

## 2D14

### カテコール縮環型 TTF を基盤とした有機伝導体： TTF 骨格の化学修飾による水素結合相互作用と物性の変調 (東大物性研<sup>1</sup>、KEK 物構研 PF/CMRC<sup>2</sup>)

○吉田順哉<sup>1</sup>、上田 颯<sup>1</sup>、熊井玲児<sup>2</sup>、村上洋一<sup>2</sup>、森 初果<sup>1</sup>

### Catechol-fused TTF-based organic conductors: modulation of hydrogen-bonding interactions and physical properties by chemical modification of TTF skeleton (ISSP, The University of Tokyo<sup>1</sup>, KEK<sup>2</sup>)

○Junya Yoshida<sup>1</sup>, Akira Ueda<sup>1</sup>, Reiji Kumai<sup>2</sup>, Youichi Murakami<sup>2</sup>, Hatsumi Mori<sup>1</sup>

【序論】近年、電子物性と水素結合相互作用が関連した分子性物質の合成とその物性開拓に注目が集まっている。これまでに我々は、2つの水酸基を持つカテコール部位が TTF (tetrathiafulvalene) に直接縮環した電子ドナー分子 Cat-EDT(ethylenedithio)-TTF を基盤として、

図1に示すような水素結合ユニット型有機伝導体の合成に成功した[1]。通常の TTF 伝導体は、TTF の酸化に対してアニオン分子が電荷を補償しているが、この水素結合ユニット型伝導体では、それぞれの TTF 部位の+0.5 価の電荷をカテコール部位の脱プロトン化により形成されたアニオン性[O...H...O]型水素結合が電荷補償している。そのため、単一の水素結合ユニットから構成される伝導体である。

一方で、Cat-EDO(ethylenedioxy)-TTF を基盤とした場合には、TTF 部分がより酸化された+1.0 価状態となり、BF<sub>4</sub> アニオンを含むカチオン性水素結合ユニットを形成した[2]。この2つの水素結合ユニットが作る二面角は大きく異なっており、EDT 体が~84°であるのに対して、EDO 体は構造相転移により水素結合部が屈曲するため180°(高温相)から~147°(低温相)に変化する。このように、水素結合ユニット型伝導体ではドナー分子の電荷状態だけでなく水素結合相互作用も構造や物性に重要な役割を果たしている。

以上の知見を基に、新規の電子状態や構造を有する水素結合ユニット型伝導体の探索を目指し、多彩な水素結合相互作用を持つドナー分子として、カテコール部位をTTF両端に縮環したBis(Cat)-TTF分子を設計した(図2)。前回まで

Bis(Cat)-TTFを基盤とした電荷移動塩において、多様な水素結合サイトを反映した二次元水素結合ネットワークを形成することを明らかにしてきた[2]。本研究では、部分的な水素結合ユニットの形成が見られる、Bis(Cat)-TTF分子のみから構成された伝導体の合成に成功し、その構造と物性を調査したので報告する。

【実験】アセトン溶媒中にドナー分子 Bis(Cat)-TTF と支持電解質 TBA・PF<sub>6</sub>、塩基として 2.0 eq. の 2,2'-bipyridine を溶解させ、電気分解することによって黒色板状の結晶を得た。物性測定としては、電気伝導度測定、磁化率測定を行い、また、X 線構造解析は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-8A で行った。

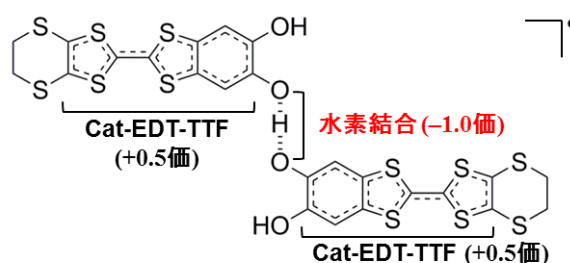


図1 水素結合ユニットκ-H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>

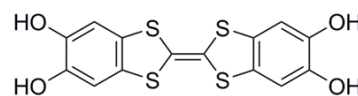


図2 TTF両端にカテコール縮環した Bis(Cat)-TTF分子

【結果と考察】X線構造解析を200 Kで行った結果、結晶中にアニオン分子は含まれておらず、Bis(Cat)-TTF分子のみから構成された $\theta$ 型の分子配列構造を有していた。カテコール両端は水素結合を形成しており、水素結合部分の違いによって、結晶学的に独立な2分子のBis(Cat)-TTF (図3(a), 緑:I, オレンジ:II)が存在していた。結晶中の水素結合様式は主に3種類存在しており、結晶学的に等価な分子同士から作られるA, Bサイトと異なる分子同士から作られるCサイトが存在する。Aサイトでは短いO...O間距離(2.533(2) Å)があり、差フーリエマップにおいて水素結合中心に電子密度が存在していることから脱プロトン化による[O...H...O]型の水素結合を形成していることが分かった。また、Cサイトでは、2.747(3), 2.783(3) Åの一般的な[O-H...O]型の水素結合が形成されていた。一方で、Bサイトでは多方向に水素結合を形成し、全てO...O間距離は2.7~2.8 Åであるが、カテコール部位のC-O距離が多少短い(1.332(3) Å, 1.316(3) Å)、部分的に脱プロトン化している可能性が示唆された。しかし、水素結合以外では二つの分子が結晶学的に近い状態であることから、IとIIがディスオーダーした1分子独立構造である可能性もあり、現在検討中である。

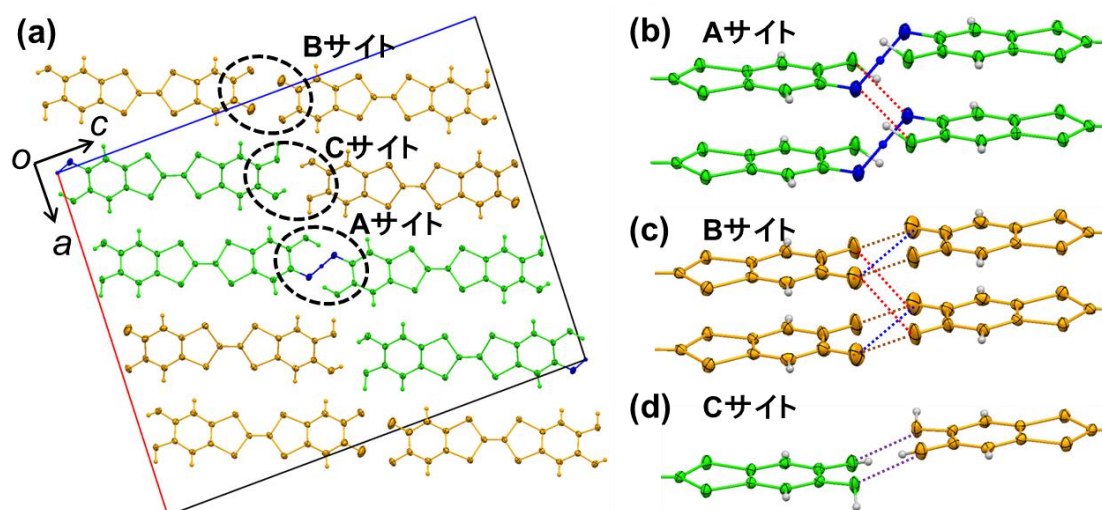


図3 (a) Bis(Cat)-TTF伝導体の結晶構造、水素結合様式(b) Aサイト (c) Bサイト (d) Cサイト

結晶中にアニオンを含まないことから、カテコール部分の脱プロトン化に対してTTF部分が酸化されることによって電荷補償していることが示唆される。そこで、伝導度測定を行ったところ、半導体的挙動を示し、比較的低い室温抵抗率 $\rho_{rt} \sim 1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。また、磁化率測定の結果、低次元磁性体に見られるような磁化率の極大が36 Kで見られ、1次元の反強磁性モデルを用いて $J/k_B = 50 \text{ K}$ としてフィッティングを行うことができた。磁化率の大きさから、1分子の酸化数は+0.25 ~ +0.3 価であることが示唆された。これはA, B分子の結合長から酸化状態を見積った結果 (I = +0.29(4), II = +0.28(4)) と一致している。

今回、Bis(Cat)-TTF分子の脱プロトン化によって、新規の電子状態と骨格を有した水素結合ユニット型伝導体の合成に成功した。また、結晶中には多彩な水素結合相互作用が存在し、部分的な脱プロトン化を起こしている可能性が示唆された。

#### 【参考文献】

- [1] T. Isono, *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344. [2] J. Yoshida, *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557. [3] 吉田ら 第95春季年会 2H1-28 (2015)