

1P054

カテコール縮環型TTFを基盤とした水素結合型の新規電荷移動錯体の合成と構造、物性

(東大物性研¹、KEK物構研PF/CMRC²)

○土居諒平¹、上田 颯¹、熊井玲児²、村上洋一²、森 初果¹

Synthesis, structures, and physical properties of hydrogen-bonded novel charge transfer complexes based on catechol-fused TTF

(ISSP, The University of Tokyo¹, KEK PF/CMRC²)

○Ryohei Doi¹, Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

【序】近年我々は、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた種々の電子ドナー分子を用いた新規有機伝導体の開発研究を行っている [1-7]。これまでに、エチレンジチオ (EDT) 基を有する誘導体 H₂Cat-EDT-TTF を用いて、ドナー分子が水素結合によって連結されたユニット型純有機伝導体 [2]や、電荷移動塩 [1]を合成し、水素結合と π 電子の相関に由来する電子物性・現象を見いだしてきた。

これらの研究をさらに発展させるため、続いて我々は、H₂Cat-EDT-TTF と水素結合能を有する電子アクセプター分子との電荷移動錯体に着目した。これまでに、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F₄TCNQ) との 1:1 錯体 (H₂Cat-EDT-TTF)(F₄TCNQ) の合成に成功し、その構造・物性を調査した (図 1) [7]。この錯体は、+1 価の H₂Cat-EDT-TTF⁺ と -1 価の F₄TCNQ⁻ からなる完全電荷移動錯体であるにも関わらず、分離積層型のカラム構造を形成していた。ドナー・アクセプター間には図 1b に示すような水素結合 (O-H...N) が存在し、狙い通り電子移動と水素結合を共存させることができた。

これらの結果を基に、水素結合系電子アクセプターとの電荷移動錯体のさらなる探索を行ったところ、今回新たにアニル酸の一種であるクロラニル酸 (H₂ca) との錯体の合成に成功した (図 2)。アニル酸は、電子アクセプター分子として働くと同時に、プロトンドナー性・アクセプター性も有しており、電子およびプロトンの授受に伴って多様な酸化還元状態をとり興味深い。本発表では、得られた新規電荷移動錯体(H₂Cat-EDT-TTF)₄ca·2acetone の結晶構造および物性について報告する。

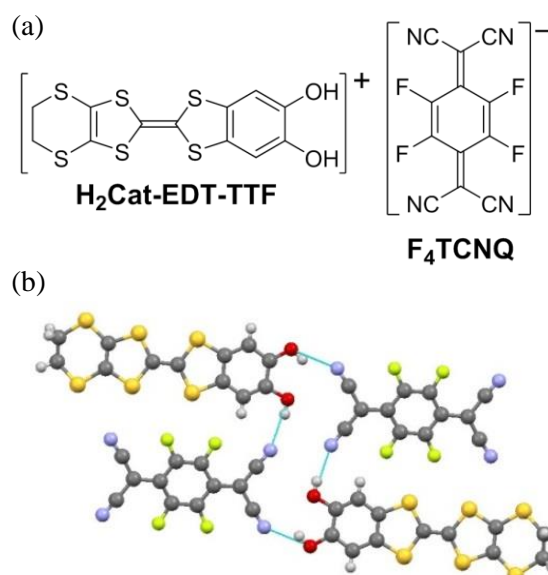


図 1. (H₂Cat-EDT-TTF)(F₄TCNQ)の
(a) 化学構造と (b) 水素結合様式

【結果と考察】新規電荷移動錯体は、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [1]とクロラニル酸 (H_2ca) をアセトン中で液液拡散させることで茶色板状結晶として得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ とジ脱プロトン化したクロラニル酸ジアニオン (ca^{2-})、そ

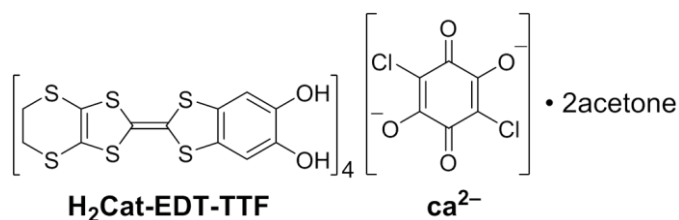


図 2. 今回合成した電荷移動錯体

して溶媒のアセトンを 4:1:2 の比で含んでおり、組成式は $(\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF})_4\text{ca}\cdot 2\text{acetone}$ であることが分かった。ドナー分子は 2 分子独立であり、これら 2 分子で +1 価となる。結合長の解析から、これらの分子は大きく電荷不均化しており、charge rich な分子 (青色) は +0.88 価、charge poor な分子 (赤色) は +0.12 価であることが分かった (図 3)。また、図 3a に示すように、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ 分子と ca^{2-} の間には複数の水素結合 ($\text{O-H}\cdots\text{O}$, 2.75 ~ 2.94 Å) (図 3a 点線) が存在し、特に charge rich なドナー分子と ca^{2-} がより強く連結されていた。従って、ドナー・アクセプター分子間において電子移動と水素結合が共存していることが明らかになった。伝導層内においては、図 3b に示したように、同一価数のドナー分子間で head-to-tail 型の二量体が形成され、 κ 型に積層していた。伝導度測定を行ったところ、室温抵抗率は $\rho_{\text{rt}} \sim 3.2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ と高く、半導体的挙動を示した。この結果は、伝導層内での電荷秩序化を反映しているものと考えられる。現在、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ を用いて、アニル酸の一種であるブロマニル酸との電荷移動錯体の合成に取り組んでおり、発表ではその構造と物性についても報告する予定である。

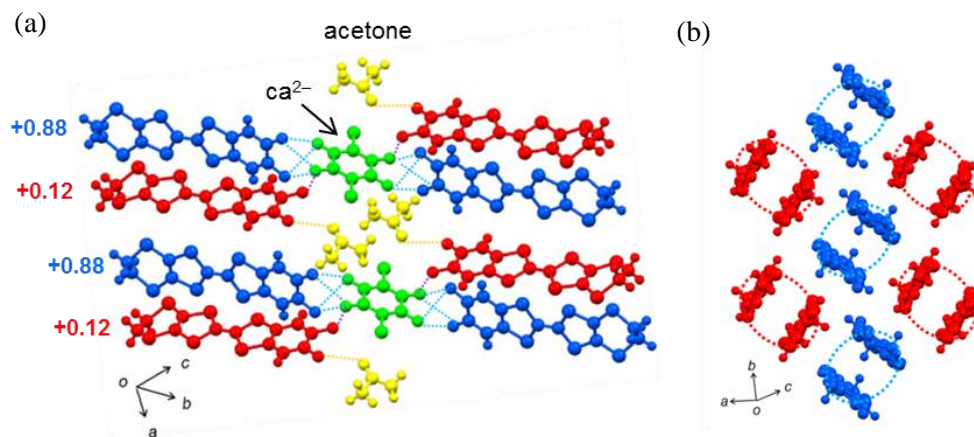


図 3. $(\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF})_4\text{ca}\cdot 2\text{acetone}$ の結晶構造
(a) 水素結合様式 (b) 積層構造

【参考文献】

[1] Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385. [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344. [3] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184. [4] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201. [5] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, 55, 15557-15560. [6] Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15020. [7] 土居ら, 日本化学会第 96 春季年会 (2016), 2PA-029