

カテコール縮環TTFとジヒドロキシベンゾキノンからなる 新規水素結合型電荷移動錯体の合成と構造、物性

¹東大物性研, ² KEK物構研PF/CMRC

○土居諒平¹, 上田 顕¹, 熊井玲児², 村上洋一², 森 初果¹

Synthesis, structures, and physical properties of a novel hydrogen-bonded charge transfer complex composed of catechol-fused TTF and dihydroxybenzoquinone

○Ryohei Doi¹, Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

¹The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

² KEK PF/CMRC, Japan

[Abstract] Our attention has focused on the development of novel charge-transfer (CT) complexes of tetrathiafulvalene (TTF) derivatives fused with a catechol skeleton having hydrogen-bonding (H-bonding) ability, to explore cooperative phenomena of H-bonding and CT interactions. Recently, we have succeeded in the synthesis of the CT complexes with chloranilic or bromanilic acid having proton-donating/accepting abilities as well as electron accepting ability, in which H-bonds between the donor and acceptor molecules played an important role in the crystal and electronic structures. In this study, a novel CT complex with an anilic acid derivative, hydroxybenzoquinone (Hdhbq⁻), was successfully obtained. This anion forms one-dimensional [O···H···O]⁻¹ H-bonded chains, in addition to O-H···O H-bonds with the donor molecules. Electrical resistivity measurements indicate that this complex is a semiconductor ($\rho_{\text{rt}} \sim 29 \Omega \text{ cm}$, $E_a \sim 0.04 \text{ eV}$) without any phase transition down to 60 K.

【序】我々は、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた電子ドナー分子 H₂Cat-EDT-TTF (Fig. 1, top)を用いて、水素結合と π 電子の相関物性・現象について調査している [1-7]。最近、プロトンドナー・アクセプター性を有する電子アクセプター分子であるクロラニル酸 (X = Cl) あるいはブromanil酸 (X = Br) (Fig. 1, bottom) と H₂Cat-EDT-TTF からなる電荷移動錯体

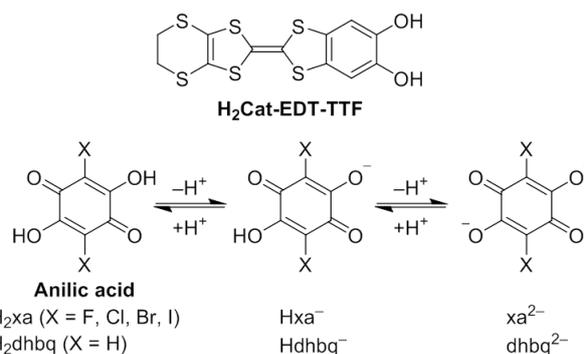


Fig. 1. Chemical structures of H₂Cat-EDT-TTF (top) and anilic acid derivatives (bottom).

κ -(H₂Cat-EDT-TTF)₄xa·2acetone (X = Cl, Br) の合成に成功した [6, 7]。電子ドナー分子とアクセプター分子 xa²⁻ (X = Cl, Br) との間には複数の水素結合が形成されており、これらが電子状態・結晶構造を決定づける役割を果たしていることを明らかにした。

今回、H₂Cat-EDT-TTF とアニル酸からなる水素結合型電荷移動錯体のさらなる探索として、X = I, F, H である類縁体 (Fig. 1) との錯体化を試みた。X = I のヨードニル酸との錯体化において、予想外に X = H のジヒドロキシベンゾキノンとの新規電荷移動錯体が得られた。この錯体中には、興味深いことに、電子ドナーアクセプター分子間に加え、アクセプター分子間にも水素結合が存在し、一次元鎖構造を形成しているこ

とが分かった。本発表では、得られた新規電荷移動錯体 $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{(Hdhubq)}\cdot 2\text{MeOH}$ の合成と結晶構造、物性について報告する。

【実験方法】 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [1] とヨードニル酸 (H_2ia) をアセトン-クロロベンゼン溶液中で液液拡散させ、そこにメタノールを加え自然濃縮したところ、茶色板状晶が得られた。この単結晶を用いて、X線構造解析および電気抵抗率測定を行った。

【結果・考察】 放射光を用いた X 線構造解析の結果、この結晶はヨードニル酸ではなくヨウ素が脱離したジヒドロキシベンゾキノンを含んでいることが分かった。2 個のヒドロキシ基のうち 1 個は脱プロトン化しており、アニオン種 Hdhubq^- となっていた (Fig. 1, bottom)。結晶中には、溶媒の MeOH も含まれており、組成式は $\text{(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{(Hdhubq)}\cdot 2\text{MeOH}$ であることが分かった。ドナー分子は 1 分子独立であり、結合長の解析から価数は +0.5、すなわち 2:1 型の電荷移動錯体であることが明らかとなった。興味深いことに、 Hdhubq^- のヒドロキシ基と、隣り合う Hdhubq^- の脱プロトン化した酸素原子間に水素結合 ($[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$; Fig. 2a, オレンジ色点線) が存在し、 Hdhubq^- の一次元鎖構造が形成されていた (Fig. 2a, 緑色)。水素結合距離は非常に短く ($d_{\text{oo}} = 2.457(5) \text{ \AA}$)、プロトンは 2 つの酸素原子の中心に観測された。さらにドナー分子のヒドロキシ基と Hdhubq^- のカルボニル基の間にも水素結合 ($\text{O-H}\cdots\text{O}$, $d_{\text{oo}} \sim 2.77 \text{ \AA}$, Fig. 2a, 青色点線) が形成されていた。ドナー分子のもう一方のヒドロキシ基は MeOH と水素結合し、さらに MeOH は Hdhubq^- と水素結合していた (Fig. 2a, 紫色点線)。Fig. 2b に示すように、ドナー分子間には $\pi-\pi$ ならびに $\text{S}\cdots\text{S}$ 相互作用が存在し、 b 軸方向にダイマー化 (青色点線) しながら二次元的に配列していた (β 型配列)。この伝導層内の π 電子と Hdhubq^- の一次元鎖内における水素結合ダイナミクスの相関に興味を持たれるが、電気抵抗率は室温から 60 K の範囲において半導体的な単調増加を示し (室温抵抗率 $\rho_{\text{rt}} \sim 29 \text{ \Omega cm}$ 、活性化エネルギー 0.04 eV)、相転移等の異常は見られなかった。さらなる低温下における相転移の有無 (水素結合ならびに π 電子構造の変化) について現在検討している。

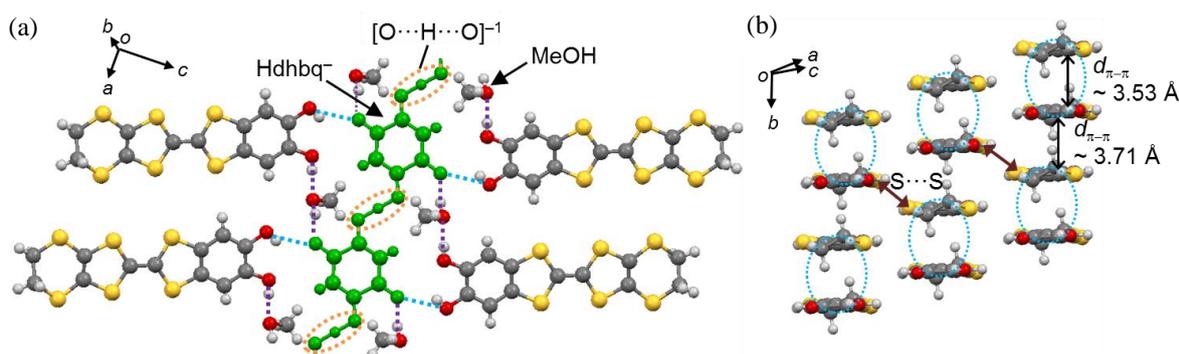


Fig. 2. Crystal structures of $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{(Hdhubq)}\cdot 2\text{MeOH}$: (a) hydrogen-bond (H-bond) interactions, including one-dimensional H-bonded chain structure of Hdhubq^- (green) and (b) β -type molecular arrangement composed of dimeric pairs (dashed blue circles).

【参考文献】

- [1] H. Kamo, A. Ueda, H. Mori, et al. *Tetrahedron Lett.* **53**, 4385 (2012) [2] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al. *Nat. Commun.* **4**, 1344 (2013) [3] A. Ueda, H. Mori, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014) [4] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014) [5] A. Ueda, H. Mori, et al. *Chem. Eur. J.* **21**, 15020 (2015) [6] 土居ら, 第10回分子科学討論会, 1P054 (2016) [7] 土居ら, 日本化学会第97春季年会, 1B2-26 (2017)