

エチレンジオキシ基を有するカテコール縮環型 TTF 誘導体を用いた新規有機伝導体の構造と物性

(東大物性研) ○吉田順哉、上田 颯、加茂博道、森 初果

Structure and Physical Properties of Novel Organic Conductors Based on Catechol-fused TTF Derivative Having an Ethylenedioxy Group

(The University of Tokyo) ○Junya Yoshida, Akira Ueda, Hiromichi Kamo, Hatsumi Mori

【序】プロトンが電荷やスピと相関して協同的に発現する物性・機能性は、固体物性科学分野を中心として近年注目を集めており、基礎的観点から応用に至るまで幅広く研究されている。我々は特に分子性物質に着目し、プロトンと電子が相関した新奇物性を旨した物質開発をおこなっている [1-5]。分子性物質ではその構成成分である有機分子を化学修飾することにより、分子間相互作用や電子構造の設計・制御が可能であるという利点があり、固体物性における新奇物性や多重機能性の発現が大いに期待される。

最近、我々は図 1 に示すような TTF (テトラチアフルバレン) 骨格にカテコールが直接縮環した電子ドナー分子である $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ を用い、図 2 の様な水素結合により連結された単一分子ユニットのみから構成されるプロトン-電子系有機伝導体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の合成に成功した [2]。興味深いことに、カテコール部位の脱プロトン化により水素結合部は-1 価であり、電荷補償の関係からそれぞれの TTF 部位は+0.5 価の部分酸化状態となっている。伝導度測定の結果、室温伝導度は単一ユニット伝導体としては高く $\sigma_{\text{r.t.}} = 3.5 \text{ S/cm}$ を示した [2]。さらに水素体と重水素体 $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ では異なる基底状態を有することが分かり [4, 5]、水素結合プロトンと伝導電子系に相関関係があることが強く示唆されている。

以上の結果をもとに、我々は **Cat-TTF** 型電子ドナー分子が新奇プロトン-電子相関系の有機伝導体の構成成分として有望であり、種々の化学修飾を施した **Cat-TTF** 誘導体を用いることで多様な分子配列、電子構造を有するプロトン-電子相関系の有機伝導体の開発が可能であると考えた。そこで本研究では、エチレンジチオ基 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$) を固体中で特異な水素結合を形成するエチレンジオキシ基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) に置換した $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ (図 1, $\text{X} = \text{O}$) を用いた新規有機伝導体を作製し、その構造や物性に対するエチレンジオキシ基導入効果について調査した。

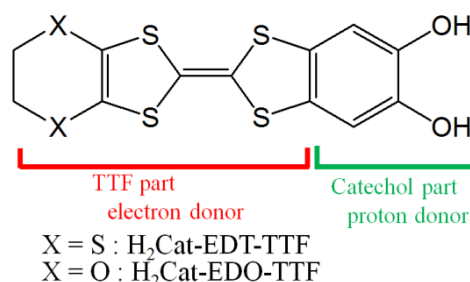


図 1 $\text{H}_2\text{Cat-TTF}$ 分子

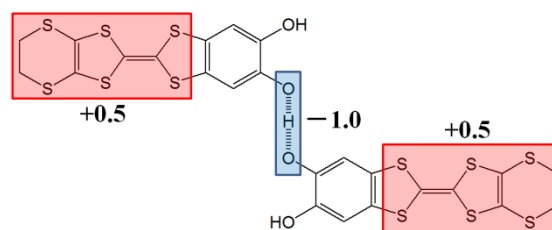


図 2 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ における水素結合ユニット

【実験】文献 [1] をもとに合成した $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ をクロロベンゼンと少量のエタノールに溶解させ、 Bu_4NCl または Bu_4NBF_4 の存在下で電解酸化することによって新規有機伝体である $(\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{Cl}$ と $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ を得た。単結晶 X 線構造解析および BF_4 塩については伝導度測定を行った。

【結果と考察】X 線構造解析の結果から、Cl 塩は +0.5 価のドナー 2 分子に対してアニオン 1 分子が存在する 2:1 塩であることが分かった。この塩では、図 2 の様なユニット構造はなく、ドナー分子間にはエチレンジオキシ基を有する錯体に特徴的な $[\text{C-H}\cdots\text{O}]$ の相互作用が、またカテコール部位とアニオン間には $[\text{O-H}\cdots\text{Cl}]$ 水素結合が見られた。ドナー分子は等間隔で π 積層しており、 α'' 型のドナー配列をしていることが分かった (図 3)。

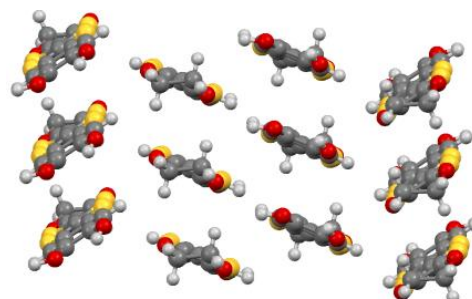


図 3 α'' - $(\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{Cl}$ のドナー配列

一方、 BF_4 塩は図 4 のように結晶学的に等価な Cat-EDO-TTF 部位が水素結合によって繋がれたユニット構造を有していた。水素結合部の $\text{O}\cdots\text{O}$ 間距離は約 2.46 Å と短く、またカテコール部位の結合長から判断して、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ と同様のプロトンが脱離した $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$ 型の強い水素結合が形成されていると考えられる。その一方で $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ がカウンターイオンを含まないのに対して、今回得られた結晶は BF_4^- アニオン 1 分子を含んでいる。従って、電荷補償の関係性から図 4 のようにそれぞれのドナー分子がさらに酸化された +1.0 価であると考えられる。このことは TTF の骨格の中心 $\text{C}=\text{C}$ 結合長からも示唆されている。さらに、ドナー分子は +1.0 価の TTF 誘導体では大変珍しく 1 次元に π 積層した構造をとっていることが分かった。伝導度測定の結果、室温から半導体的な挙動を示し、210 K 付近で 1 次的なヒステリシスを有する相転移が観測された。講演では、この相転移の原因を明らかにするため、低温での X 線構造解析および磁化率測定の検討結果もあわせて報告する予定である。

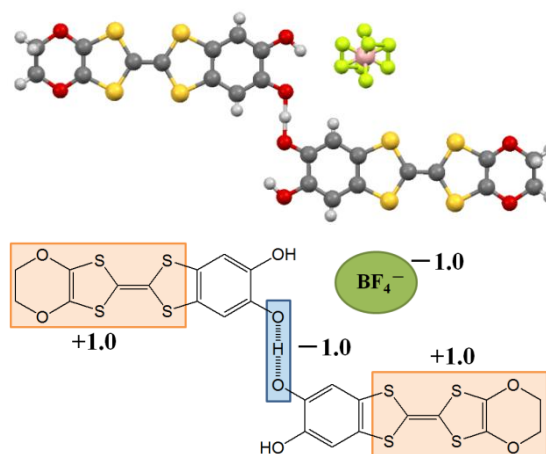


図 4 $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ のユニット構造

【参考文献】

- [1] Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron. Lett.* **2012**, 53, 4385.
- [2] Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, 4: 1344.
- [3] Lee, S. C.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8673.
- [4] 磯野ら 日本物理学会 28aDF5 (2013).
- [5] 上田ら 第 7 回分子科学討論会 1B17 (2013)