

3 回対称性ドナー分子を用いた電荷移動錯体の合成と物性評価

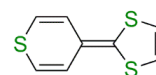
(京大院・理¹, 京大・環安保², 分子研³) ○中野 義明¹, 大江 佳毅^{1,2}, 石川 学¹,
矢持 秀起¹, 売市 幹大³

Synthesis and characterization of charge transfer complex based on C_3 -symmetric donor molecule

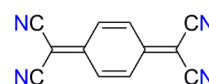
(Dept. of Chem., Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.¹, Agcy. for Health, Safe. Environ., Kyoto Univ.,²
Inst. Mol. Sci.³) ○Yoshiaki Nakano¹, Yoshiki Oe¹, Manabu Ishikawa^{1,2}, Hideki Yamochi¹, Mikio Uruichi³

【序】 対称性の高い分子は軌道が縮退しており、分子の価数によっては Hund 則により高スピン状態が形成される。また、軌道の縮退はフェルミ準位近傍の状態密度の増大やキャリアの局在化・非局在化を決めるモットの基準の緩和に寄与することが期待される。さらに対称性の高い分子は、分子の価数によっては縮退した電子状態をとるが、ヤーン・テラー効果により対称性が低下し、縮退の解けたより安定な状態をとろうとする。したがって、高対称性分子の特性を活用することにより、特異な物性発現が期待される。

本研究では、有機エレクトロニクス材料として利用されている benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene (BTT) [1]を中心骨格とし、3 か所のチオフェン環の α 位に 3 枚の羽根のように TPDT 分子 [2]を導入した C_3 対称性ドナー分子 **1** (Scheme 1) を新規に設計・合成した。分子 **1** の電荷移動錯体において、分子 **1** が+1 価、または+2 価で C_3 対称性が保たれたままであるならば、3 枚の TPDT 部位の電荷は均一である。しかしながら、ヤーン・テラー効果により分子の対称性が低下すれば、分子内で電荷が不均化し、分子内の電荷不均化が結晶全体の相転移を誘起するような系の実現が期待される。今回は、分子 **1** と TCNQ の電荷移動錯体を作製し、その物性評価を行った。

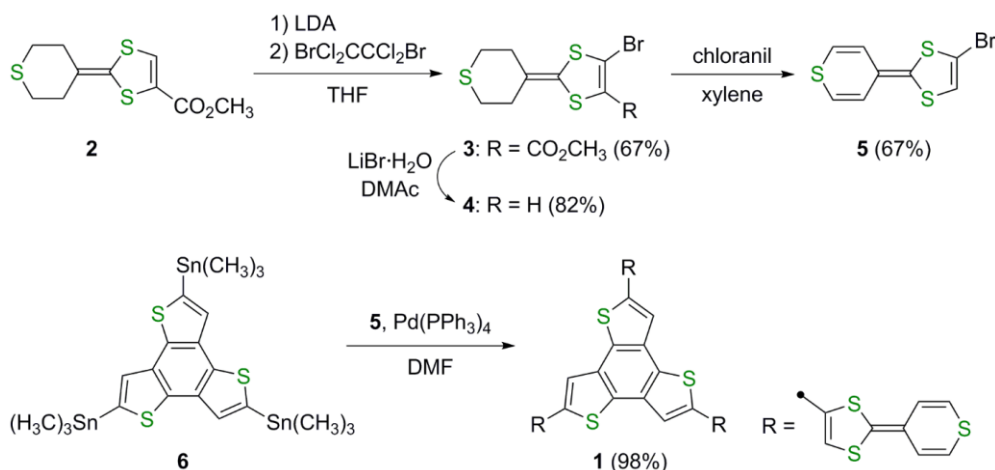


TPDT



TCNQ

【結果と考察】 分子 **1** は、Scheme 1 にしたがって合成した。2-(4-thiacyclohexylidene)-4,5-bis(methoxy



Scheme 1. 分子 **1** の合成経路

carbonyl)-1,3-dithiole [2]を脱メキシカルボニル化した分子 **2** を LDA でリチオ化した後、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラクロロエタンを反応させることにより、分子 **3** を得た。分子 **3** を臭化リチウムで脱メキシカルボニル化することにより、分子 **4** を得た。分子 **4** をクロラニルで脱水素化することにより分子 **5** を得た。次に、パラジウム触媒を用いた Stille カップリング反応により分子 **5** と **6** から目的の分子 **1** を得た。

分子 **1** と TCNQ との電荷移動錯体 (C1~C4) は、少量のアセトニトリルを加えながら、分子 **1**:TCNQ = 1:0.5 (C1)、1:1 (C2)、1:2 (C3)、1:3 (C4) の仕込み比でメノウ乳鉢を用いて混合磨砕することによって黒色粉末として得た。また、分子 **1**:TCNQ = 1:1.5 の仕込み比で、少量のアセトニトリルを加えながら混合磨砕した後、アセトニトリルで洗浄することにより黒色粉末を得た (Cw)。試料 Cw について元素分析を行ったところ、分子 **1**:TCNQ = 1:0.9 と見積もられた。

試料 C1~C4 のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。TCNQ の C=C、C≡N 伸縮モードは、TCNQ⁰ では 1450、2225 cm⁻¹ 付近に、TCNQ⁻ では、1390、2210 cm⁻¹ 付近に観測される [3]。したがって、励起波長が 488、532 nm の場合には TCNQ⁰ の C=C 伸縮、および TCNQ⁰、TCNQ⁻ の C≡N 伸縮が観測されており、785 nm の場合には TCNQ⁻ の C=C 伸縮のみが観測されていると考えられる。試料 C1 から C4 へと TCNQ の仕込み比が増えていくにつれ、785 nm で観測される TCNQ⁻ の C=C 伸縮モードの強度比にほとんど変化がない一方で、488、532 nm で観測される TCNQ⁰ の 1450、2225 cm⁻¹ 付近のバンドの強度が増大することは、分子 **1** に対して 1 当量以上加えられた TCNQ⁰ は還元されないことを示している。このことは、TCNQ との反応では、分子 **1** は +2 価まで酸化されず、+1 価近傍になっていることを意味する。また、試料 Cw の赤外スペクトルで TCNQ⁰ の C≡N 伸縮にバンドが消失することや試料 Cw の元素分析の結果を考えると、試料 Cw は、アセトニトリルによる洗浄により過剰量の TCNQ⁰ が取り除かれ、ほぼ (**1**⁺)(TCNQ⁻) とみなせる電荷移動錯体となっていると考えられる。

試料 Cw、C1、C4 の加圧成型試料について 2 端子法により電気伝導度の測定を行ったところ、室温抵抗率 (ρ_{RT})、活性化エネルギー (E_a) が、それぞれ、 $\rho_{RT} = 2.4, 6.2, 5.2 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 、 $E_a = 0.29, 0.29, 0.30 \text{ eV}$ の半導体であった。試料 Cw の磁化率を測定したところ、室温磁化率 $\chi_{300K} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ と大きな値が観測され、その温度依存性はキュリーの成分と定数項の和からなる局在系の磁性を示した。当日は、密度汎関数法による理論的解析も含めて議論する予定である。

[1] T. Kashiki *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 4061. [2] D. J. Sandman *et al.*, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 421. [3] a) M. Mahajan *et al.*, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 4440; b) M. S. Khatkale *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 1851.

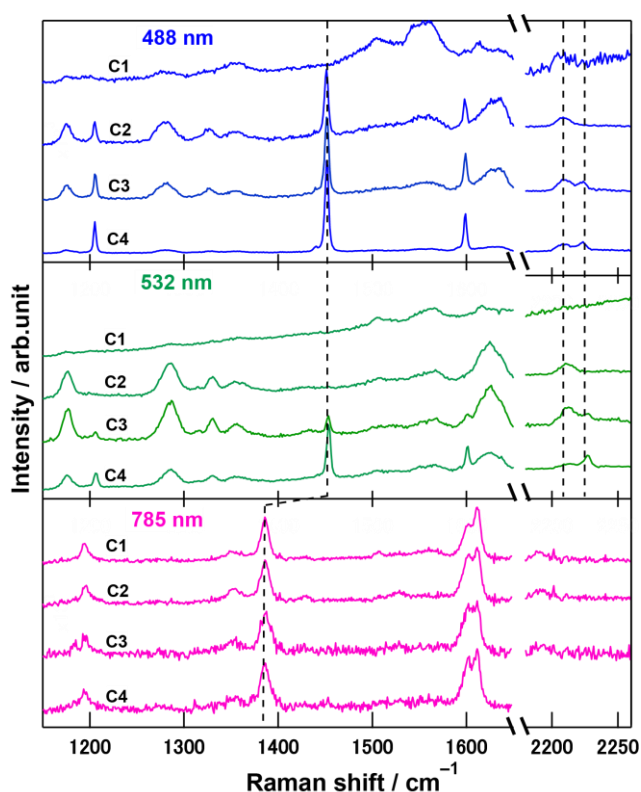


Figure 1. 試料 C1~C4 の 488、532、785 nm の励起光で測定したラマンスペクトル