

2C06

カテコール部位を縮環させた新規電子ドナー性配位子 Cat-TTF 誘導体

およびその電荷移動錯体の合成、構造と物性

(東大物性研¹、神戸大院理²) ◦加茂 博道¹、高橋 一志²、森 初果¹、木俣 基¹、田島 裕之¹

【序】典型的な芳香族の一つであるカテコールの中心、図 1 のようなカテコラートは、二つのフェノキシ基に由来したルイス塩基性と、*o*-ヒドロキノン骨格に由来した二電子ドナーとしての性質を併せ持っている。このようなカテコール骨格をもつ配位子を、例えば複数の原子価をとる遷移金属に配位させると、原子価互変異性を示すカテコール錯体¹を与える等、興味深い電子状態を示す構成単位となることが知られている。

本研究では、カテコール骨格を、酸化還元能をもち、積層して伝導性、磁性を与える TTF 骨格に縮環させた化合物、Cat-TTF を合成した。そして分子の酸化還元能および酸塩基性という自由度を、固体中でプロトン-電子相関性、*d*- π 系のような磁性-伝導性の協奏性など、特異な機能性へと展開させることを目標としている。

【実験】 Cat-TTF 誘導体については、既知化合物の 1,2-Bis(benzyloxy)-4,5-dibromobenzene² から 6 ステップを経て合成した。各化合物は NMR、質量分析、元素分析によって同定した。酸化還元電位についてはサイクリックボルタンメトリー法により、溶媒としてアセトニトリル、電解質として過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(1 M)、参照電極として飽和カロメル電極を用いて測定した。また、その電荷移動錯体は、Cat-TTF 誘導体を定電流電解することで得られた。

X 線単結晶構造解析は、分子科学研究所機器センター、および当グループの Rigaku Mercury CCD システムによって反射を収集し、Crystal Structure 3.8 を用いて解析を行った。この結果を用いて拡張ヒュッケル法で計算した分子軌道により、分子間の重なり積分を求め、強束縛近似でバンド構造を計算した。電荷移動錯体中の TTF 部分の電荷見積りは BEDT-TTF と同様の方法³で行った。電気抵抗率の温度依存性についてはカーボンペーストを電極とした四端子法により、Quatum Design 社の PPMS システムを用いて行った。

【実験結果】 合成した Cat-TTF 誘導体を図 2 に示す。これらの化合物について酸化還元電位測定を行ったところ、 $E_1 = 0.38-0.43$ V, $E_2 = 0.64-0.71$ V (vs. SCE) の可逆な酸化還元波が得られ、各 TTF 誘導体と同程度の電子ドナー性を持つことがわかった。このことは、密度汎関数法を用いた量子科学計算によって求められた HOMO の形状が、各 TTF 誘導体の HOMO の形状と近いことか

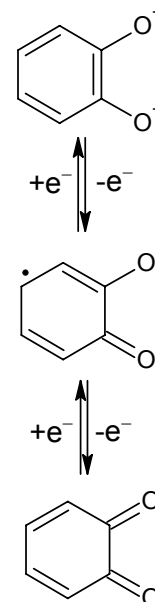


図 1 カテコラートの酸化還元

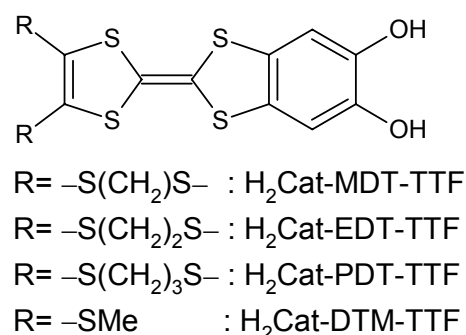


図 2 合成を行った Cat-TTF 誘導体

らも確認できた。しかし、系中に過剰のブレンステッド塩基を加えて酸化還元電位測定を行うと、可逆な酸化還元波は観測されなくなり、TTF としての性質を示さなくなることが分かった。これらのことから、プロトンの着脱によって、Cat-TTF 誘導体の電子状態は大きく変化することが明らかとなった。

次に、2,2'-ビピリジン存在下で $H_2Cat-EDT-TTF$ を電解酸化して得られた、 $H_{1.5}Cat-EDT-TTF$ (1) の 293 K での単結晶構造解析結果、およびその構造を用いて計算した重なり積分、バンド構造を以下に示す。

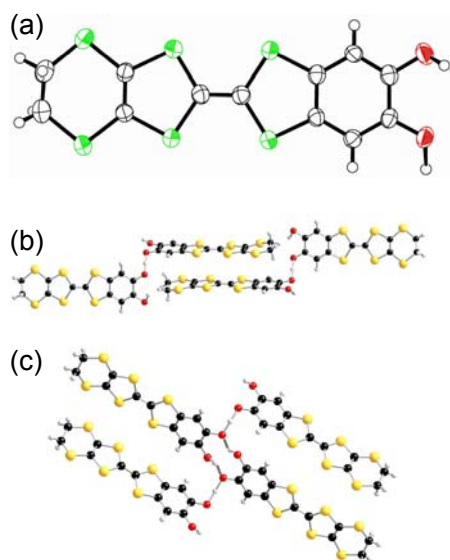


図 3 (a) (1) の ortep 図(右下の H が対称心上) (b) (1) の水素結合と π スタッキング (c) (1) の二次元層間の水素結合

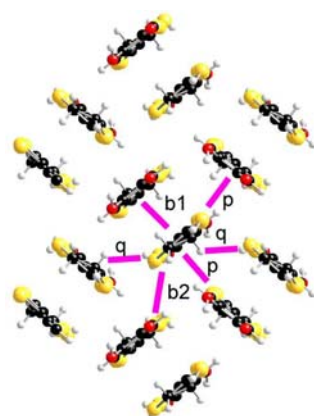


図 4 (1) の二次元層の分子配列。重なり積分 ($\times 10^{-3}$) $b_1 = 21.2$, $b_2 = 8.2$, $p = 3.8$, $q = -1.6$

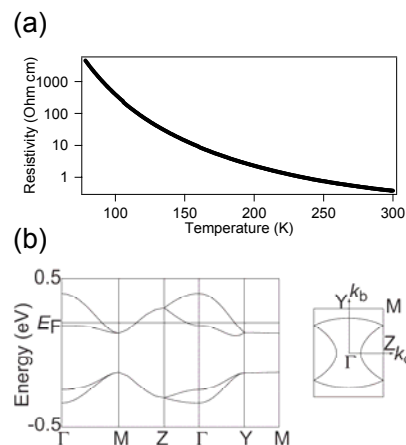


図 5 (a) (1) の電気抵抗率の温度依存性 (b) (1) のバンド構造とフェルミ面

ることと対応している。(1)は κ -型二次元層を形成しており、二次元層間の方向には二種類の水素結合が存在し、O-O 距離が 2.50 \AA で水素原子が O-O の中心に位置するものと、O-O 距離が 2.62 \AA で短い方の O-H 距離が 0.96 \AA のものがみられた。(図 4)二次元層内では、重なり積分から向かい合った $H_{1.5}Cat-EDT-TTF$ が強く二量化していることがわかった。(図 5)またバンド構造は二次元的な構造となっており、バンド幅は 0.77 eV と見積もられた。さらに、25 K でも同型構造であることを確認した。(1)について電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、室温での抵抗値は $0.4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、活性化エネルギーが 0.19 eV (高温)、 0.15 eV (低温)の半導体的挙動を示した。これまでの κ -型の構造をもつ ET 塩⁴と各バンドパラメータを比較すると、(1)は $W_D/\Delta E = 1.22$ となり、モット絶縁体であることが示唆された。

(図 3)単位格子中の独立な単位は

$H_{1.5}Cat-EDT-TTF$ 一分子のみであり、結晶構造から電荷を見積もったところ、TTF 部分の持つ電荷は約 $+0.5$ となり、プロトンの数から計算したカテコール部分のもつ電荷が -0.5 となる

【文献】

- [1] Pierpont, C. G., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 99, 216.
- [2] Mougang Hu et al., *J. Med. Chem.*, **2009**, 41, 1789.
- [3] P. Guionneau et al., *Synth. Met.*, **1997**, 86, 1973.
- [4] T. Komatsu et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, 65, 1340.