアフルバレン) 系ドナーと結合することにより構築した新規  $\pi$  電子系である TTF 系ドナーを主たる対象として、1) 分子内分極に基づく単分子系における圧力・光照射等による電導性の発現制御、2) 水素結合とドナー上の局在電子系との間の共同現象制御、および 3) 遍歴  $\pi$  電子系と局在 d 電子系との間の相互作用制御を指向した物質設計・開拓を行う。新物質系の電荷とプロトン、あるいは電荷とスピンの共同現象を結晶構造・電子構造・輸送現象・磁気的挙動の観点から解明する。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 中性分子 TTF 四角酸イソプロピルエステルは対イオン系を含まない単一成分系にもかかわらず電気伝導度を有する特徴ある物質である。外圧の印加に従い室温電気抵抗率は単調に減少し、常圧から 12kbar までの圧力範囲でほぼ一桁の電気伝導度の上昇が見られた。またこの分子は溶液中でソルバトクロミズムを示すが、これは光吸収による  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に伴い電荷の分子内での再配置が起こり、励起状態としての電荷分離状態のエネルギーが溶媒の極性などにより変化するためであると結論付けられた。これらの実験結果は電気伝導性質の発現が TTF 部位から四角酸部位への電荷移動によるものであることを示唆している。また本物質は溶液中で 520nm 付近に上述の電荷移動過程に帰属される吸収極大を示すが、この波長に相当する市販の緑色高輝度 LED 光を照射すると数%の伝導

度の上昇が観測され、光照射による TTF カラムへのキャリア注入が示唆される。

(2) TTF 四角酸イソプロピルエステル (TTFsq<sup>+</sup>Pr) およびそのトリメチル置換体 (Me<sub>3</sub>TTFsq<sup>+</sup>Pr) の GaCl<sub>4</sub> 塩の結晶構造を検討した。(TTFsq<sup>+</sup>Pr)GaCl<sub>4</sub> においては結晶中でドナー分子間に近接した S...O 接触が、アニオン間には Cl...Cl 接触がそれぞれ認められ、ドナー・アニオン間にも顕著に近い S...Cl 接触が存在する。一方 (Me<sub>3</sub>TTFsq<sup>+</sup>Pr)GaCl<sub>4</sub> ではドナー分子カチオンラジカルが中性分子と同様に 1 次元的に head-to-tail に積層したカラム構造を形成し、GaCl<sub>4</sub> イオンが S...Cl 接触によりこれらのカラム間を架橋した構造をとっていることが明らかになった。

## 3. 現在までの達成度

## ③やや遅れている

当初の研究計画立案時に考慮に入れることが出来なかった外的要因として、研究期間 2 年目の 2008 年 10 月に所属研究機関を異動したことがあげられる。長距離の運搬が不可能な薬品等を新たに揃えるなど、研究環境を新たに整備しなおす必要が生じるとともに、講義の準備のため本課題研究のエフォートが相対的に低下した。さらに異動直後、通勤途中において右上腕骨頸部を骨折し髄内釘固定術を受け、治療・リハビリテーションのために研究を 3 カ月程度中断することを余儀なくされた。これらの事由により、現在までに補助金交付を受けた 3 年間のうち実質的に研究に専念することが可能であったのは 2 年余りにすぎず、その結果として研究計画に遅れが生じている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

当初の研究計画に含まれていた新たな自己分極性ドナー分子の開発計画を縮小し、現時点で既に得られているドナー分子、および比較的容易に合成することが可能であると期待されるドナー分子に対称を絞りこみ、以下の研究を実施する。

(1) TTF-四角酸イソプロピルエステル、 $\text{Me}_3\text{TTF}$ -四角酸イソプロピルエステルの  $\text{GaCl}_4$  塩、および同型の結晶が得られることが予想される  $\text{FeCl}_4$  塩を中心にして物性測定に適した良好な単結晶を育成し、電気伝導度・磁化率の測定を行う。

(2)  $\text{HC}_4\text{O}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$  などの水素結合受容能をもつイオンを用い、電解結晶化法により分子間水素結合ネットワークに TTF 骨格がリンクした系の構築を目指す。合成された試料について、単結晶 X 線構造解析により結晶内分子配置、および水素結合様式を明らかにする。基礎的な物性測定として、常圧下における電導度・静磁化率などの測定を行う。

(3)  $\text{Co}(\text{hfac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{mnt})_2$  などの不対 d 電子をもつ遷移金属錯体に TTF-四角酸系ドナー分子が軸配位した有機・無機複合系を合成する。得られた錯体について、単結晶 X 線構造解析により結晶内分子配置および金属・配位子間の結合様式を明らかにするとともに、電導度および静磁化率の測定を行い、 $\pi$ -d 相互作用を評価する。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① A. Miyazaki, T. Enoki, Structure and physical properties of isopropyl TTF semisquarates, *New J. Chem.*, **33**, 1249–1254 (2009).
- ② A. Miyazaki, T. Enoki,  $\pi$ -d Interaction based Molecular Conducting Magnets: How to Increase the Effects of the  $\pi$ -d Interaction, *COSMOS*, **4**, 131–140 (2008).

[学会発表] (計 2 件)

- ① A. Miyazaki, T. Enoki, Squaric-Acid Substituted TTF Derivatives: Versatile Precursors For Functional Molecular Materials, International Symposium on Molecular Materials (Molmat2008), 2008.7.9, Toulouse (France)
- ② A. Miyazaki, Squaric-acid Substituted TTF Derivatives: Versatile Precursors for Functional Molecular Materials, 7<sup>th</sup> International symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2007.9.25, Peñiscola (Spain)

[図書] (計 1 件)

- ① A. Miyazaki, T. Enoki, Springer Verlag, *Conducting and Magnetic Organometallic Molecular Materials*, 2009, 77–96.