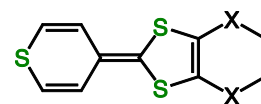


低対称性ドナー分子 TP-EDTT が与える電荷移動錯体の構造と物性

(京都大学大学院理学研究科¹, 京都大学低温物質科学研究センター², 分子科学研究所³,
京都大学物質-細胞統合システム拠点⁴)

○西 駿明^{1,2}, 中野 義明², 売市 幹大³, 薬師 久彌³, 白井 正伸⁴, 田中 耕一郎⁴, 矢持 秀起²

【序】 TP-EDTT は、分子末端に硫黄原子を持つ低対称ドナー分子である。我々は、その酸素類縁体 TP-EDOT の陽イオンラジカル塩において、末端の硫黄原子による分子長軸方向への有効な分子間相互作用が存在することを報告した[1]。TP-EDOT のエチレンジオキシン基をエチレンジチオ基に代えた TP-EDTT では、特に分子短軸方向の分子間接触の変調が期待されるため、これらの系における分子間相互作用を理解する上で興味深い。TP-EDTT はすでに大坪らによって合成され、有機アクセプター分子との錯体が研究されているが、錯体中における分子間相互作用の詳細については明らかになっていない[2]。そこで、我々は TP-EDTT と無機陰イオンとの錯体を作製し、それらの構造と物性を系統的に検討してきた。既に、(TP-EDTT)₃(PF₆)₂ 中には 3 分子の結晶学的に独立な TP-EDTT が存在し、結合長よりそれぞれ異なる電荷を帯びていると推定されること[3]や、強く 2 量化したドナー分子の積層カラムから成る (TP-EDTT)₂SbF₆ がダイマーモット絶縁体であること[4]を報告した。今回は、主に新しく作製に成功した (TP-EDTT)₂ReO₄ の構造と物性を報告する。



X = S: TP-EDTT

X = O: TP-EDOT

【実験】 TP-EDTT は文献記載の方法に従って合成した[2]。陽イオンラジカル塩は、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、およびエタノールとクロロベンゼンなどの混合溶液中で定電流電解法により作製した。代表的な作製条件を表 1 にまとめた。得られた錯体のラマン分光、X 線構造解析を行った。

表 1 陽イオンラジカル塩の作製条件と収量

	TP-EDTT (mg)	電解質 (mg)	溶媒 (mL)	電流 (μA)	期間 (日)	収量 (mg)
PF ₆ 塩	9.5	(BMI)PF ₆ , 102.6	1-PenOH, 18	0.5	11	2.1
SbF ₆ 塩	12.8	(BMI)SbF ₆ , 153.9	1-PrOH, 18	0.5	84	10.6
GaCl ₄ 塩	10.1	(TBA)GaCl ₄ , 100.5	EtOH, 17; PhCN, 1	0.5	61	7.0
ReO ₄ 塩	15.3	(TBA)ReO ₄ , 111.5	EtOH, 17; PhCN, 1	0.5	25	8.7

TBA = tetra-*n*-butylammonium, BMI = 1-butyl-3-methylimidazolium

【結果・考察】 対イオンとして PF₆、SbF₆、GaCl₄ を用いると、既報の通り、それぞれ濃黒紫色板状結晶、黒色板状結晶、黒色ブロック状結晶が得られた。組成 (TP-EDTT と対イオンの比) は、それぞれ 3 : 2、2 : 1、1 : 1 であった [3, 4]。対イオンとして ReO₄ を用いた場合、1 : 1 の組成を持つ濃黒緑色のブロック状結晶が得られることは既に報告した[3]が、今回は 2 : 1 の組成を持つ錯体を得た (単斜晶系, $P2_1/c$, $a = 28.436(7)$, $b = 7.199(2)$, $c = 12.645(3)$ Å, $\beta = 95.326(3)^\circ$, $V = 2577(1)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.1269$, $GooF = 1.004$)。この錯体中では 2 分子の TP-EDTT が結晶学的に独立であり、各々が別々に head-to-tail 型の積層カラムを形成していた (図 1a)。分子間の短い原子間接触について見てみると、ドナー分子長軸方向にチオピラン環の硫黄原子、エチレンジチオ基の硫黄原子および水素原子と陰イオン中のフッ素原子との間に接触があった (図 1b)。ドナー分子短軸方向では、エチレンジチオ基の硫黄原子と隣接分子のエチレンジチオ基および 1,3-ジチオール環の硫黄原子、ならびに、チオピラン環の水素原子との間で接触が見られた (図 1c)。さらに、ドナー分子積層方向にエチレンジチオ基の水素原子とチオピラン環の硫黄原子の間での接触が見られた (図 1d)。即ち、TP-EDTT 分子は、分子積層方向、分子短軸方向、分子長軸方向、全ての方向に分子間での短い原子接触を持つことが分かった。

(TP-EDTT)GaCl₄ と中性の TP-EDTT のラマンスペクトルを、(TP-EDTT)₂ReO₄ のそれと併せて、図 2 と表 2 にまとめた。実測スペクトルの帰属を行うため、量子化学計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) により振動解析を行った。C=C 伸縮振

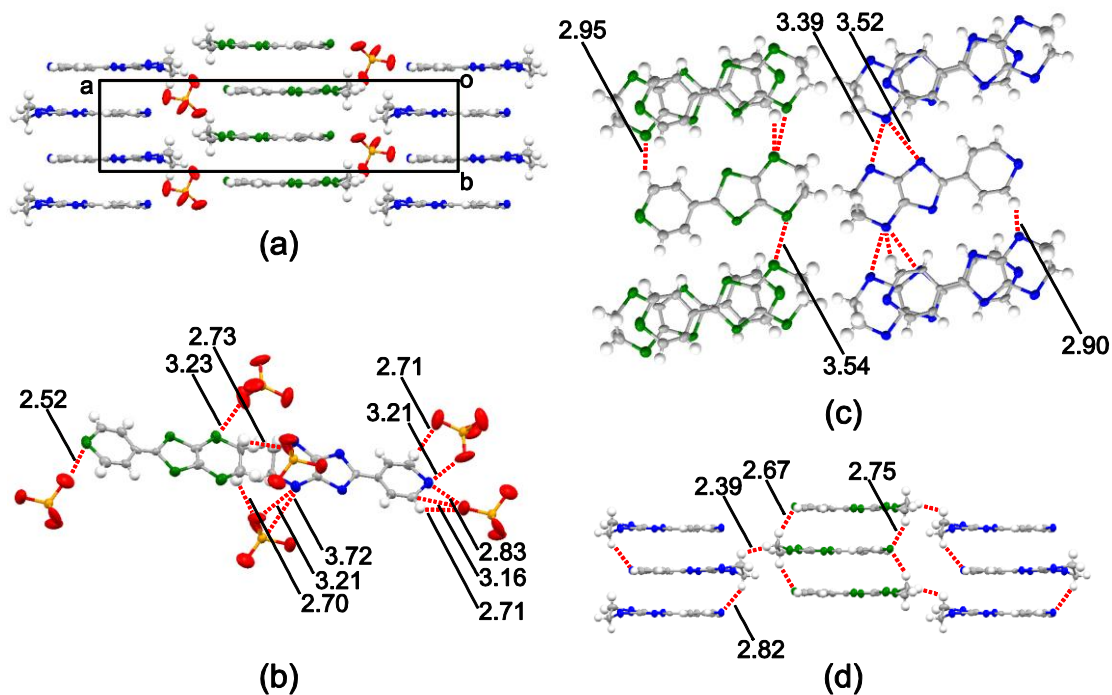


図1 (TP-EDTT)₂ReO₄の結晶構造の(a) c 軸投影図、および、(b)~(d) 分子間原子間距離(Å)。結晶学的に独立なドナー分子を硫黄原子の色を変えて示した。(c)、(d)では陰イオンを描いていない。

動モードである ν_7 、 ν_6 、 ν_5 はドナー分子の価数に応じて大きくシフトし、かつ、波数を読取るのに十分な強度を持つ事が分かった [4]。現在のところ原因は不明であるが、+1価のTP-EDTTのラマンスペクトルにおいて、往々にして ν_5 に対応するバンドが2重線となって観測された。また、振動解析からは、TP-EDTT分子の価数が0価から+1価へと変化する過程で、 ν_7 、 ν_6 モードの波数の大小関係が逆転すると予測された。実際、(TP-EDTT)₂ReO₄のラマンスペクトルではこれらのモードの波数が近く、確定的な帰属は行えなかった。また、このスペクトルは、(TP-EDTT)₂SbF₆のスペクトルと酷似しており、ReO₄錯体中でも全てのTP-EDTT分子は均一の価数(+0.5価)を有していると考えられる。

当日は、この塩の詳細に加え、他の陽イオンラジカル塩についても議論する予定である。

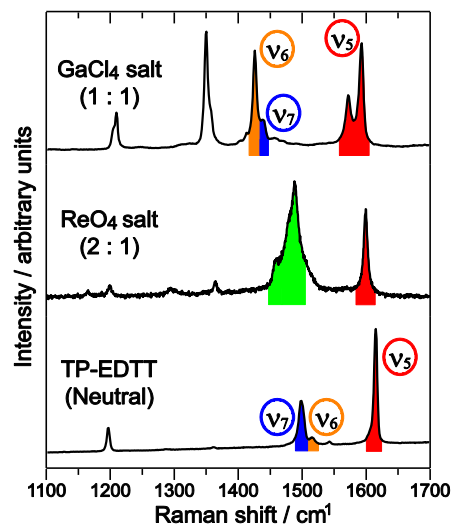


図2 TP-EDTT 陽ラジカル塩および中性TP-EDTTのラマンスペクトル

表2 各塩の X 線構造解析から決定された組成比とラマンシフト

対イオン	ドナー：陰イオン	外見	ラマンシフト / cm ⁻¹		
			ν_7	ν_6	ν_5
GaCl ₄	1 : 1	黒色ブロック状	1438	1426	1593, 1572
ReO ₄	1 : 1	濃黒緑色ブロック状	1433	1423	1593, 1576
SbF ₆	2 : 1	黒色板状	1488 (or 1461)	1461 (or 1488)	1599
ReO ₄	2 : 1	黒色ブロック状	1488 (or 1461)	1461 (or 1488)	1600
TP-EDTT	中性分子	赤橙色針状	1499	1515	1615

【参考文献】

[1] H. Yamochi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 16, 550 (2006)

[2] T. Otsubo *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1815 (1993)

[3] Y. Nakano *et al.*, *Synth. Met.*, 159, 2381 (2009)

[4] Y. Nakano *et al.*, *Physica B*, 405, S49 (2010)