

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 水素結合型の新規電荷移動塩の合成と構造、物性

東大物性研

○池田 潤, 上田 顕, 横森 創, 吉田 順哉, 森 初果

Synthesis, structures, and physical properties of hydrogen-bonded novel charge transfer salts based on catechol-fused TTF derivatives having an ethylenedioxy group

○Jun Ikeda, Akira Ueda, So Yokomori, Junya Yoshida, Hatsumi Mori
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Our recent attention has focused on the development of novel organic conductors based on catechol-fused TTF derivatives having hydrogen-bonding (H-bonding) ability. In particular, those based on the ethylenedithio derivative, H₂Cat-EDT-TTF, are found to provide interesting phenomena and physical properties originating from the coupling of the H-bonds and conducting π -electrons. To further explore such unique organic conductors, in this study, we have focused on the ethylenedioxy derivative, H₂Cat-EDO-TTF, and performed the electrochemical oxidation under various conditions. As a result, two polymorphic charge-transfer (CT) salts, α'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl and β'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl, were obtained. This type of polymorphic salts has never been obtained from the ethylenedithio derivative, H₂Cat-EDT-TTF. In this presentation, we will report the synthesis, structures, and properties of these new CT salts and discuss the effect of the introduced ethylenedioxy group.

【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を用いて、新規な有機伝導体の開発に取り組んでいる。これまでに、エチレンジチオ基を有する H₂Cat-EDT-TTF (Fig. 1a) を基盤とした種々の有機伝導体の合成に成功し、 π 電子と水素結合の相関・連動に基づく特異な物性・現象を見いだした [1-5]。そこで本研究では、これらの相関物性・現象をさらに探索するため、エチレンジチオ基 (EDT 基) をエチレンジオキシ基 (EDO 基) に置換したドナー分子 H₂Cat-EDO-TTF (Fig. 1b) に着目した。この元素置換により、電子ドナー性

の向上 [1] や、分子サイズの縮小化による分子間相互作用の増大、[C-H...O] 型の弱い水素結合の形成といった電子的・構造的な変調が生じると考えられる [6]。

実際に今回、H₂Cat-EDO-TTF を用いて様々な条件下で電解結晶化を行ったところ、EDT 体ではこれまでに得られていない α'' 型の Cl 塩 α'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (α'' -Cl) を得ることができた。さらに、EDT 体で以前に得られた β'' 型の Cl 塩 [1] と同形の塩 β'' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (β'' -Cl) も得られた。本発表では、これらの電荷移動塩の合成、結晶構造および物性について報告し、分子配列や水素結合構造、物性に対する EDO 基導入効果について考察する。

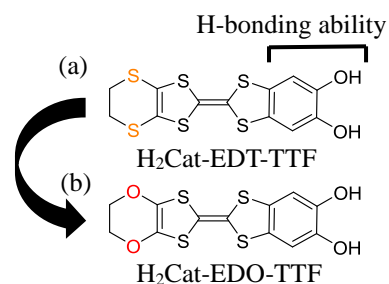


Fig. 1. Chemical structures of (a) H₂Cat-EDT-TTF and (b) H₂Cat-EDO-TTF.

【実験方法】 α' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (α' -Cl) の単結晶は、H₂Cat-EDO-TTF [6] と *n*-Bu₄NCl をクロロベンゼン (8 mL) –エタノール (1.5 mL) 混合溶媒に溶解させ、電解酸化することにより得られた。また、クロロベンゼン (8 mL) –メタノール (1.5 mL) 混合溶媒を用いて同様に電解酸化したところ、 α' -Cl に加えて β' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl (β' -Cl) の単結晶も同時に得られた。これらの単結晶を用いて、X線構造解析ならびに電気抵抗率、磁化率の測定を行った。

【結果・考察】 これらの結晶はともに黒色で、X線構造解析の結果、ドナーとアニオンを 2:1 の比で含む (H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl であることがわかった。結晶外形は異なっており、ロッド状の結晶は α' 型配列 (Fig. 2a)、ブロック状の結晶は β' 型配列 (Fig. 2d) を有していることがわかった。

Fig. 2b, 2e に示すように、 α' -Cl と β' -Cl はともにカテコール水酸基と塩化物イオン間に O-H...Cl 型の水素結合を有しているが、その様式はやや異なっていた。すなわち、 β' -Cl では塩化物イオンに対して 4 つのカテコール水酸基が近接しているのに対し (Fig. 2e、緑線)、 α' -Cl では塩化物イオンに対して 2 つのカテコール水酸基とエチレン基の C-H 部が近接している (Fig. 2b、緑および黄線)。さらに α' -Cl ではカテコール水酸基間での O-H...O 水素結合も見られる (Fig. 2b、紫線)。加えて、積層方向の原子間近接、分子重なりに着目すると、 β' -Cl ではエチレン基とカテコール酸素間に C-H...O 型の弱い水素結合が存在し、head-to-tail 型スタックを形成しているのに対し (Fig. 2f、青線)、 α' -Cl では EDO 基間での C-H...O 水素結合によって head-to-head 型にスタックしている (Fig. 2c、青線)。従って、これら 2 種類の多形結晶において、カテコール水酸基に基づく O-H...O 型の強い水素結合ならびに EDO 基に基づく C-H...O 型の弱い水素結合にやや違いが生じており、これらが競合した結果として、ドナー分子配列に大きな違いが生じたと考えられる。本発表では、これらの詳細に加えて、電気抵抗率測定結果や重なり積分の計算結果を示し、EDO 基の導入が分子配列や水素結合構造、分子間相互作用、物性に与える影響について考察する。

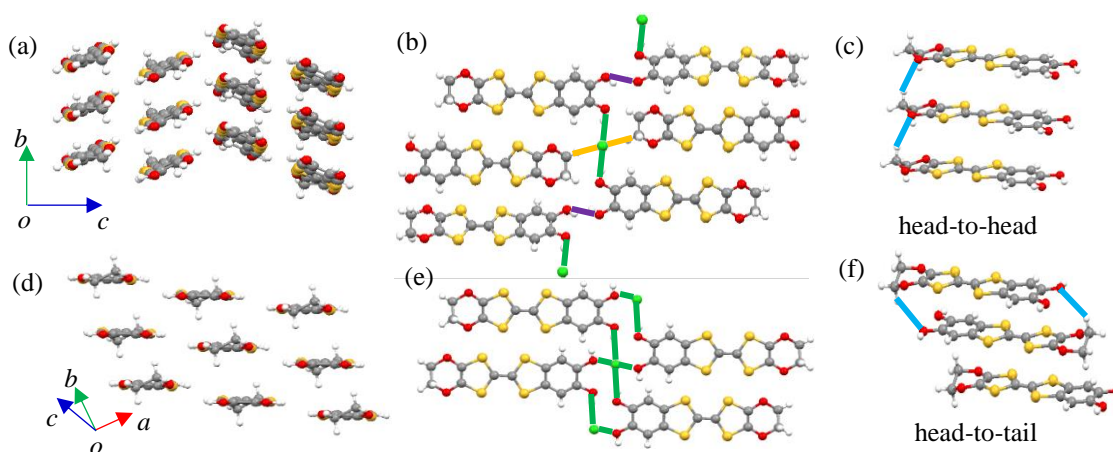


Fig. 2. (a) Donor arrangement, (b) [O-H...Cl] H-bonding interactions (green), [C-H...Cl] and [O-H...O] weak H-bonding interactions (yellow and purple), and (c) [C-H...O] weak H-bonding interactions (blue) in the crystal of α' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl. (d) Donor arrangement, (e) [O-H...Cl] H-bonding interactions (green), and (f) [C-H...O] weak H-bonding interactions (blue) in the crystal of β' -(H₂Cat-EDO-TTF)₂Cl.

【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] J. Yoshida, A. Ueda, H. Mori, et al. *Chem. Commun.* **50**, 15557 (2014).