

## 2P034

### 新規カテコール縮環 TTF 誘導体およびこれらを基盤とした

#### 有機伝導体の合成と構造、物性

(東大物性研) ○寺師 拓也, 上田 顕, 森 初果

#### Syntheses, structures, and properties of novel catechol-fused TTF derivatives and organic conductors based on them

(ISSP, The Univ. of Tokyo) ○Takuya Terashi, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】近年我々は、固体中での電子物性と水素結合相互作用の相関現象に注目し、テトラチアフルバレン(TTF)にカテコールが縮環した水素結合性電子ドナー分子 Cat-TTF 誘導体を設計・合成し、これを用いた有機伝導体の開発研究を行っている[1-4]。中でも、エチレンジチオ基(-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-)を有する H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF やエチレンジオキシ基(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)を有する H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF は、図 1 に示したように、酸化された 2 つの Cat-TTF 分子が [O⋯H⋯O]<sup>-1</sup> 型の強い水素結合によって連結された特異なユニット構造を形成し、前者はユニットのみからなる純有機伝導体 κ-H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> [2] を、後者はカウンターアニオンを含む β'-[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> [3] を与えた。さ

らにκ-H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の水素結合部を重水素置換したκ-D<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> においては、低温下 ( $T < 185$  K) で [O⋯D⋯O]<sup>-1</sup> 水素結合部の重水素が片方の酸素原子側に偏り、これに伴いユニット内の TTF 骨格間で電荷が不均化する動的な水素結合—電子相関現象が観測されている[4]。

そこで、このように水素結合とπ電子が興味深い相関関係を持つ Cat-TTF 誘導体において、置換基によるπ電子系の変化が電子物性や集合体構造にどのような影響を及ぼすかを調査するために、今回新規ドナー分子である無置換体 H<sub>2</sub>Cat-TTF およびベンゼン環が縮環した H<sub>2</sub>Cat-Benzo-TTF を設計・合成(図 2)し、これらを用いた伝導体の作製に取り組んだ。

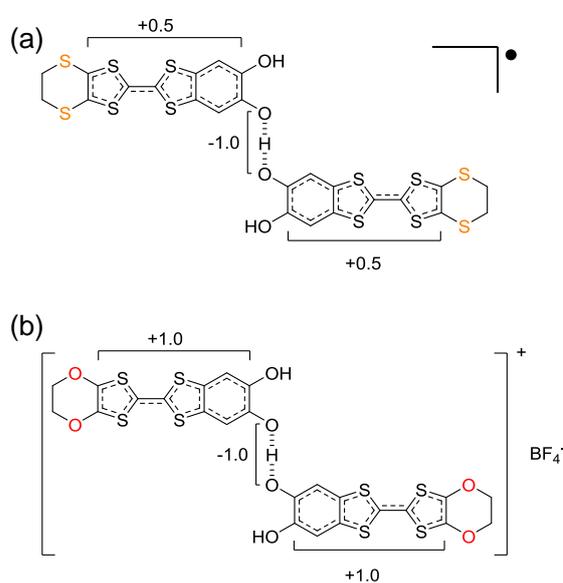


図 1. 水素結合ユニットと電荷状態

(a) H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>

(b) [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>

【結果と考察】図2に示す2種の新規 Cat-TTF 誘導体は、文献[1]を参考にして対応するケトン体を用いて同様のルートで合成した。第一酸化電位( $E_{1/2}^1$ )は無置換体、ベンゾ体のそれぞれで 0.35 V、0.51 V(vs. SCE)となり、エチレンジチオ体である H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF ( $E_{1/2}^1 = 0.40$  V(vs. SCE)[1])と比較すると、無置換体はドナー性が向上、ベンゾ体は低下していることが示唆された。第一、第二酸化電位の差( $\Delta E = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ )は無置換体、ベンゾ体、エチレンジチオ体でそれぞれ 0.35 V、0.28 V、0.25 V であることから、無置換体にすることでπ共役系が縮小し、オンサイトクーロン反発は増加すると考えられる。またベンゾ体については自然濃縮法により、水分子を含んだドナー分子の橙色板状単結晶が得られ、X線構造解析の結果、図3に示すような結晶構造を有することが明らかとなった。すなわち、図3(a)に示すようにドナー分子は *ac* 面において水分子を介した水素結合(水色)により連結され、また図3(b)に示すヘリングボーン型に積層していた。これはエチレンジチオ体 H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF が、水分子を含まずドナー分子がπダイマーを形成したκ型の結晶構造を有する[1]ことと対照的である。この違いはベンゾ縮環により分子の平面性が向上し、立体障害が H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF に比べ減少したことが影響すると考えられ、伝導体結晶においても集合体構造の変化が期待できる。現在、これらの新規 Cat-TTF 誘導体を用いて電解酸化法により有機伝導体結晶の作製を行っており、発表ではその結晶構造および電子物性についても報告する予定である。

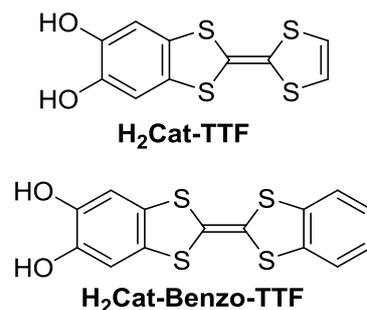


図2. 今回合成した新規 Cat-TTF 誘導体

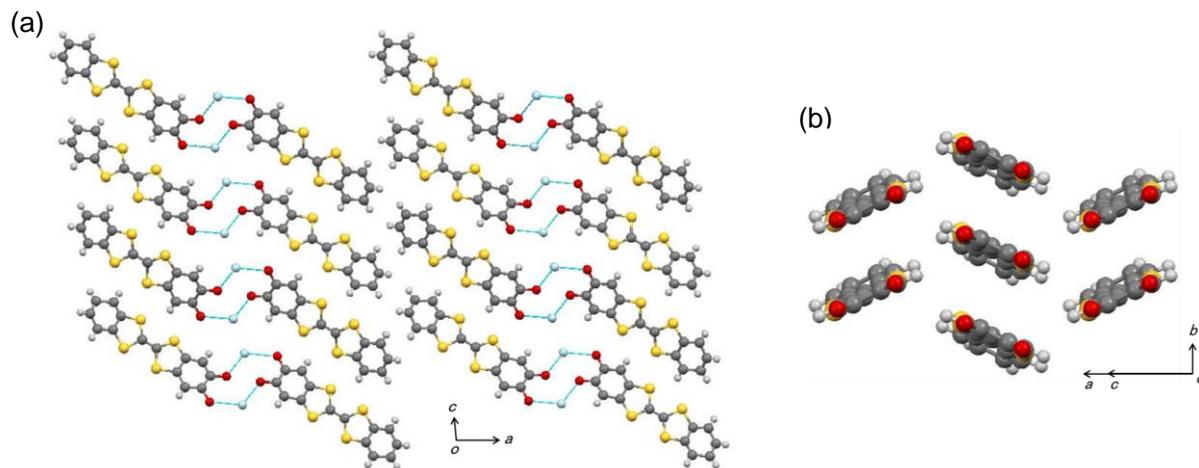


図3. H<sub>2</sub>Cat-Benzo-TTF·H<sub>2</sub>O の結晶構造

(a) *b* 軸方向から見た水素結合様式 (b) ヘリングボーン構造

#### 【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] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557.
- [4] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184.