

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：13201

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・准教授

研究者番号：40251607

研究成果の概要（和文）：新規分子性電気伝導体の構成要素として、電子供与性を持つドナー分子であるテトラチアフルвален(TTF)誘導体に、電子分極の大きい四角酸を結合したいくつかの分子を合成した。これらの分子では TTF 部位から四角酸部位に電荷が移動するため、溶媒により色が変わり、固体状態で電気伝導性を示す。またこの分子と磁性イオンとからなる結晶では、磁性イオン上のスピン間にドナー分子のもつ $\pi$ 電子を介した相互作用が認められた。

研究成果の概要（英文）：Novel electron donor molecules composed of tetrathiafulvalene (TTF) and semisquarate ester are prepared. Because of a small amount of charge transfer from the electron-donating TTF unit to the electron-accepting semisquarate unit, these molecules show a solvatochromic effect in solution and electrical conductivity in the solid state in their neutral form. The radical ion salts composed of these donor molecules and magnetic transition-metal anion are also prepared. The antiferromagnetic exchange interaction between localized spins between magnetic anions are mediated by the  $\pi$ -electron system of the donor molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：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. 研究開始当初の背景

四角酸やクロコン酸などのオキシカーボン類は、二つの水酸基を有する芳香族化合物であり、結晶相において分子間共同現象に基づく興味深い物性が見出されている興味深い化学種である。例えば四角酸はその結晶内において分子間水素結合により二次元水素結合ネットワークを形成しており、圧力・温度変化により常誘電・反強誘電相転移を引き起こすが、これは水素結合部位の引き起こす

秩序・無秩序転移であり、代表的なプロトン・電子結合系である。またオキシカーボン類は多数の酸素原子を分子周縁部に有しているため、遷移金属への配位子としても機能しうるが、例えば立方対称かご型配位高分子である四角酸の Ni 錯体においては配位空間内へのゲスト分子により磁性が変化するなどの現象が見出されている。さらに四角酸は超分極構造を有しており、電子供与性 $\pi$ 電子系を結合させたスクアリル色素系誘導体に

おける非線形光学特性や、人工 DNA におけるリン酸基の優れたミミックとしての特性に注目した遺伝子制御分子などが報告されている。

このような多彩な機能を有する四角酸を、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新規  $\pi$  電子系の構築が期待される。この観点に基づき系の探索を行っている過程において、単一成分からなる単結晶が半導体程度の電気伝導性を有することを見出した。一般に有機ドナー分子等を用いて分子電導体を構築するためには、有機アクセプター分子と組み合わせた電荷移動錯体を作成するか、電気化学的方法により部分酸化状態を発現させるのが定法であり、得られた分子電導体は二種以上の化学種からなる系である。これは物質系のバラエティをもたせうという面では利点であるが、電導性錯体を応用面に展開する上ではスケールアップの難しさ等がネックになっている。一方単一成分からなる電導性錯体としては既に拡張  $\pi$  電子系配位子を有する単一成分分子性金属が報告されているが、これらの系は合成が極めて困難である。これらの系と本物質とを比較した場合、電導性は劣るものの、単一成分であるため精製・デバイス形成が容易であるという利点を有している。またこの分子の保護基を外し遊離の四角酸に導くことで、たとえばプロトン・電子結合系として分子間水素結合ネットワークに TTF 骨格がリンクした系、あるいはこの分子を配位子として用いた有機・無機複合系分子磁性伝導体への展開が可能である。このように本分子は多様な研究展開の可能性を秘めた分子であることが期待されるため、本課題においてこの分子系の可能性を追求することを目指すことにした。

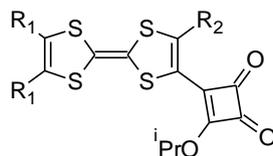
## 2. 研究の目的

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 系ドナーを主な対象として、1) 分子内分極に基づく単分子系における圧力印加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・磁氣的挙動の観点から解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) セミ四角酸イソプロピルエステルを結合した下に示す TTF 系有機ドナー分子 **1**, **2** お

よび **3** を合成する。メチル基を系統的に導入することにより TTF 部位のドナー性を上昇させ、これが得られたドナー分子の物性に及ぼす影響の検討が可能である。また二置換体 **2** においては異性体の分離の煩わしさを避けるため、TTF 骨格の片側にのみメチル基を導入することとした。これらの分子の酸化還元電位、および種々の溶媒中での紫外可視スペクトルを測定する。またこれらの分子中のイソプロピル基の脱保護を試みる。



TTFsqiPr (**1**,  $R_1 = R_2 = H$ )

Me<sub>2</sub>TTFsqiPr (**2**,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ )

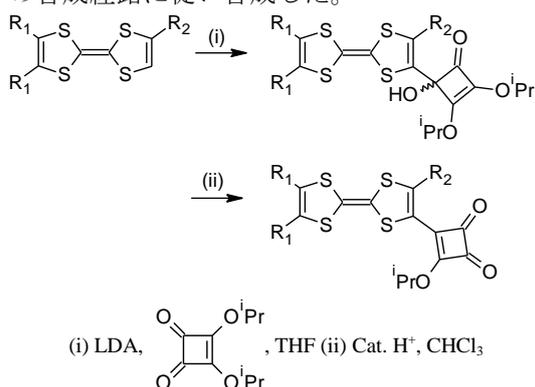
Me<sub>3</sub>TTFsqiPr (**3**,  $R_1 = R_2 = CH_3$ )

(2) それぞれのドナー分子の単結晶を作成し、中性分子状態での結晶構造解析および電気伝導度測定、および光電導度測定を行う。

(3) これらのドナー分子からなるラジカル塩として GaCl<sub>4</sub> 塩および FeCl<sub>4</sub> 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。これらの塩はそれぞれ非磁性の GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンおよび常磁性の FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンをもち、他の電導性ラジカル塩においてしばしば同型の結晶が得られることが知られているため、 $\pi$  電子系と d 電子系の相互作用評価に有用である。

## 4. 研究成果

(1) 四角酸置換 TTF 系ドナー分子 **1~3** は下記の合成経路に従い合成した。



それぞれのドナー分子の酸化還元電位を表 1 に示す。メチル基の数が増えていくに従い、第 1 酸化電位  $E_1$ 、第 2 酸化電位  $E_2$  ともに減少していくが、これは電子供与基であるメチル基の導入により TTF 骨格のドナー性が向上したものと解釈できる。一方第 1 酸化

電位と第2酸化電位の差  $\Delta E$  はメチル基の数との間に明確な相関がみられない。これはこれらの分子の HOMO にはメチル基の超共役効果が働いていないことを示している。

表 1. 四角酸置換 TTF 系ドナー分子の酸化還元電位 (vs. Ag/Ag<sup>+</sup> in CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M Bu<sub>4</sub>N ClO<sub>4</sub>)。

	TTFsq <sup>i</sup> Pr (1)	Me <sub>2</sub> TTFsq <sup>i</sup> Pr (2)	Me <sub>3</sub> TTFsq <sup>i</sup> Pr (3)
$E_1/V$	0.160	0.115	0.085
$E_2/V$	0.495	0.465	0.425
$\Delta E/V$	0.335	0.350	0.340

ドナー分子 **1-3** は溶液および固体状態で濃い紫色を示し、溶液状態の吸収スペクトルには 520–550 nm の領域に強い吸収が観測された。メチル置換基の数が増加するに従い、吸収極大波長  $\lambda_{\max}$  も増加した。これはドナー分子の HOMO が主として TTF 骨格に局在しているメチル基の電子供与性の効果を受けるのに対し、LUMO は主に四角酸部位に局在しているためにほとんど置換基の影響を受けず、結果としてメチル基の導入により HOMO–LUMO ギャップが狭まり、吸収が長波長シフトしたものと解釈される。これらのドナー分子は表 2 に示すように、溶液中でソルバトクロミズムを示す。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期待される。ただし吸収極大波長を溶媒の誘電率・ドナー数・Reichardt パラメータ等の各種の物理量に対してプロットしたが、いずれも明白な相関関係が見出されなかったため、ソルバトクロミズムの発現機構について結論には至っていない。

表 2. 種々の溶媒中における四角酸置換 TTF 系ドナー分子の可視領域における吸収極大波長  $\lambda_{\max}$  (nm)。

溶媒	TTFsq <sup>i</sup> Pr (1)	Me <sub>2</sub> TTFsq <sup>i</sup> Pr (2)	Me <sub>3</sub> TTFsq <sup>i</sup> Pr (3)
Acetone	523	532	530
CH <sub>3</sub> CN	524	532	534
THF	525	534	537
Et <sub>2</sub> O	528	535	540
Toluene	536	547	552
Ethanol	537	547	552
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	544	558	558
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	547	561	563
CHCl <sub>3</sub>	549	562	564

またドナー分子 **1-3** の四角酸部位を保護しているイソプロピル基を脱保護すべく、酸・塩基触媒による加水分解や、保護のシリルエステルへの変換等、種々の実験条件を検討したが、研究課題期間内は再現性ある結果を得ることはできなかった。

(2) 中性ドナー分子 **1-3** の結晶構造を図 1 に示す。分子 **1** は弱く二量化したカラム構造を、分子 **2, 3** は均一カラム構造を取っている。結合距離からはこれらの分子は結晶状態では中性状態を取っており、双性イオンの寄与はほとんど見られない。分子 **1** および **2** においては TTF 骨格の C-H 部位と、隣接分子の四角酸部位のカルボニル酸素との間に弱い水素結合が存在し、全体としてシート構造を形成している。一方 HOMO の分子間の重なりによって重要な役割を果たす分子間 S...S 接触はいずれのドナー分子においてもカラム内のみ存在し、カラム間の TTF 部位同士の接触はほとんど見られない。これはこれらのドナー分子が擬一次元電子系を形成していることを示している。

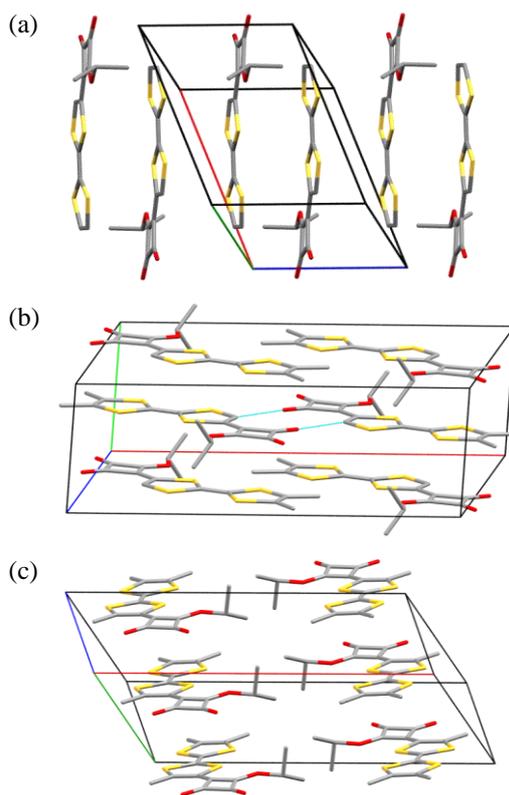


図 1. (a) TTFsq<sup>i</sup>Pr (**1**)、(b) Me<sub>2</sub>TTFsq<sup>i</sup>Pr (**2**) および (c) Me<sub>3</sub>TTFsq<sup>i</sup>Pr (**3**) の結晶構造。

良好な単結晶が得られた **1** については圧力下での電気伝導度測定も行った。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。分子軌道計算の

結果およびソルバトクロミズムの発現を併せて考えると、電気伝導性質の発現機構も 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が示唆される。さらに 520nm 付近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た。また現時点では予備的測定の段階であるが、メチル基を導入することによる電導性の向上も認められた。ただしこれを TTF 部位へのメチル基導入によるドナー性向上による分子内電荷移動度の増大と関連付けるには、更に検討が必要である。

(3) ①ドナー分子 **1-3** の  $\text{GaCl}_4^-$  塩を電解結晶化法により作成し、結晶構造及び物性を検討した。図 2(b)(c) に示すように、分子 **2** および **3** の塩ではドナーカチオンラジカル 2 分子が、分子間 S...S 接触により TTF 骨格が重なり合うような二量体構造を形成し、二量体間を分子間 S...Cl 接触を用いて対イオンが繋いだりボン構造を形成している。分子 **2** の塩でみられた対イオン間の Cl...Cl 接触は分子 **3** の塩では見いだされなかった。一方ドナー分子 **1** の塩では図 2(a) に示すように、ドナーカチオンラジカルが分子間 S...O 接触により c 軸方向に伸びたらせんを形成する一方、対イオンは分子間 Cl...Cl 接触に基づく a 軸方向へのらせん構造を形成する、複雑な結晶構造をなしている。

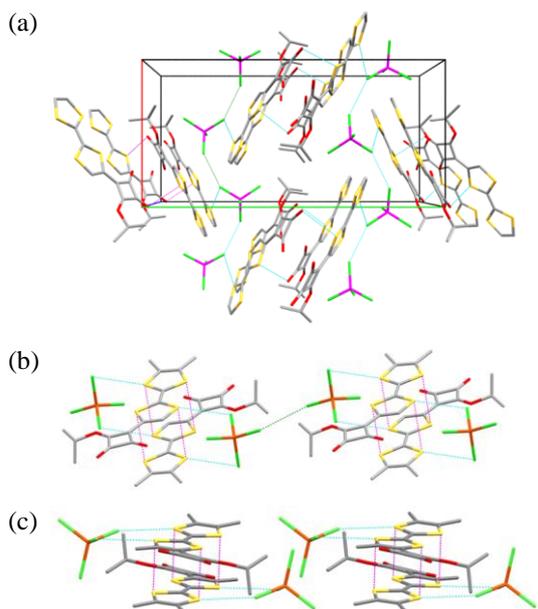


図 1. (a)  $\text{TTFsq}^1\text{Pr}\cdot\text{GaCl}_4$ 、(b)  $\text{Me}_2\text{TTFsq}^1\text{Pr}\cdot\text{GaCl}_4$  および (c)  $\text{Me}_3\text{TTFsq}^1\text{Pr}\cdot\text{GaCl}_4$  の結晶構造。分子間接触を水色点線で示す。

ドナー分子 **2, 3** の  $\text{GaCl}_4^-$  塩はとも非磁性であった。これはドナーカチオンラジカルダイ

マーが一重項状態を形成していることと対応している。一方ドナー分子 **1** の  $\text{GaCl}_4^-$  塩はその結晶構造から一次元磁性体としての挙動が期待されるが、現在得られている試料の量・質ともに不十分であるため、磁性測定を行うに至っていない。

②ドナー分子 **1-3** の  $\text{FeCl}_4^-$  塩を電解結晶化法により作成し、結晶構造及び物性を検討した。分子 **2** の  $\text{FeCl}_4^-$  塩は  $\text{GaCl}_4^-$  塩と同一の結晶構造を与えた。現在得られている試料の量がわずかであるため、磁性測定では再現性のあるデータが得られなかった。一方分子 **3** の塩では  $\text{GaCl}_4^-$  塩と同一の構造の結晶のほかに、ドナーカチオンラジカルの四角酸部位が C-C 単結合周りに反転した構造を持つ結晶もあわせて得られた。しかしこの配座異性体結晶においても、ドナーカチオンラジカルが二量体を形成し、それが  $\text{FeCl}_4^-$  イオンにより繋がった構造を取っており、分子間 S...S、S...Cl 接触距離も両異性体結晶間でほぼ同じ値を取っていることから、二種類の試料を分別せずに磁性測定を行った。その結果、鉄スピ ( $S=5/2$ ) 間に反強磁性的相互作用 ( $\theta=-6.5$  K) が認められた。結晶中で  $\text{FeCl}_4^-$  イオン間には Cl...Cl 接触が認められないことから、ドナーラジカルダイマーを介した超交換相互作用が働いていると解釈される。さらに無置換  $\text{TTFsq}^1\text{Pr}$  の  $\text{FeCl}_4^-$  塩では鉄スピ間に強い反強磁性的相互作用 ( $\theta=-23$  K) が認められたが、Curie 定数の値および元素分析の結果から、この試料は  $\text{GaCl}_4^-$  塩と同型構造をとる 1:1 塩  $\text{TTFsq}^1\text{Pr}\cdot\text{FeCl}_4$  に加えて、構造未知の 2:1 塩  $(\text{TTFsq}^1\text{Pr})_2\text{FeCl}_4$  が混入しており、後者の磁性が支配的であることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

(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, S. Ono and M. Yamazaki, Structure and properties of semisquarate-substituted TTF derivatives and their radical ion salts, *Phys. Status Solidi C*, 査読有, **2012**, 9, 1152 – 1154.
- ② A. Miyazaki, Y. Ogyu, F. Justaud, L. Ouahab, T. Cauchy, J.-F. Halet, C. Lapinte, Synthesis, Molecular Structure, Properties, and Electronic Structures of  $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TTFMe}_3][\text{PF}_6]_n$  ( $n = 0, 1$ ): Electronic Coupling between the Inorganic and Organic Electrophores, *Organometallics*, 査読有, **2010**, 29, 4628 – 4638
- ③ A. Miyazaki, T. Enoki, Structure and physical properties of isopropyl TTF

semisquarates, *New J. Chem.*, 査読有, **2009**, 33, 1249 – 1254.

- ④ T. Nishinaga *et al.* (10 名中 6 番目), Structural, electronic and magnetic properties of Cu(II) complexes of 2-substituted tropones bearing a ferrocenyl group at 5-position, *Dalton Trans.*, 査読有, **2009**, 39, 2293-2300.
- ⑤ A. Miyazaki, T. Enoki,  $\pi$ -d Interaction based molecular conducting Magnets: How to Increase the Effects of the  $\pi$ -d Interaction, *COSMOS*, 査読有, **2008**, 4, 131-140.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 小野 聡之、山崎 未来、宮崎 章、四角酸置換したテトラチアフルバレンのメチル基置換による物性変化、日本化学会北陸地区講演会と研究発表会、2011 年 11 月 18 日、金沢大学
- ② A. Miyazaki, S. Ono, M. Yamazaki, Structure and properties of semisquarate-substituted TTF derivatives and their radical ion salts, The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2011 年 9 月 26 日, Gniezno, Poland
- ③ 小野 聡之、山崎 未来、宮崎 章、四角酸置換したテトラチアフルバレンの置換基による構造と物性変化、分子科学討論会、2011 年 9 月 21 日、札幌コンベンションセンター
- ④ 小野 聡之、山崎 未来、宮崎 章、四角酸置換したテトラチアフルバレンの構造解析と物性、日本化学会第 88 春季年会、2011 年 3 月、神奈川大学 (東日本大震災により中止)
- ⑤ 小野 聡之、山崎 未来、宮崎 章、四角酸置換テトラチアフルバレン系ラジカル塩の構造解析、日本化学会北陸地区講演会と研究発表会、2011 年 11 月 19 日、富山大学
- ⑥ A. Miyazaki, T. Enoki, Squaric-Acid Substituted TTF Derivatives: Versatile Precursors For Functional Molecular Materials, International Symposium on Molecular Materials (Molmat2008), 2008 年 7 月 9 日, Toulouse, France.
- ⑦ 宮崎 章、榎 敏明、四角酸骨格を有する TTF 誘導体の電導物性、分子科学討論会、2007 年 9 月 19 日、東北大学
- ⑧ A. Miyazaki, T. Enoki, Squaric-acid Substituted TTF Derivatives: Versatile Precursors for Functional Molecular Materials, 7th International symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors

and Ferromagnets, 2007 年 9 月 25,26,28 日, Peñíscola, Spain.

[図書] (計 1 件)

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

6. 研究組織

(1) 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