

ベンゾキノロン骨格を有するトリプチセン誘導体のラジカルアニオン塩の結晶構造および物性

¹名大院理, ²韓国カトリック大学, ³ソウル大学, ⁴奈良女子大理
○珠玖良昭¹, HYUN Chang Seok², RYU Young Jun², AN Byeong-Kwan², PARK Soo Young³,
土射津昌久⁴, 阿波賀邦夫¹

Crystal structure and physical properties of anion radical salt of triptycene derivative with benzoquinone moieties

○Yoshiaki Shuku¹, Chang Seok Hyun², Young Jun Ryu², Byeong-Kwan An²,
Soo Young Park³, Masahisa Tsuchiizu⁴, Kunio Awaga¹

¹ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

² Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Korea

³ Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Korea

⁴ Department of Physics, Nara Women's University, Japan

【Abstract】 The unpaired electrons of organic radical species are attracted much attention in the field of solid state physics because of their unique magnetic, conductive and optical properties. Organic π planar radical species, in general, form dimers or 1D π stack columns due to their strong exchange interactions. To create multi-dimensional crystal structures of organic radicals, we focused on triangle molecule NDI- Δ [1] and propeller molecule Triptycenenitroquinone (TT, Fig. 1) [2]. The molecular structure of NDI- Δ and TT consist of three naphthalene diimide moieties and three *p*-benzoquinone moieties, respectively. The π planes of these molecules face toward three directions that can realize multidimensional π - π interactions between molecules. In previous work, we have successfully obtained a highly isotropic 3D crystal structure of NDI- Δ radical anion, namely K_4 structure with $I4_132$ symmetry [3]. In our present work, crystals of radical anion salts of TT were prepared by means of chemical and electrochemical reduction. Crystal structure analysis revealed that TT anion radicals form 2D honeycomb structure by strong π - π interactions (Fig. 3). Crystal structures and physical properties of the TT triradical trianion salts will be discussed.

【序】有機開殻分子は、その不対電子をスピン源およびキャリアとした磁性や伝導性、また特異な光学特性を有することで注目を集めている。一般的な平面有機開殻分子の結晶構造は分子間の強い交換相互作用により、二量体や一次元鎖を形成することが多く、平面有機開殻分子の π - π 相互作用により多次元的な結晶構造を構築することは困難である。我々は、多次元的な分子間相互作用を有した結晶構造構築のためのビルディングブロックとして、分子の π 平面が三方向に向いた三角形分子 NDI- Δ [1]およびプロペラ状分子 TT (Fig. 1) [2]に着目した。NDI- Δ および TT は、それぞれ電子受容性分子であるナフタレンジイミド (NDI) 骨格および *p*-ベンゾキノロン (*p*-BQ) 骨格がリンカーにより三つ連結した分子であり、還元によりラジカル種を生成することが期待される。我々は、現在までに NDI- Δ の還元種を用い K_4 構造という三次元的かつ等方的な結晶構造を構築することに成功している[3]。この K_4 構造では分子間の π - π 相互作用が立体反発により約 70.5° ねじれることで三次元的な構造が達成されているが、本研究では分子間の相互作用に立体反発のない TT を用いることで、有機開殻分子による二次元ハニカム構造の構築を目指し、TT のラジカルアニオン塩の結晶化を行った。

【実験・結果】 TT の電子アクセプター性を調べるため、過塩素酸テトラブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液 (0.1M) を電解液とした TT 溶液 (1mM) のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (Fig. 2)。また、比較のため *p*-BQ の CV 測定も同様の条件で行った。TT は *p*-BQ 骨格の特徴を反映し、良好なアクセプター性分子であることが確認された。また、-0.75 V 付近の還元波が三つに分裂していることや、TT の 0/-1 の還元電位が *p*-BQ と比べおよそ 0.18 V 低電位側にシフトしていることなどから、TT の三つの等価な *p*-BQ 骨格同士が電子的な相互作用を有していることが分かる。このことは、分子軌道計算により求めた LUMO や LUMO+1 が分子全体に広がっていることから確認できる。

次に、TT を種々の還元剤および電解質を用いて化学的、電気化学的に還元することにより、ラジカルアニオン塩の結晶化を試みた。その結果、アルカリ金属をカウンターカチオンとした条件において金属光沢をもつ赤色固体が得られ、板状結晶の Li 塩および角柱状結晶の Rb 塩について単結晶構造解析を行った。Li 塩および Rb 塩いずれの結晶構造においても TT との 3 : 1 塩であり、TT の結合長から TT のトリラジカルトリアニオン種が生成していることが分かった。また、ラジカル間の強い分子間相互作用および特徴的な分子構造を反映して、いずれの塩においても TT はハニカム状の二次元構造を形成しており (Fig. 3a)、この層間にカチオン層を挟んだ層状構造を形成していた (Fig. 3. b)。ハニカム格子内の直径約 6Å の細孔は、層間で上下に重なっており、一次元のチャンネル構造を形成していた。

発表では、TT ラジカルアニオン塩の結晶構造に加え、バンド計算や固体の物性測定の結果について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] S. T. Schneebeli *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13100 (2013).
 [2] G. A. Russell *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1560 (1981).
 [3] A. Mizuno *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7612 (2015).

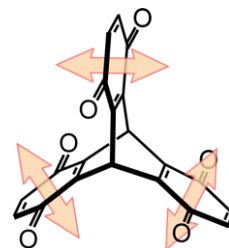


Fig. 1. Molecular structure of TT and its multi-directional intermolecular π interactions.

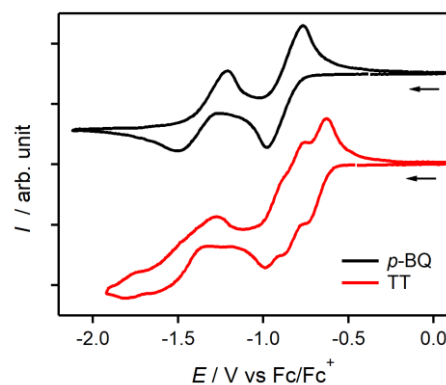


Fig. 2. Cyclic voltammogram of *p*-BQ and TT.

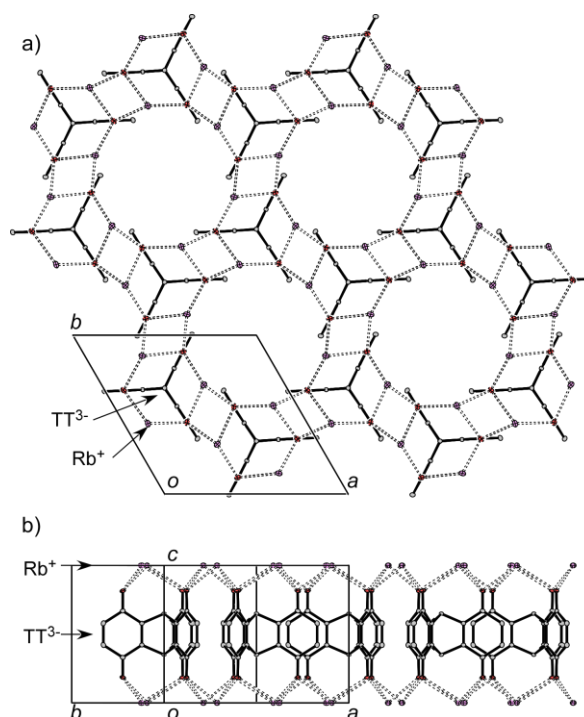


Fig. 3. Crystal structure of Rb_3TT . Honeycomb motif of TT (a), and layered structure of TT anion radical and Rb cation (b).