

博士論文

水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性が相関した  
新規有機伝導体の開発

(Development of novel organic conductors with an interplay between  
hydrogen bond degrees of freedom and  $\pi$  electronic properties)

吉田 順哉

## 目次

### 第1章 序論

1-1. 水素結合の自由度	1
1-2. 有機伝導体における水素結合の自由度と $\pi$ 電子物性	3
1-3. 水素結合で繋がれたユニット構造を基盤とした伝導体 $-\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2-$	6
1-4. 本研究の目的	8
1-5. 本論文の概要	11
参考文献	14

### 第2章 水素結合部の動的な幾何学的自由度が関連した分子配列及び $\pi$ 電子物性スイッチング現象 $-\text{[H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{]BF}_4-$

2-1. 導入	16
2-2. 結果と考察	
2-2-1 中性ドナー $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ の結晶構造	18
2-2-2 新規水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{]BF}_4$ ( $\beta'$ - $\mathbf{1}\cdot\text{BF}_4$ ) の合成	21
2-2-3 $\beta'$ - $\mathbf{1}\cdot\text{BF}_4$ (高温相) の結晶構造	23
2-2-4 $\alpha$ - $\mathbf{1}\cdot\text{BF}_4$ (低温相) の結晶構造	27
2-2-5 $\mathbf{1}\cdot\text{BF}_4$ の $\pi$ 電子物性	30
2-3. 結論	32
実験	33
参考文献	34

### 第3章 動的水素結合自由度が関連した $\pi$ 電子物性スイッチング現象の系統的研究：アニオン置換による化学圧力効果

3-1. 導入	37
3-2. 結果と考察	
3-2-1 アニオン置換した水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{]X}$ ( $\beta'$ - $\mathbf{1}\cdot\text{X}$ : $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) の合成	39
3-2-2 $\beta'$ - $\mathbf{1}\cdot\text{X}$ ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) の結晶構造	40
3-2-3 $\beta'$ - $\mathbf{1}\cdot\text{X}$ ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) の $\pi$ 電子物性	47
3-2-4 アニオン置換による異方的化学圧力効果の考察と $\pi$ 電子物性 との相間	50
3-2-5 $\beta'$ - $\mathbf{1}\cdot\text{BF}_4$ の構造相転移メカニズムの考察	53
3-3. 結論	59

実験	60
参考文献	61
<b>第4章 多様な水素結合電荷自由度により <math>\pi</math> 電子系 TTF の酸化状態が制御された純有機伝導体結晶の開発</b>	
4-1. 導入	62
4-2. 結果と考察	
4-2-1. 新規ドナー分子( $\text{H}_2\text{Cat}$ ) <sub>2</sub> -TTF の合成とその特性評価	64
4-2-2. ( $\text{H}_2\text{Cat}$ ) <sub>2</sub> -TTF を基盤とした伝導体 ( <b><math>\theta</math>-2</b> ) の合成と結晶構造	68
4-2-3 <b><math>\theta</math>-2</b> の $\pi$ 電子物性	76
4-3. 結論	78
実験	79
参考文献	82
<b>第5章 総括</b>	83
報文目録	87
講演目録	88
謝辞	89

## 第1章 序論

### 1-1. 水素結合の自由度

水素結合は、一般式  $A-H\cdots B$  で表され、プロトンドナー  $A-H$  とプロトンアクセプター  $B$  からなる非共有結合性の相互作用である (Fig. 1-1)。  $A, B$  は電気陰性度の高い酸素や窒素などの元素が一般的である。 Table 1-1 に示すように、水素結合の強さは、共有結合からファンデルワールス力の間であると言われており、結合の強さによってしばしば 3 つに大別される[1]。それぞれ、その結合エネルギーの範囲は、強い水素結合相互作用の場合では、  $14 - 40 / \text{kcal mol}^{-1}$ 、中間の場合は、  $4 - 15 /$

$\text{kcal mol}^{-1}$ 、弱い場合  $1 - 4 / \text{kcal mol}^{-1}$  である。そして、  $A\cdots B$  間距離 [ $2.2 - 2.5$  (強い水素結合),  $2.2 - 3.2$  (中程度の水素結合),  $3.2 - 4.0 \text{ \AA}$  (弱い水素結合)] や  $H\cdots B$  間距離 ( $\sim 1.2 - 1.5, \sim 1.5 - 2.2, > 2.2 \text{ \AA}$ )、  $A-H\cdots B$  の水素結合角 ( $170 - 180, > 130, > 90^\circ$ )、  $A\cdots B$  間の水素の位置 ( $A-H \approx H\cdots B, A-H < H\cdots B, A-H \ll H\cdots B$ ) などの幾何学的水素結合のパラメーターは、結合の強さに依存して幅広い数値を有する。このように、水素結合は幾何学的構造において多様な状態が存在する。

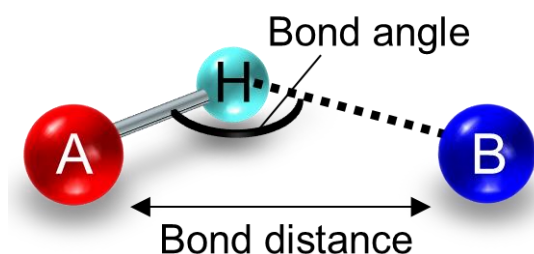


Fig. 1-1 水素結合 ( $A-H\cdots B$ )

Table 1-1 水素結合の各強さにおける水素結合エネルギー、結合長、結合角など一般的特徴 [1]

H-bond parameters	Strong	Moderate	Weak
Interaction type	Strongly covalent	Mostly electrostatic	electrostatic
Bond energy / $\text{kcal mol}^{-1}$	14 - 40	4 - 15	< 4
Bond lengths ( $H\cdots B / \text{\AA}$ )	$\sim 1.2 - 1.5$	$\sim 1.5 - 2.2$	> 2.2
H-bond length ( $A\cdots B / \text{\AA}$ )	2.2 - 2.5	2.2 - 3.2	3.2 - 4.0
Bond angles $A-H\cdots B / ^\circ$	170 - 180	> 130	> 90
A-H vs. $H\cdots B$	$A-H \approx H\cdots B$	$A-H < H\cdots B$	$A-H \ll H\cdots B$

また、しばしば強い水素結合に見られるが、電荷帯びた水素結合が存在する。例えば、  $A, B$  が両方酸素原子である  $[O-H\cdots O]$  型の水素結合において、中性の  $[O-H\cdots O]$  だけでなく、

カチオン性 $[O-H\cdots O]^+$ やアニオン性 $[O-H\cdots O]^-$ が存在する。また、 $[N-H\cdots N]$ 型においても中性の $[N-H\cdots N]$ に加えて、荷電様式の異なる $[N-H\cdots N]^-$ や $[N-H\cdots N]^+$ の水素結合がみられる。このように、同一の原子から構成される水素結合においても、多様な荷電様式が存在する[2]。

上記で述べたように、水素結合は幾何学的または電荷の自由度、すなわち「水素結合の自由度」に基づく多様な結合様式を有している。このような水素結合の自由度は、物質中において、分子配列を制御し、多様な分子構造を構築してきた。さらに、Fig. 1-2に示すように、水素結合自由度は、温度、圧力、光、電場などの外部刺激によって、動的な変化を示す。

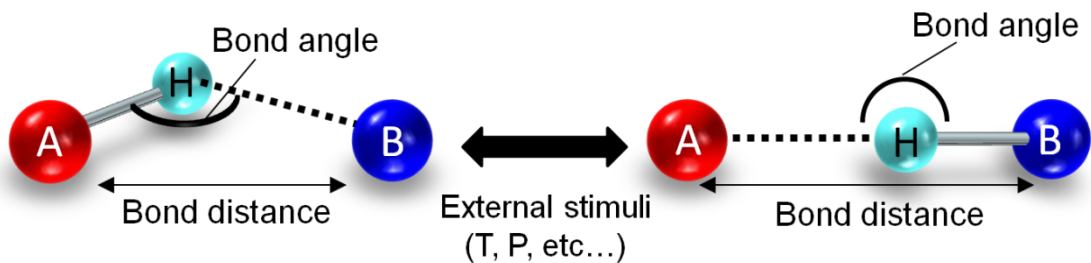


Fig. 1-2 外場応答による水素結合自由度の変化

例えば、Fig. 1-3に示すように、ATP合成に見られるプロトン輸送システムでは、UbiquinolまたはUbiquinoneが水素結合を介してプロトン輸送体として働いており、酸化還元反応と共役して、水素結合部のプロトンが移動する[3]。このように、水素結合の自由度に由来する動的変化は、生体プロセスにおいて、分子レベルで重要な役割を果たしている。

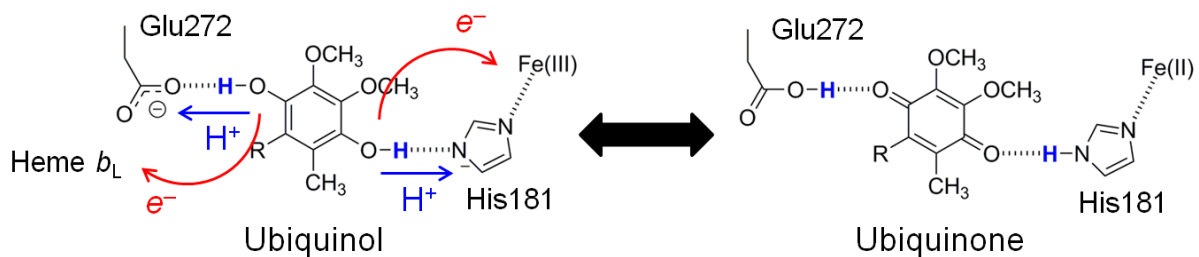


Fig. 1-3 生体系に見られる水素結合自由度の動的変化 [3]

## 1-2. 有機導体における水素結合の自由度と $\pi$ 電子物性

水素結合に着目した研究は、分子間の反応だけでなく、固体化学や物理の分野においても研究が行われてきた[4]。有機伝導体においても、水素結合を利用した研究が古くから盛んに行われている[5-7]。これまでに、TTF 骨格に水素結合性の置換基を導入したドナー分子を基盤とした伝導体が開発されてきた [6-8]。例えば、Fig. 1-4 や Fig. 1-7 に示すように、水素結合性の置換基であるアミド基[7a] やカテコール縮環した  $\pi$  電子系 TTF 分子[8b] が合成され、伝導層内、およびアニオンを介した伝導層間が水素結合で繋がった系が数多く報告されている。

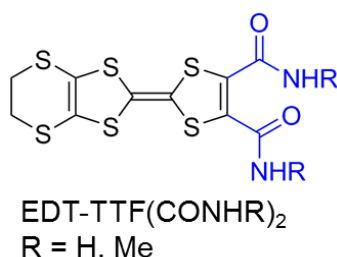


Fig. 1-4 水素結合置換基を持つ  $\pi$  電子系 TTF 分子である TTF-CONHR [7a]

このような系では、Fig. 1-5 の下図に示すように、アニオン（青球、緑球）とドナー分子間の水素結合部位の距離や角度などの幾何学的な自由度の違いに起因して、 $\pi$  電子系分子が真上に積み重なる構造や振じれて積み重なる構造など、多様な分子配列が構築されている。

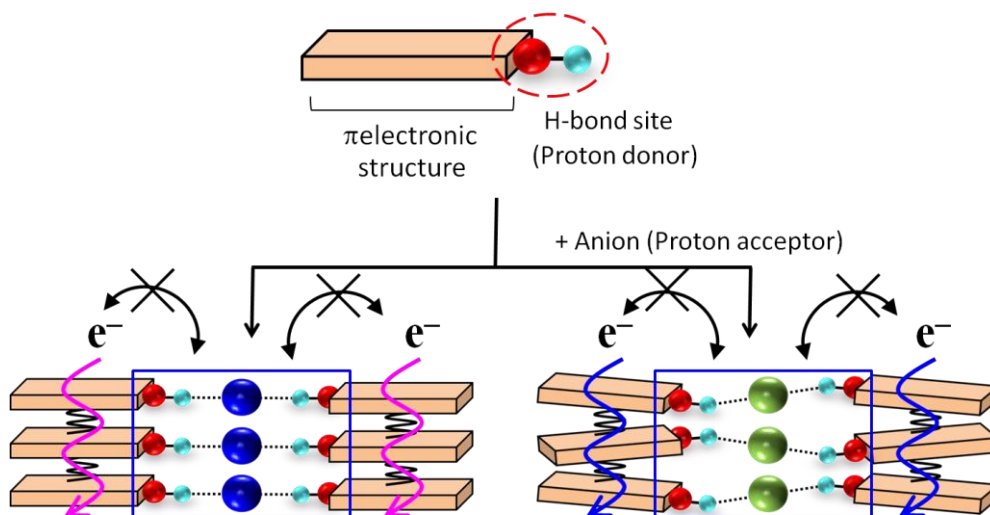


Fig. 1-5 水素結合性の置換基を持つ  $\pi$  電子系分子と、アニオンとドナー分子間の水素結合の幾何学的自由度に由来した多様な分子配列

例えば、Fig. 1-4 に示したアミド基を有するドナー分子 EDT-TTF(CONHMe)<sub>2</sub> を用いた 2 種類の電荷移動塩[EDT-TTF(CONHMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X (X = ClO<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub>) は、アニオンドナー分子もしくはドナー分子間の水素結合の自由度に由来した異なる分子配列を形成している [7a]。これらの系では、ドナー分子のアミド置換基同士の分子内水素結合 (Fig. 1-6(a)) と分子間水素結合 (Fig. 1-6(b)) がみられ、アニオンの違いによって結晶中の水素結合様式が異なっている。Fig. 1-6(c) 示すように、ReO<sub>4</sub> 塩において、結晶中には分子内水素結合を形成している 2 種類の結晶学的に異なるドナー分子 A, B が存在しており、ドナー分子 B に対して ReO<sub>4</sub> アニオンとドナー分子 A がそれぞれ分子間水素結合を形成している。一方で、ClO<sub>4</sub> 塩では、ドナー分子の分子内水素結合は見られず、アニオンドナー分子またはドナー分子間に水素結合を形成している (Fig. 1-6(d))。この水素結合様式の違いの結果、ReO<sub>4</sub> 塩では、ドナー分子 A, B がそれぞれ分離した一次元的積層構造を構築しているのに対して、ClO<sub>4</sub> 塩では、β'型と呼ばれる 2 次元的分子配列を形成する。このように、アニオンとドナー分子間の幾何学的水素結合自由度に由来して、異なる分子配列を構築し、これらの分子配列を反映した伝導性が観測されている。

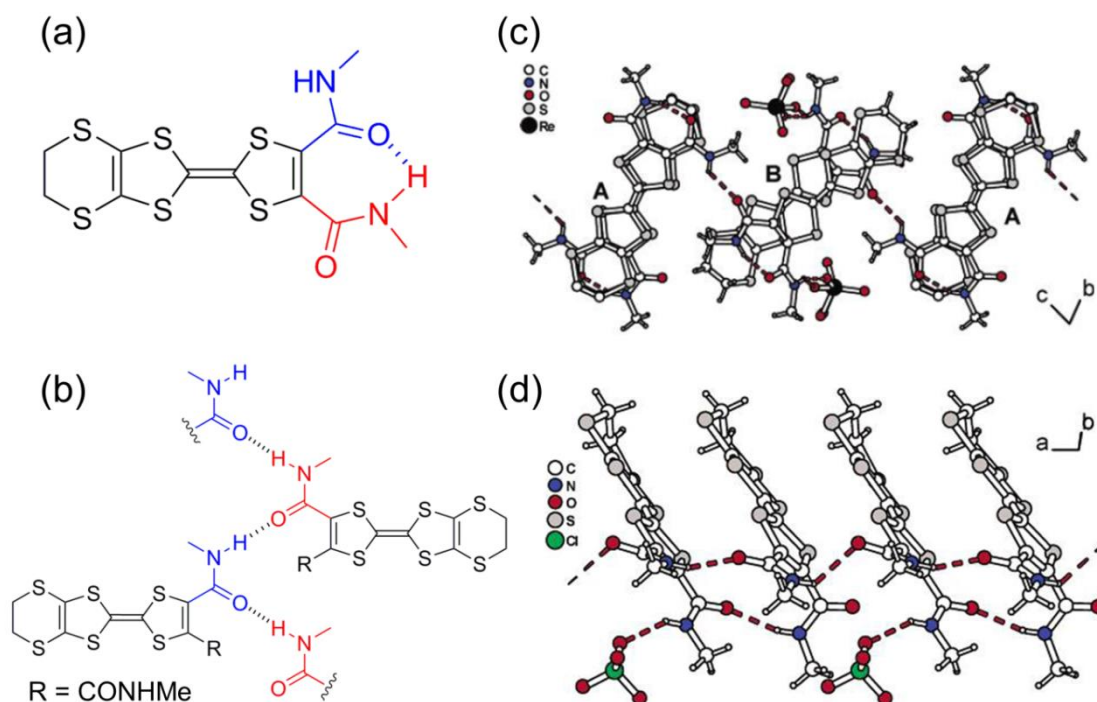


Fig. 1-6 ドナー分子 EDT-TTF(CONHMe)<sub>2</sub> の (a) 分子内水素結合と (b) 分子間水素結合、[EDT-TTF(CONHMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X ((c) X = ReO<sub>4</sub>, (d) X = ClO<sub>4</sub>)の結晶構造 [7a]

上記のように、水素結合自由度の活用は、固体物性研究においても重要であることがこれまで示されてきた。しかし、このような系において、 $\pi$ 電子物性は分子配列のみに

依存しており、水素結合自由度と  $\pi$  電子系分子の電子状態は本質的に無関係であるため、これらの間に直接的な相関はほとんどないと考えられる。



### 1-3. 水素結合で繋がれたユニット構造を基盤とした伝導体 $-\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2-$

筆者の研究室においても、これまでいくつかの水素結合性の TTF ドナーが合成されてきた[8]。その中でも、カテコール (Fig. 1-7 で青色部分) が直接 TTF 骨格に縮環したドナー分子 (Cat-TTF 誘導体) は、2つの水酸基を有し、分子の酸化還元と脱プロトン化によって多彩な電子状態を有することが可能であると考えられる。

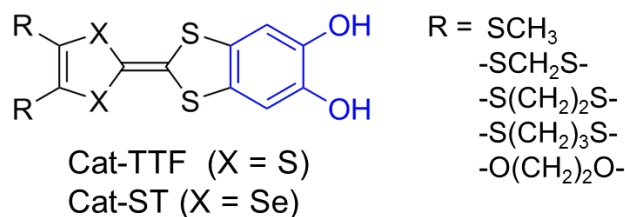


Fig. 1-7 カテコール縮環 TTF 誘導体

最近、Cat-TTF 誘導体を用いて、塩基存在下で脱プロトン化しながら電解酸化したところ、脱プロトン型の水素結合で Cat-TTF 誘導体が連結された水素結合ユニット型分子性導体を見出した[9] (Fig. 1-8)。最も重要なこととして、この系では、水素結合部位が $-1$ 価の電荷を有することと連動して、TTF 部位が酸化 ( $+X$ ) されている。つまり、水素結合の荷電様式の自由度と  $\pi$  電子構造が密接に関係したシステムであると言える。例えば、この様なシステムでは、水素結合中の水素の位置が移動することと連動して、TTF の電子状態が $+X$  から $+Y, +Z$  へ変化するような相関現象が期待される。

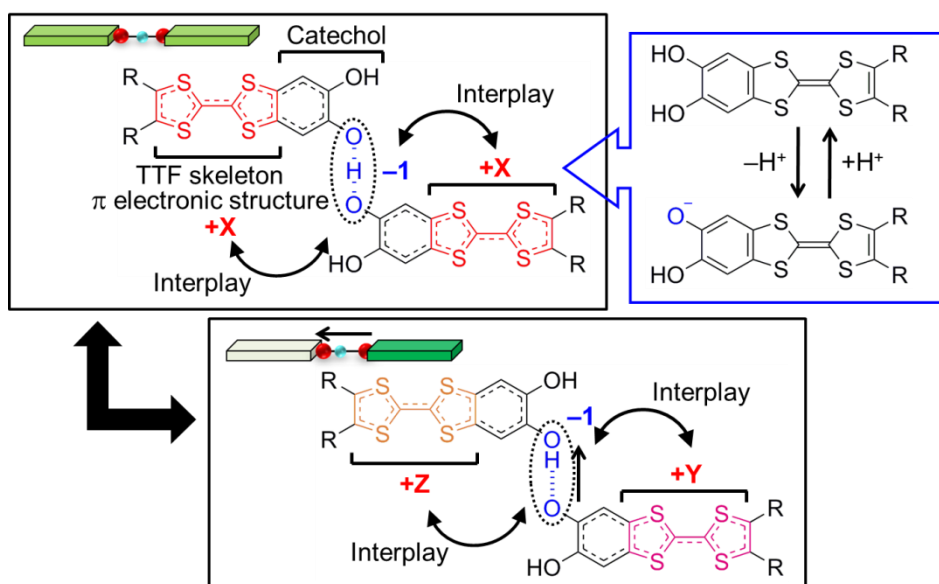


Fig. 1-8 水素結合の自由度と  $\pi$  電子構造が関連した水素結合ユニット

これまでに、エチレンジチオ体 ( $R = -SCH_2CH_2S-$ ) 結晶 [9a-c, e] として  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  が得られている。この伝導体は通常とは異なりアニオンを含んでおらず、水素結合ユニットのみから構成され、水素結合部位の-1 価に対する電荷補償によってそれぞれの TTF 骨格が+0.5 価に酸化されている。その結果、この物質は室温伝導度  $\sigma_{r.t.} \sim 3.5 \text{ S/cm}$  を示す良導性の純有機単ユニット伝導体となり、これは水素結合の荷電様式の自由度が  $\pi$  電子物性と相関した系であると考えられる。

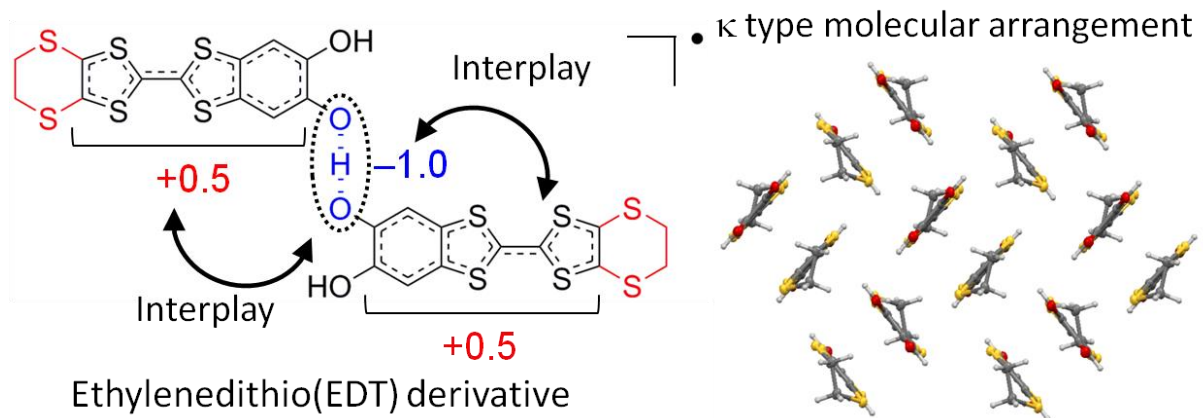


Fig. 1-9 エチレンジチオ体 ( $R = -SCH_2CH_2S-$ ) である  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  の水素結合ユニット構造と分子配列 [9a-c, e]

#### 1-4. 本研究の目的

本研究では、水素結合の自由度と  $\pi$  電子状態の相関に基づく新規  $\pi$  電子物性、動的現象の開拓を目指し、Cat-TTF 誘導体を基盤とした水素結合ユニット構造を有する新規有機伝導体の開発を行った。Fig. 1-10 に示すように、ドナー分子 Cat-TTF の置換基 R を化学修飾することによって、水素結合ユニットへ電子的効果や立体構造的効果を与えることができると考えられる。つまり、水素結合の自由度と  $\pi$  電子系との相関が変調されたユニット構造を形成できる。このような新規タイプの相関を有した水素結合ユニット構造を有する伝導体では、水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性の相関する新規  $\pi$  電子物性や動的現象を実現できると考えられる。例えば、Fig. 1-11 に表すように、水素結合中の水素の移動が  $\pi$  電子構造の変化と連動し、系の伝導性や磁性、誘電性などの  $\pi$  電子物性が劇的な変化するような、新規の相関現象が期待される。

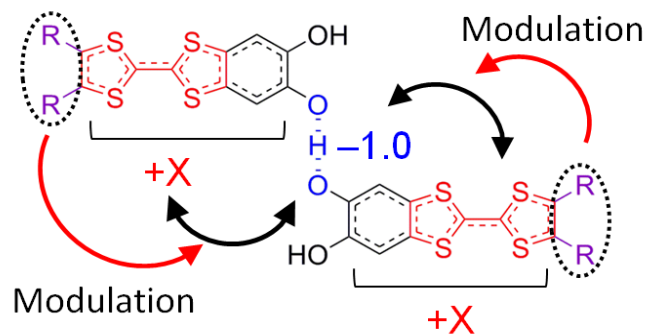


Fig. 1-10 水素結合ユニット構造における置換基修飾による水素結合の自由度と  $\pi$  電子系の相関の変調

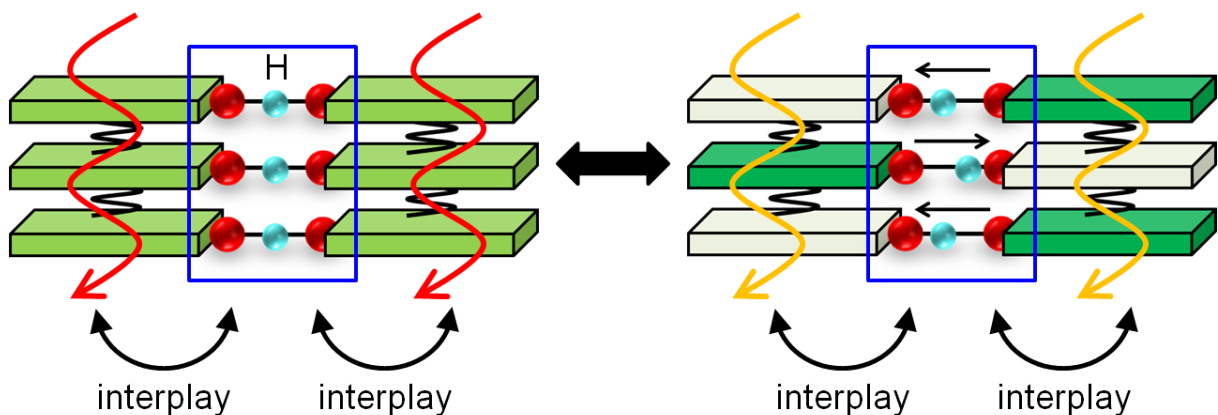


Fig. 1-11 水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性の相関の概念図

水素結合ユニットの置換基 R の化学修飾として、Fig. 1-7 に示すような Cat-TTF 誘導体が考えられる。これらの第一酸化電位を比較すると、Table 1-2 に示すように、チオアルキル基の置換体 R = SMe ( $E^1_{1/2} = +0.39$ ), -SCH<sub>2</sub>S- ( $E^1_{1/2} = +0.41$ ), -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S- ( $E^1_{1/2} = +0.43$ ) は、R = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S- (EDT 体,  $E^1_{1/2} = +0.40$ ) とほとんど同程度の酸化電位を有しているが、これまでに、水素結合ユニット構造を基盤とした伝導体の合成には至っていない。一方で、TTF 骨格のセレン置換体 (R = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-, X = Se,  $E^1_{1/2} = +0.48$ ) は、EDT 体 ( $E^1_{1/2} = +0.40$ ) と大きく酸化電位が異なるが、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> と同型の水素結合ユニット型伝導体  $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-ST)<sub>2</sub> が合成されている[9a]。このことから、ドナー分子の酸化還元活性より分子の立体構造の違いが水素結合ユニット構造の形成とその集積構造に影響することが示唆される。

Table 1-2 カテコール誘導体 (Fig. 1-7) の酸化還元電位[8b]

R	X	$E^1_{1/2} / \text{V}$	$E^2_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
SCH <sub>3</sub>	S	+0.39	+0.64	0.25
-SCH <sub>2</sub> S-	S	+0.41	+0.65	0.24
-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S-	S	+0.40	+0.65	0.25
-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S-	S	+0.43	+0.71	0.28
-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-	S	+0.35	+0.62	0.27
-S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S-	Se	+0.48	+0.76	0.28

そこで、当該研究では、Cat-TTF (Fig. 1-7) の置換基 R として、EDT 基と類似の立体構造を持つ EDO 基 (R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) が水素結合ユニット構造の集積において優位に働くと考え、H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF 分子を基盤とした水素結合ユニット型伝導体の合成を行った。この化学修飾により、ドナー分子の酸化電位 (HOMO のエネルギー準位) が変調され、ユニット内の水素結合自由度と  $\pi$  電子構造に新規の相関が発現すると予想される。また、EDO 基の酸素原子が関与した分子間相互作用 (S $\cdots$ O, O $\cdots$ O, C-H $\cdots$ O etc.) が集積構造に影響を与えることが期待される。例えば、EDT 基を TTF 両端に有する BEDT-TTF 分子は、その電荷移動塩において、多様な分子配列を持つ集積構造がみられる[10]。一方で、BEDT-TTF 分子の EDT 基を EDO 基に置換した BEDO-TTF 分子の場合、ドナーの積層方向に EDO 基の間で C-H $\cdots$ O 型の水素結合を形成することで、多くの電荷移動塩が $\beta$ ”型の分子配列を構築する[11]。以上のように、EDT 基から EDO 基への置換によって、水

素結合の自由度と  $\pi$  電子系の相関が変調されたユニット構造とその集積構造を基にして、新たな物性や動的現象などが起こることが期待できる。

さらに、水素結合の自由度の拡張を狙った化学修飾として、TTF 両端にカテコールを縮環させた新規ドナー分子  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  ( $\text{R} = o\text{-dihydroxybenzene}$ ) を合成した (Fig. 1-12)。先行研究によって合成されたドナー分子 (Fig. 1-7) は、EDT 体と比較して、主に電子構造や立体構造に変化が見られる。一方、 $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  では、2 個の水酸基を有するカテコール部位が 2 個縮環されることで計 4 個の水素結合サイトを有し、ユニット内の水素結合および電子的効果に加えて、ユニット間にも水素結合を形成することが可能となる。また、カテコール部位の脱プロトン化と酸化状態が連動した多様な電子状態によって、多様な水素結合様式が結晶内に見られると予想される。その結果、ユニット内とユニット間の多様な水素結合が協奏する特異な集積構造を形成し、水素結合と  $\pi$  電子物性の新規相関物性が期待される。

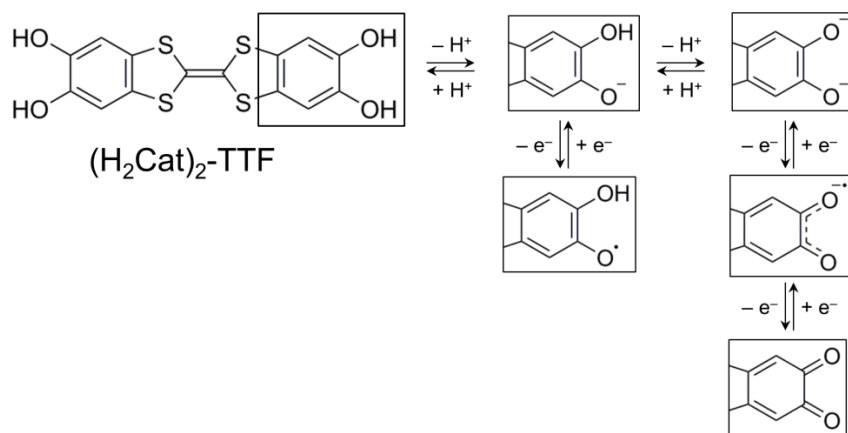


Fig. 1-12  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  分子とカテコール部位の脱プロトン化と酸化還元との連動による多様な電子状態

## 1.5. 本論文の概要

本論文では、水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性の新奇相関現象を探索するため、電子構造及び水素結合を制御した 2 種類の Cat-TTF ドナー分子の合成、および水素結合ユニット構造を基盤とした新規有機伝導体単結晶の作製を行い、その結晶構造と電子物性を詳細に調査し、新たな相関物性について述べている。本論文は、以下に示す 5 つの章で構成されている。

### 第 1 章

本論文の序論であり、水素結合の自由度、および従来の有機伝導体における水素結合と  $\pi$  電子物性との関係について述べた。さらに、水素結合の自由度と  $\pi$  電子状態の相関による新たな協奏物性の発現を目指して、筆者の研究室で最近、両者が相関する水素結合ユニットが作られ、それを基盤とした有機伝導体で新規相関現象の端緒が見いだされこと、そして本研究では、水素結合ユニット中における分子の  $\pi$  電子構造および水素結合を制御して、新たな相関物性を目指しているという研究目的について述べている。

### 第 2 章

水素結合ユニット中における分子の骨格を大きく変えず、 $\pi$  電子構造を変化させるために、エチレンジチオ (EDT) 基をエチレンジオキシ (EDO) 基に置換したドナー分子 ( $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ ) を合成し、その分子から脱プロトンおよび酸化により新規水素結合ユニット型伝導体  $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$  ( $\beta'\text{-1}\cdot\text{BF}_4$ ) を作製し、水素結合部の動的な幾何学的自由度が相関した劇的な  $\beta'$  から  $\alpha$  配列への分子配列変化、および磁性及び伝導性の  $\pi$  電子物性スイッチング現象を見出したことを記述している (Fig. 1-13) [9d]。

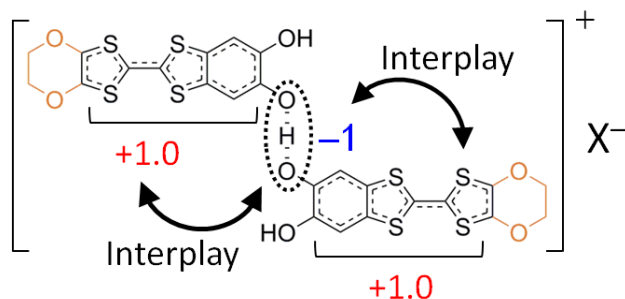


Fig. 1-13 水素結合ユニット型伝導体  $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ )

### 第3章

第2章において開発された水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -1 $\cdot$ BF<sub>4</sub>と同型構造のアニオン置換体 $\beta'$ -1 $\cdot$ X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) を合成し、アニオン置換による化学圧力効果について、結晶構造と物性測定を行い調査した。 $\beta'$ -1 $\cdot$ BF<sub>4</sub>の構造相転移をアニオン置換によって制御することに成功し、水素結合の自由度を用いた相転移がドナー分子間の化学圧力と、より強いスピングレット形成による電子系の安定化と相関していることを述べている。

### 第4章

水素結合ユニットの水素結合様式を $\pi$ 電子構造と共に制御するために、両側にカテコール縮環した新規対称型ドナー分子 ((H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF) を合成し、その分子を基盤とした水素結合ユニットが構築する伝導体の作製を行った。この系においては、カテコール部位同士の間での脱プロトンによる-1価の水素結合だけでなく、ディスオーダーした非脱プロトン型の中性的水素結合が存在しており、多様な水素結合電荷自由度と $\pi$ 電子物性が相関し、すべてのTTF酸化状態がほぼ+0.25価と制御された脱プロトン酸化型純有機伝導体 $\theta$ -2を見出すことに成功したことを記述している (Fig. 1-14)。

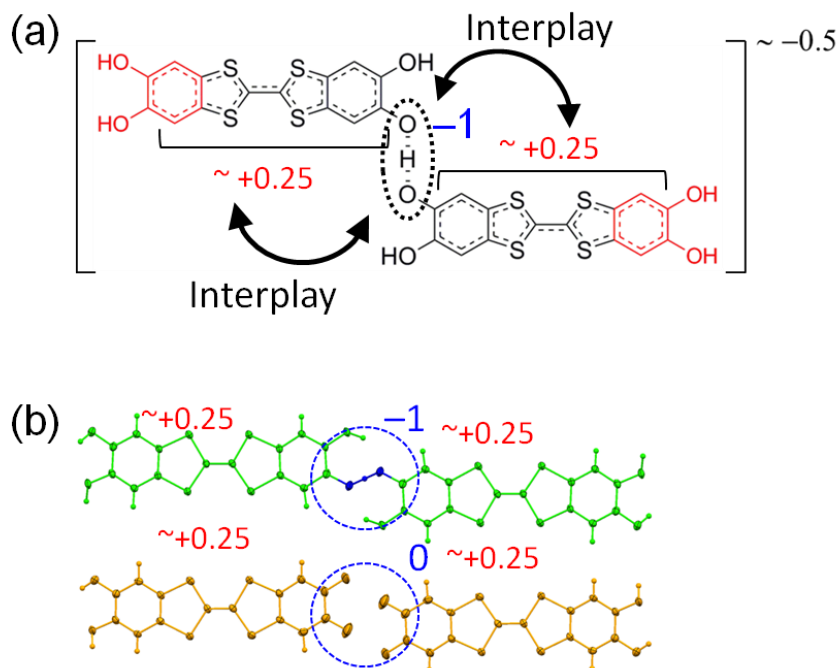


Fig. 1-14 (a) (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTFを脱プロトンおよび酸化して合成した $-0.5$ 価の水素結合ユニット H<sub>3</sub>[Cat-H<sub>2</sub>Cat-TTF]<sub>2</sub> と (b) 脱プロトン酸化型純有機伝導体 $\theta$ -2を構成する水素結合ユニット(上)とディスオーダーユニット(下)。TTF骨格の酸化状態は $\sim +0.25$ 価に制御されている。

## 第5章

第1-4章について総括を行った。



## 参考文献

- [1] Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [2] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48.
- [3] E. R. Blankenship, T. M. Madigan, *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria; Advances in Photosynthesis*, Vol. 2; Kluwer Acad. Publishers, **1995**.
- [4] (a) T. Mitani, G. Saito, and H. Urayama, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**, 2299; (b) T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, and G. Saito, *Chem. A Eur. J.*, 2002, **8**, 4402.
- [5] (a) M. B. Zaman, J. Toyoda, Y. Morita, S. Nakamura, H. Yamochi, G. Saito, K. Nishimura, N. Yoneyama, T. Enoki, and K. Nakasuji, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2211; (b) N. Kobayashi, T. Naito, and T. Inabe, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1803; (c) H. Minemawari, T. Naito, and T. Inabe, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 4830.
- [6] (a) M. Fourmigué and P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5379; (b) Y. Morita, T. Murata, and K. Nakasuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2013, **86**, 183.
- [7] (a) S. A. Baudron, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, and P. Batail, *Chem. - A Eur. J.*, 2004, **10**, 4498; (b) T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito, and K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10837 (c) Y. Kobayashi, M. Yoshioka, K. Saigo, D. Hashizume, and T. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9995.
- [8] (a) S. C. Lee, A. Ueda, H. Kamo, K. Takahashi, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Nakao, R. Kumai, K. Kobayashi, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 8673; (b) H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi and H. Mori, *Tetrahedron Lett.* 2012, **53**, 4385; (c) S. C. Lee, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. - A Eur. J.*, 2014, **20**, 1909; (d) S. J. Krivickas, C. Hashimoto, J. Yoshida, A. Ueda, K. Takahashi, J. D. Wallis, and H. Mori, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, **11**, 1561.
- [9] (a) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami and H. Mori, *Nat. Commun.* 2013, **4**, 1344; (b) A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio and H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12184; (c) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.* 2014, **112**, 177201. (d) J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15557. (e) A. Ueda, A. Hatakeyama, M. Enomoto, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. A Eur. J.*, 2015, **21**, 15020.

- [10] (a) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 2509. (b) T. Mori, H. Mori, and S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 179. (c) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 2011.
- [11] S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, and M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8604.

## 第2章 水素結合部の動的な幾何学的自由度が関連した分子配列及び $\pi$ 電子物性スイッチング現象 – $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ –

### 2-1. 導入

固相–固相転移や固相転換は、物質科学において最も興味深い現象の一つであり、実験および理論により広く研究されている。特に、分子性の固体/物質でのこれらの相転移により、化学的や物理的特性ばかりでなく、機能などを引き出すことが可能である。それ故に、この動的現象は構造物性相関に關与した基礎的観点からだけでなく、スイッチングやセンサーへの発展など応用的観点からも注目を集めている[1]。例えば、いくつかのチアジラジカル誘導体は、相転移において分子の配列や配向を大きく変え、結果として大きな磁気ヒステリシスを持つ二重安定性を与える[2]。興味深いことに、平面性のチアジラジカル骨格間の $\pi$ – $\pi$ 相互作用や分子隣接間の $\text{S}\cdots\text{S}$ や $\text{S}\cdots\text{N}$ 相互作用はこの特異な相転移現象の鍵であると考えられている[2e, f]。しかしながら、このような分子間配列変化を伴う相転移現象は数例あるのみで[3, 4]、このような新規な相転換および相転移の起源やメカニズムを持つ新規物質のさらなる探索は、この研究分野の課題の1つとなっている。

最近、カテコールがエチレンジチオTTF (EDT-TTF) に縮環したドナー分子[4] を基盤とした新規の水素結合性の有機伝導体の合成に成功した[5]。興味深いことに、この伝導体は、2つの+0.5 価の Cat-EDT-TTF 骨格がアニオン性の対称的水素結合 $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^-$ によって繋がれた分子ユニット,  $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ , のみから構成されている (Fig. 2-1(a))。このように、一般的な有機導体とは異なり、結晶中にはアニオンを含まない。Fig. 2-1(b) に示すように、ユニットは  $\text{Cat-EDT-TTF}^{+0.5}$  骨格間の水素結合部で約  $84^\circ$  の二面角を有して屈曲している。水素結合ユニット同士は、ユニット片側の  $\text{Cat-EDT-TTF}^{+0.5}$  分子同士からなる $\pi$ ダイマーを形成しており、その $\pi$ ダイマーは井桁型に配列した、いわゆる $\kappa$ 型[6] と呼ばれる、伝導層を形成している (Fig. 2-1(c))。この伝導体,  $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ , は低温まで半導体的挙動を示し、その室温伝導度は $\sigma_{r.t.} = 3.5 \text{ S/cm}$  であり、これまで報告されてきた純有機単成分伝導体の中で一番高い値を示した。

上記のような特異な水素結合ユニットの発見を基にして、第2章ではエチレンジチオ (EDT) 基の代わりにエチレンジオキシ (EDO) 基を持つCat-EDO-TTFを用いた新規タイプの水素結合ユニット型伝導体のさらなる探索を行った (Fig. 2-1(d))。この化学修飾では、ユニットの基盤となるドナー分子は立体構造を大きく変えずに、第一酸化電位が0.398

eVから0.345 eV (0.1 M TBA·ClO<sub>4</sub> / MeCN, vs SCE) へと減少する。その結果、 $\pi$ 電子系の構造が変調されることで、水素結合の自由度と新規の相関を有する水素結合ユニット構造を形成すると考えられる。また、一般的なEDO基の導入に期待されるC-H $\cdots$ O型の水素結合[7] やS $\cdots$ OやO $\cdots$ Oコンタクトの形成によって、ユニット構造の集積構造に影響を与えると考えられる。ゆえに、新規のユニット内の相関と集積構造を基にした新たな物性や動的現象などが起こることが期待される。実際に、この化学修飾は、結晶中の水素結合ユニットの電子構造、化学組成、分子配列や物性に大きな影響を与え、さらに、二次元的に積層したCat-EDO-TTF<sup>+</sup>の分子配列の劇的な変化 ( $\beta'$ 型配列  $\leftrightarrow$   $\alpha$ 型配列) と物性変化を伴う相転換現象を引き起こした。この相転移において注目すべきことは、ユニットは平面型と屈曲型の間で幾何学的水素結合変化によって変形していることである。これらの結果から、 $\beta'$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> ( $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>) と  $\alpha$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> ( $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub>)の間での特異な固相-固相転換が、ユニット内の水素結合自由度とユニット間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用の協同性による構造自由度を媒介としていることが示唆された。

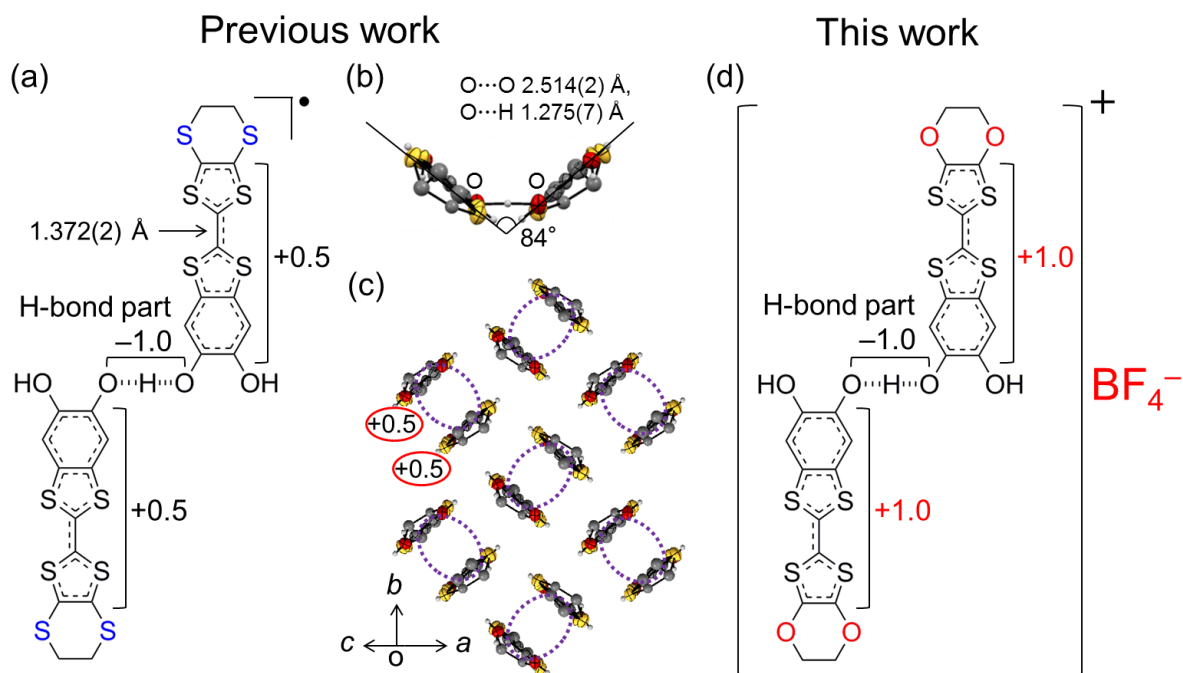


Fig. 2-1 水素結合ユニットの化学構造式 (a)  $H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ 、(d)  $[H_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]BF_4$  と  $\kappa$ - $H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  (298 K) の(b) 水素結合ユニットの分子長軸投影図、(c) 分子配列

## 2-2. 結果と考察

### 2-2-1 中性ドナー-H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF の結晶構造

中性ドナー分子 H<sub>2</sub>Cat-EDOTTF (Fig. 2-2) の単結晶は、アセトニトリル溶媒を用いた再結晶法により得た。X線構造解析は Rigaku Mercury CCD (Mo-K $\alpha$ ) を利用して行った。結晶学的データは Table 2-1 に示す。

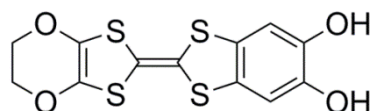


Fig. 2-2 中性ドナー分子カテコール縮環 EDO-TTF の化学構造式

中性のドナー分子 H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF の、C=C 距離は 1.347(8) Å であり、H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF の 1.345(7) Å とほぼ同様であった (Fig. 2-3(a))。TTF 骨格が中性の場合、屈曲した構造が見られることが多いが、H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF は平面構造を形成しており、分子のパッキングに起因していると考えられる (Fig. 2-3(b))。Fig. 2-3 に見られるように、積層方向において、ドナー分子同士は EDO 基に特徴的な C-H $\cdots$ O 型の水素結合が見られ [7]、一様な積層構造を構築していた。このため、ドナー分子は同一方向を向いて重なっており (Fig. 2-3(d))、H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF が非対称ドナーであることを考えると、H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF のように、分子内の分極を打ち消す head-to-tail 型の重なり方が安定であると考えられるが (Fig. 2-3(e)) [5a]、EDO 基同士の水素結合(C-H $\cdots$ O) によって積層様式が制御されている。ただし、積層カラム間では逆方向を向いているため、極性空間群には属していない。

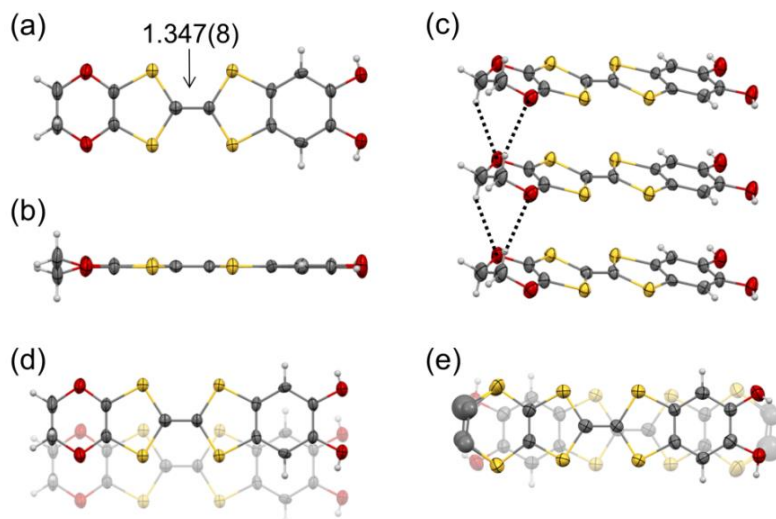


Fig. 2-3 H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF 結晶構造：ドナーの (a) 上部, (b) サイド, (c) 積層様式に見られる C-H $\cdots$ O 型水素結合, (d) 重なり様式と (e) H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF の重なり様式

その結果、EDO 基同士が形成する C-H $\cdots$ O 型水素結合による積層構造を反映して、H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF は、 $\theta$ 型の分子配列を形成しており(Fig. 2-4)、H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF の $\kappa$ 型分子配列と異なる集積構造を形成していた。このように、EDT 基から EDO 基への置換によって自己集積能が変化しており、EDO 基周囲の相互作用に由来した新規分子配列の水素結合ユニット型伝導体の構築が期待される。

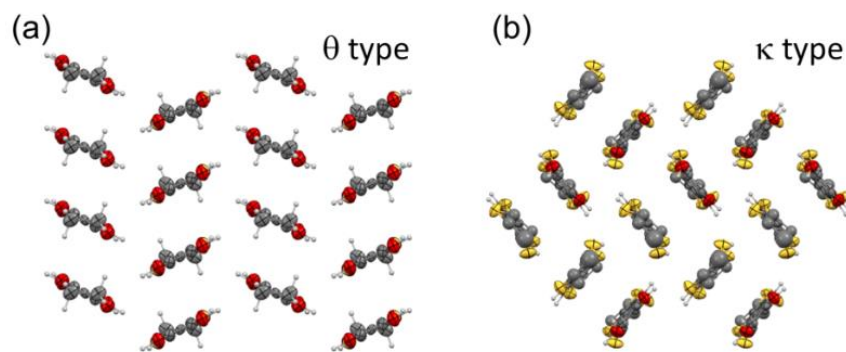


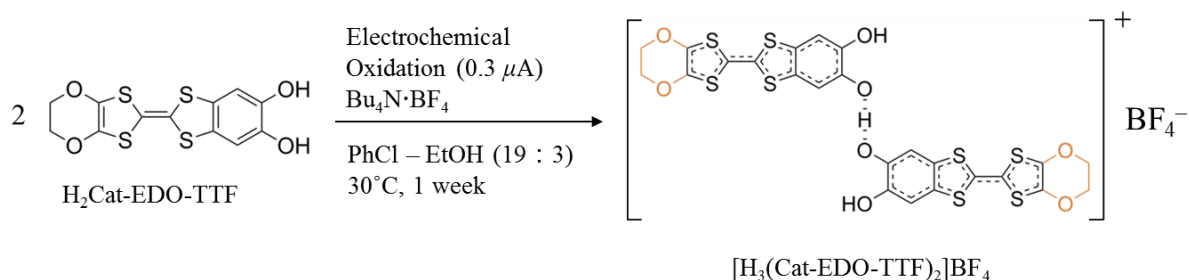
Fig. 2-4 分子配列 (a) H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF, (b) H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF

Table 2-1 中性ドナーH<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF (293 K) の結晶学的データ

	H <sub>2</sub> Cat-EDO-TTF
Formula	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Formula Weight	352.50
Crystal System	orthorhombic
Space Group	C222 <sub>1</sub> (#20)
Temperature / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073
$a / \text{\AA}$	3.999(3)
$b / \text{\AA}$	29.96(3)
$c / \text{\AA}$	10.493(9)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	1257(2)
Z value	4
$d_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.863
GOF	1.144
$R1 (I > 2.00\sigma(I))$	0.0559
$wR2 (\text{All data})$	0.1363
# of observations	1440
# of variables	96
CCDC	997838

## 2-2-2 新規水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ ( $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$ ) の合成

水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$ は、Scheme 2-1 に従い合成した。アルゴン置換した H 型セルに、 $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$  と支持電解質の  $\text{TBA}\cdot\text{BF}_4$  を溶解したエタノール-クロロベンゼン混合溶液 (1.5 mL, 9.5 mL) を入れ、約 1 週間、 $0.3 \mu\text{A}$  の定電流により電気化学的酸化を行うことによって、黒色板状の結晶を得た。 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  の場合には、電気分解の際に、塩基として bipyridine を入れることで、カテコール部位の水酸基が脱プロトン化され、水素結合ユニット構造を形成した[5]。一方で、 $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  の場合には、塩基を加えた電気分解では結晶を得ることができず、電解溶液にエタノールを少量加えることで水素結合ユニットを形成した伝導体を合成することに成功した。これは、エタノールの高い極性、もしくはドナー $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$  に対してエタノールが僅かな塩基性として働くことにより脱プロトン化が起こっていると考えられる。



Scheme 2-1 水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  の合成

得られた結晶について、シンクロトロン放射光 (KEK-PF, BL-8A) を用いて X 線構造解析を行った。結晶学的データを Table 2-2 に示す。



Table 2-2  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相、270 K) 及び $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (低温相、150 K) の結晶学的データ

	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (高温相)	$\alpha$ -1·BF <sub>4</sub> (低温相)
Formula	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub> B <sub>1</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub> B <sub>1</sub> F <sub>4</sub>
Formula Weight	774.66	774.66
Crystal System	triclinic	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
Temperature / K	270	150
$\lambda$ / Å	1.00000	1.00000
<i>a</i> / Å	7.2409(3)	7.1203(2)
<i>b</i> / Å	9.7683(5)	10.9390(4)
<i>c</i> / Å	10.8941(6)	18.0093(7)
$\alpha$ / °	66.6688(13)	78.1857(8)
$\beta$ / °	85.6578(18)	82.3285(10)
$\gamma$ / °	79.0863(19)	89.7204(11)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	695.62(6)	1358.06(8)
Z value	1	2
<i>d</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.849	1.894
GOF	1.060	1.048
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2.00σ( <i>I</i> ))	0.0435	0.0330
<i>wR</i> 2 (All data)	0.1348	0.0958
# of observations	2452	3304
# of variables	232	473
CCDC	997839	997837

### 2-2-3 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相) の結晶構造

まず初めに、水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の高温相の水素結合ユニット構造を Fig. 2-5 に示す。中性の水素結合ユニットから構成される $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> (Fig. 2-1(a)-(c))との類似点は、今回得られた結晶 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>も、結晶学的に等価な2個のCat-EDO-TTF分子が対称的なアニオン性水素結合[O···H···O]<sup>-</sup> (2.455(3) Å)で連結された水素結合ユニット (1) を含んでいることである。異なる点は、H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>のドナー分子間が二面角 ~ 84° の水素結合を形成したのに対して、今回合成された[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>では二面角 ~ 180° の水素結合を形成していることである。さらに、位置的なディスオーダーを有する -1 価の BF<sub>4</sub> アニオンを含んでいるため、全体の中性を保つために $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> では TTF 骨格がより酸化されて、+1 価の水素結合ユニット [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> となっている。実際、X 線構造解析から求められた TTF 骨格の結合長から見積もった結果、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> では、Cat-EDT-TTF が+0.5 価の酸化状態にあるのに対して、[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>では、Cat-EDO-TTF は約+1.0 価の酸化状態であることが示唆されている (Q'' = +0.92(6), Table 2-3)。そのため、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の構成ユニットである [(EDO-TTF<sup>+</sup>-Cat)-[O···H···O]<sup>-</sup>-(Cat-TTF<sup>+</sup>-EDO)] は [(EDT-TTF<sup>0.5+</sup>-Cat)-[O···H···O]<sup>-</sup>-(Cat-TTF<sup>0.5+</sup>-EDT)] に比べてより大きな電気分極を水素結合ユニット内に有していることが予想される。

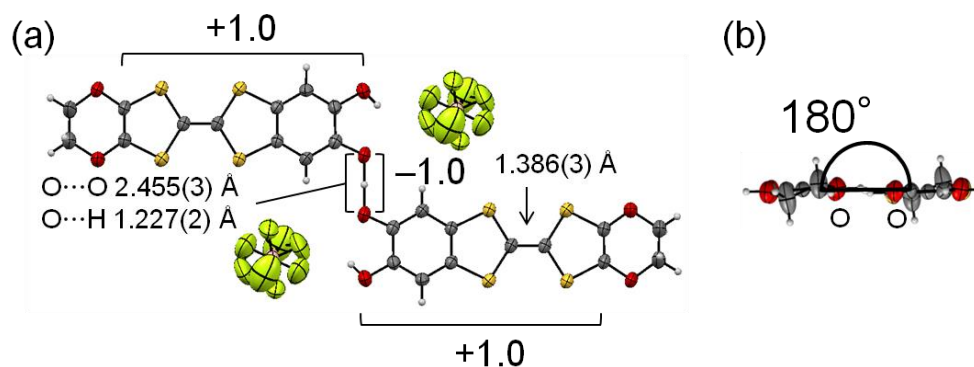


Fig. 2-5  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の 270 K における (a) 水素結合ユニットと位置的な乱れを有するアニオン、および (b) 水素結合ユニットの長軸投影図

Table 2-3  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相)および $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (低温相)における TTF 骨格の結合長 (Fig. 2-6) からの電荷見積もり。 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>と同様に、BEDT-TTF 塩で適用される式から求めた電荷の値 Q、および Cat-TTF 塩での補正[5b]を行った電荷の値 Q'を計算した。また、molecule A と B の電荷の合計が+2 となるように Q'の比を用いて Q''で規格化した。

	H <sub>2</sub> Cat-EDO-TTF	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub>	$\alpha$ -1·BF <sub>4</sub> (molecule A)	$\alpha$ -1·BF <sub>4</sub> (molecule B)
a / Å	1.347(8)	1.386(3)	1.384(3)	1.382(3)
b / Å	1.755(3), 1.755(3)	1.728(2), 1.714(3)	1.724(3), 1.726(3)	1.728(3), 1.725(3)
b' / Å	1.770(3), 1.770(3)	1.722(3), 1.723(2)	1.723(3), 1.729(3)	1.729(3), 1.724(3)
c / Å	1.760(4), 1.760(4)	1.740(3), 1.729(2)	1.734(3), 1.744(2)	1.734(2), 1.736(3)
c' / Å	1.756(4), 1.756(4)	1.722(3), 1.731(3)	1.724(3), 1.731(2)	1.728(3), 1.737(2)
d / Å	1.394(6)	1.404(4)	1.411(4)	1.403(5)
d' / Å	1.315(6)	1.338(5)	1.343(5)	1.336(5)
$\delta^a$ / Å	0.774(6)	0.696(6)	0.669(6)	0.677(7)
$\delta'^b$ / Å	0.864(6)	0.692(7)	0.727(7)	0.741(7)
Q <sup>c</sup>	0.235(6)	1.16(3)	1.140(3)	1.06(3)
Q' <sup>d</sup>	0	0.92(6)	0.91(5)	0.82(5)
Q'' <sup>e</sup>	–	–	1.05(5)	0.95(5)

<sup>a</sup>  $\delta = b+c-a-d$ , <sup>b</sup>  $\delta' = b'+c'-a'-d'$ , <sup>c</sup>  $Q = 6.347-7.463 \cdot (\delta+\delta')/2$ , <sup>d</sup>  $Q' = Q-0.235$ ,

$${}^e Q''(\text{molecule A or B}) = 2 \times \frac{Q'(\text{molecule A or B})}{Q'(\text{molecule A})+Q'(\text{molecule B})}$$

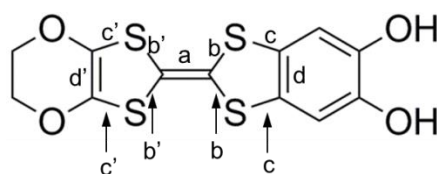


Fig. 2-6 Cat-EDO-TTF における化学結合

EDT 基を EDO 基に置換したことによって引き起こされるこれらの構造的違いは、集積構造に大きな違いを与えている。Fig. 2-7(a) に示すように、平面性の水素結合ユニットは  $\text{BF}_4$  アニオンを含んでシート様の構造を形成しており、水素結合ユニット間には、EDO 基同士の  $\text{S}\cdots\text{O}$  (3.032(2) Å) や  $\text{O}\cdots\text{O}$  (3.025(3) Å) のコンタクトが見られた。また、ベンゼン環の水素と EDO 基の酸素は  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  型の水素結合 ( $\text{C-H}\cdots\text{O}$ , 2.64(4) Å) を形成していた。一方で、中性ドナーに見られた EDO 基同士の  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  型水素結合は見られなかった。これは、EDO 基のエチレン部分が優先的に  $\text{BF}_4$  アニオンと  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  コンタクトを形成したためであると考えられる。このシート構造が積層することで、Cat-EDO-TTF<sup>+</sup> 分子が 2 次元的な伝導層を形成した  $\beta'$  型[6] と呼ばれる分子配列を構築しており (Fig. 2-7(b))、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  とは異なる分子配列をしていた。Fig. 2-7(b) の黒い波線の円で示すように、Cat-EDO-TTF<sup>+</sup> は分子平面間の距離 3.41 Å を有する head-to-tail 型 (Fig. 2-7(c)) で  $\pi$  ダイマー化しており、ダイマー間距離 3.60 Å よりとても短い。実際に、Table 2-4 に示すように、計算された  $\pi$  ダイマー内の移動積分 (134 meV, Fig. 2-5(b) の相互作用 A) は、 $\pi$  ダイマー間の移動積分 (4.3 meV, Fig. 2-5(b) の相互作用 B) より大きく、とても強い二量化を起こしていることを示唆している。

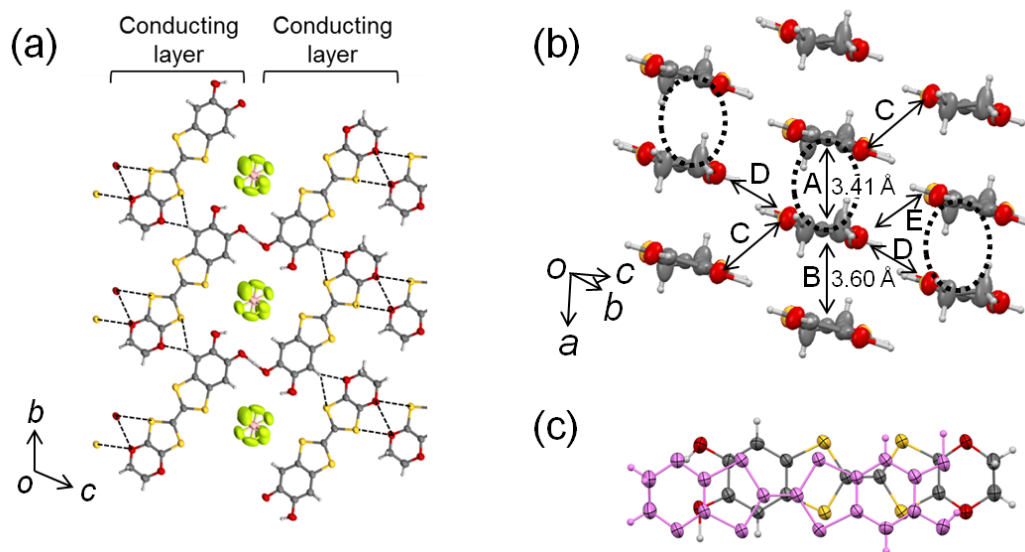


Fig. 2-7  $\beta'$ -1· $\text{BF}_4$  の 270 K における分子配列 (a) bc 面, (b) 伝導層と (c) head-to-tail 型ダイマー構造

Table 2-4  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相、270 K, Fig. 2-5(b)) および $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (低温相、150 K, Fig. 2-9(b))の伝導層における移動積分

$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (高温相, 270 K)								
相互作用	A	B	C	D	E	-	-	-
移動積分/ meV	134	4.3	51	0.13	0.08	-	-	-

$\alpha$ -1·BF <sub>4</sub> (低温相, 150 K)								
相互作用	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'
移動積分 / meV	177	4	25.3	0.13	0.08	6.5	166	43.8

今回のような+1 価に酸化された TTF<sup>+</sup>誘導体から構成される  $\pi$  積層構造はとても珍しい。多くの場合において、強い分子間の Coulomb 反発のために、TTF<sup>+</sup>誘導体は孤立した  $\pi$  ダイマー構造や対アニオンとの交互積層を形成する[10, 11]。しかしながら、今回の系においては、Fig. 2-5(a) に示すような分子内の大きな電気分極が、伝導キャリア間の Coulomb 斥力を軽減していると考えられる。さらに、双性イオン構造を有する Cat-EDO-TTF 骨格のダイマー間やダイマー内では、分子間の Coulomb 反発を有効的に減少するように、 $\pi$  積層構造を構築している(Fig. 2-7(c))[4d]。

カラム間においても、いくつかの有効的な分子間相互作用を有している (Fig. 2-7(b), 相互作用 C-E)。特に、side-by-side のヘテロ原子間コンタクト (e.g. S $\cdots$ S: 3.575(1) Å) を含む相互作用 C は、ダイマー内相互作用 A (134 meV) の次に大きな移動積分 (51 meV) を有し (Table 2-4)、下記で議論するが、この系の物性に重要な役割を果たしている。

## 2-2-4 $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (低温相) の結晶構造

次に、150 Kにおける低温相の結晶構造 (Fig. 2-8(a), (b), Fig. 2-9(a), (b)) について、高温相と比較しながら示す。興味深いことに、水素結合ユニットは、相転移の際に、水素結合部の片側の酸素原子 (O2) において屈曲し (Fig. 2-8(b), 屈曲角度~147°)、その結果、水素結合ユニットの非対称化が起こる。つまり、高温相において結晶学的に等価な2個のCat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格は、非等価となり (Fig. 2-8(a)のA, B分子)、それと同時に、対称的な水素結合[O···H···O]<sup>-</sup>も非対称化し、O-H, O···H距離がそれぞれ1.17(4) Åと1.31(4) Åを持つ[O-H···O]<sup>-</sup>を形成する (Fig. 2-8(a), Fig. 2-9(a)) [13]。結晶構造解析の結果を用いて、DFT計算から水素結合部の水素原子を動かしたときのポテンシャルカーブを描くと、高温相 (270 K) では0.01 eVの浅い活性化障壁を有する対称的な二極小のポテンシャルを描いたのに対して、相転移後は水素結合部の非対称化に伴い、0.07 eVの差を持った非対称なポテンシャルを描いた (Fig. 2-10)。しかしながら、TTF結合長の解析によると、低温相のTTF骨格の価数は基本的に高温相と変わっておらず、+1価の状態を維持していると計算された(+0.95(5), +1.05(5), Table 2-3) [13]。これは、DFT計算によって、相転移前後において、水素結合ユニットのHOMOの構造や電子密度に大きな変化がないこととも一致する (Fig. 2-11)。また、BF<sub>4</sub>アニオンも低温で熱振動は抑えられるものの、位置的な乱れを残している (Fig. 2-8(a))。

一方、伝導層内のCat-EDO-TTF<sup>+</sup>の分子配列は劇的に変化していた。高温相で一種類の同じ方向に傾いた $\pi$ 積層からなる $\beta'$ 型配列 (Fig. 2-7(b)) は、低温相で二種類の反対方向に傾いた $\pi$ 積層カラム (columns A, B) が交互に配列した $\alpha$ 型と呼ばれる分子配列 (Fig. 2-9(b)) へ相転移していた。この $\alpha$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>の結晶中において、カラムAとBの隣接したCat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格の間の傾きは、水素結合ユニット内の屈曲角度に対応している (Fig. 2-8(b))。このように、この特異な分子配列変化は水素結合ユニットの平面構造と屈曲構造の間の変化を基盤としていることが示唆される。Table 2-4に示すように、二つの相間の分子間移動積分を比較すると、ダイマー内相互作用(A, 134 meV) が低温相においてより増加し(A', 177 meVとG', 166 meV)、一方で、カラム間相互作用(C, 51 meV) は低温相において大きく減少 (C', 25.3 meV) していることを示している。この結果は、 $\beta'$ 型と $\alpha$ 型の間での構造相転移はカラム内の $\pi$ - $\pi$ 相互作用だけでなく、カラム間の相互作用を大きく変化させ、電氣的輸送特性や磁氣的性質の顕著な変化を引き起こしたと考えられる。

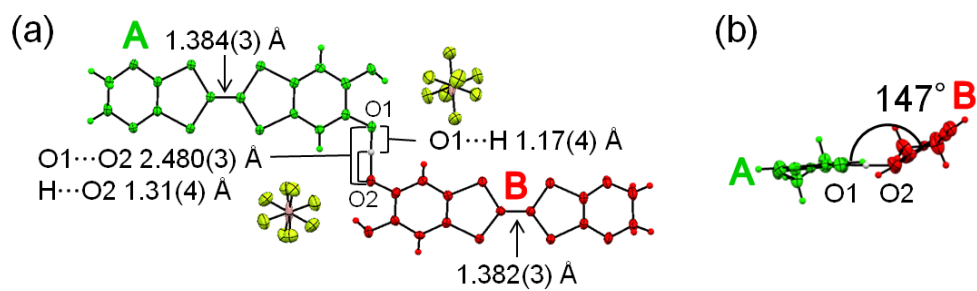


Fig. 2-8  $\alpha\text{-1}\cdot\text{BF}_4$  の 150 K おける (a) 水素結合ユニット構造と位置的な乱れを有するアニオン、および (b) 水素結合ユニットの分子長軸投影図

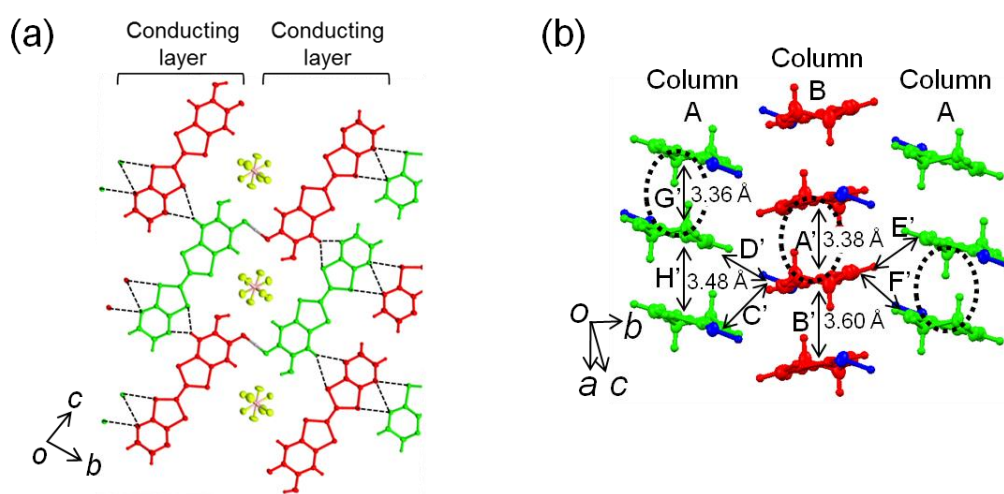


Fig. 2-9  $\alpha\text{-1}\cdot\text{BF}_4$  の 150 K における (a)  $bc$  面および (b) 伝導層の分子配列

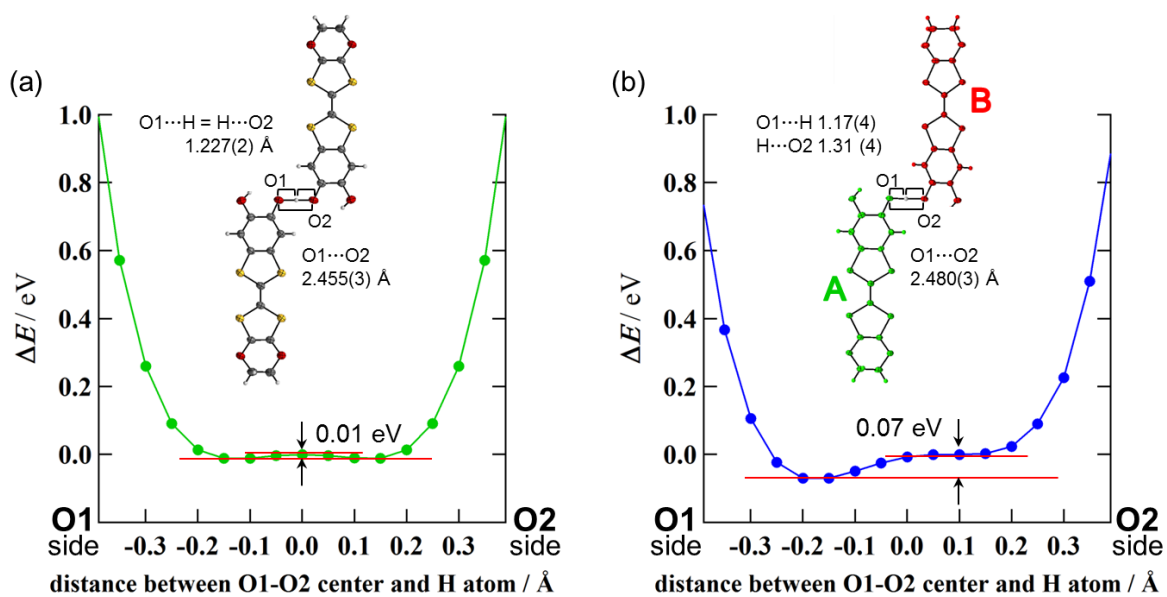


Fig. 2-10 DFT 計算による (a)  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (270 K) と (b)  $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (150 K) における水素結合ポテンシャルカーブ。

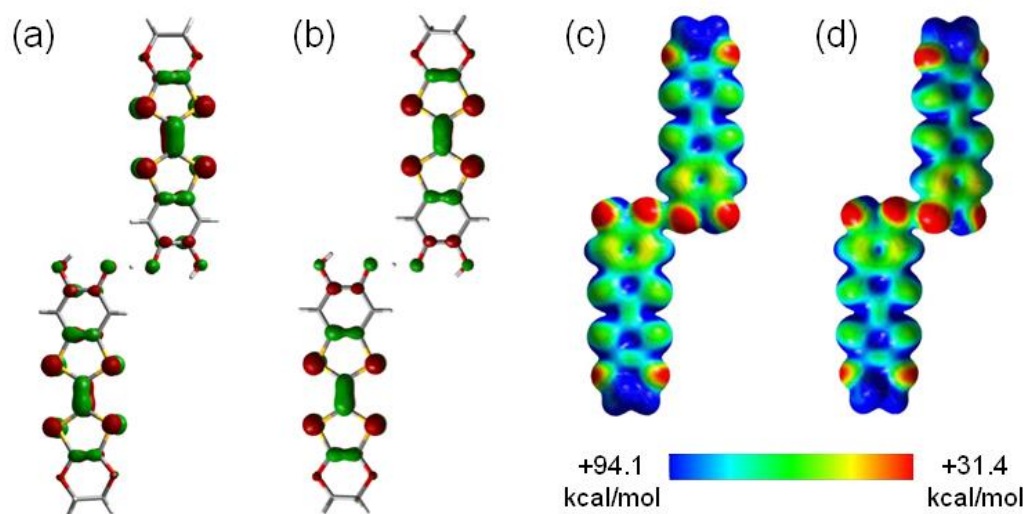


Fig. 2-11 DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d)) による水素結合ユニットの HOMO (highest occupied molecular orbital) 軌道 (a)  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (270 K), (b)  $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (150 K) および電子密度マップ (c)  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (270 K), (d)  $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (150 K)



## 2-2-5 1·BF<sub>4</sub>のπ電子物性

1·BF<sub>4</sub>の電気抵抗 (Fig. 2-12(a)) と磁化率 (Fig. 2-12(b)) の温度依存性を、それぞれ単結晶と多結晶を用いて測定した。両測定において、高温相β'-1·BF<sub>4</sub>と低温相α-1·BF<sub>4</sub>の間の相転移に対応した異常がほとんど同じ温度領域において観測された (210 - 230 K)。抵抗率測定においては、急激な抵抗率の変化を伴う半導体-半導体転移が約 210 K で観測され、高温相の 135meV から低温相の 165meV へ活性化エネルギーの増加が観測された。この抵抗率の変化は、強いπダイマー化の形成 [Table 2-4, (高温相) A = 134 meV → (低温相) A' = 177 meV, G' = 166 meV] とカラム間相互作用の減少 [Table 2-4, (高温相) C = 51 meV → (低温相) C' = 25.3 meV] のためであり、伝導性のπ電子がダイマー内に局在化したためである。この異常は、転移幅が~ 4 K の小さなヒステリシスを伴っており、1次転移であることを示唆している。+1 価ドナー分子である TTF<sup>+</sup>を基盤とした伝導体は珍しく、例えば、[Bis(ethlenedithio)-TTF](FeBr<sub>4</sub>) の伝導体は ~ 10<sup>-6</sup> S/cm と低い室温伝導度を与える [10c, d]。しかし、この結晶は、+1 価のドナーが積層した伝導体の中でも比較的高い室温伝導度 ( $\sigma_{\text{r.t.}} = 1/\rho_{\text{r.t.}} = 2 \times 10^{-2}$  S/cm) を有している。おそらく、この結果は Fig. 2-11(c) に示すように、Cat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格の高い電子分極性により、伝導キャリア間の Coulomb 相互作用が軽減していることや、Fig. 2-7(c) の様に、β'型の伝導層の Cat-EDO-TTF<sup>+</sup>と水素結合 [O···H···O]<sup>-</sup>において分子間 Coulomb 反発を有効的に軽減する分子配置になっていることに起因していると考えられる。

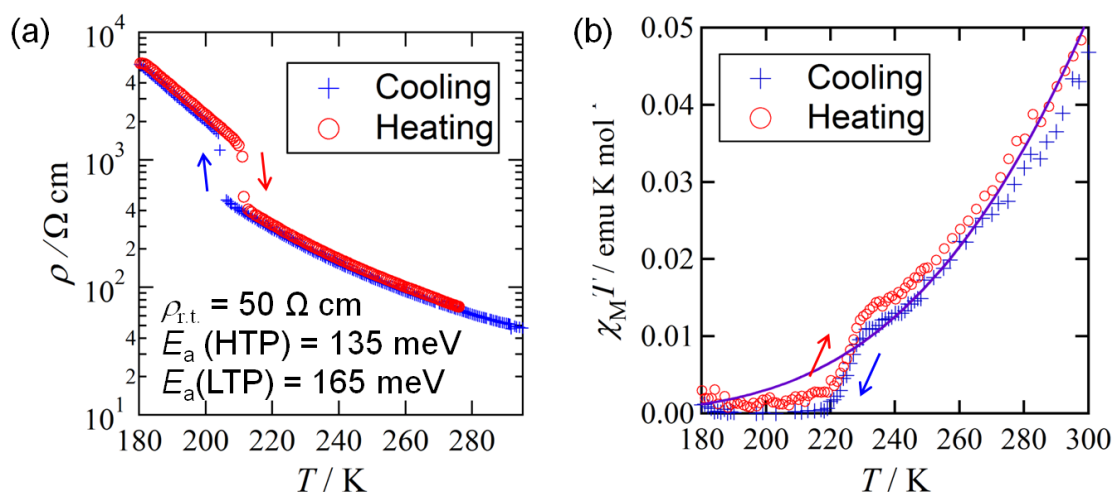


Fig. 2-12 1·BF<sub>4</sub>の (a) 抵抗率の温度依存性と (b) 磁化率の温度依存性

また、磁氣的性質も 220-230 K で大きく変化しており、 $\chi_{\text{M}}T$  値は 300 K から徐々に減少した後、230 K では急減し、220 K 以下では $\sim 0.0 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  となり、低温相が非磁性状態であることを示した (Fig. 2-12(b))。温度依存性も可逆的に観測されたが、磁化率測定においては明確なヒステリシスは観測されなかった。300 K における $\chi_{\text{M}}T$  値 ( $0.047 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ ) は 2 つの  $S = 1/2$  のスピンのみの値 ( $0.75 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ ) よりとても小さく、 $\pi$  ダイマー内において、カチオン性ラジカル  $S = 1/2$  を持つ TTF<sup>+</sup>骨格間に強い反強磁性的相互作用が働いていることが示唆される。

実際に、高温相の $\chi_{\text{M}}T$ の温度依存性 (>230 K) は singlet-triplet dimer モデル[12] を用いて、反強磁性的交換相互作用  $2J/k_{\text{B}} = -1700 \text{ K}$  としてよく再現され (Fig. 2-12(b))、DFT の結果ともほぼ一致している ( $-1847.9 \text{ K}$ , Table 2-5)。この強い反強磁性的相互作用は低温相への相転移によってさらに強くなり、非磁性状態となる[13]。それ故に、このシステムは相転移によって非磁性となることによってスピン系として安定化されると考えられる。つまり、非磁性状態の形成がこの系の相転換の要因であることが示唆される。上記に述べたように、非磁性状態は分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増加によって引き起こされ、平面構造と屈曲構造の間での水素結合ユニットの構造転移に関与した Cat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格の分子配列の変化を起源としている。それ故に、今回の固相-固相相転換はユニット内水素結合の幾何学的自由度と、ユニット間の Cat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格の  $\pi$  ダイマー化の協同的な働きを媒介して起こっていると考えられる。

Table 2-5 DFT (B3LYP/6-31G(d)) による  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (270 K, Fig. 2-3(a), (b))、および  $\alpha$ -1·BF<sub>4</sub> (150 K, Fig. 2-6(a), (b)) における  $\pi$  ダイマー間相互作用  $2J/k_{\text{B}}$  の計算結果

	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (270 K)	molecule A 二量体(緑)	molecule B 二量体(赤)
		$\alpha$ -1·BF <sub>4</sub> (150 K)	$\alpha$ -1·BF <sub>4</sub> (150 K)
$\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$	0.7647	0.72965	0.72956
$\langle S^2 \rangle_{\text{T}}$	2.0317	2.0340	2.0339
$E_{\text{BS}} / \text{hartree}$	-4709.7664	-4709.7703	-4709.7470
$E_{\text{T}} / \text{hartree}$	-4709.7627	-4709.7658	-4709.7427
$E_{\text{BS}} - E_{\text{T}} / \text{K}$	-1170.6	-1395.4	-1366.5
$2Jk_{\text{B}}^{-1} / \text{K}$	-1847.9	-2139.5	-2095.3

### 2-3. 結論

第2章では新規な水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>を作製し、特異な固相-固相相転換を観測した。この相転換では、ユニット中心の水素結合部が平面構造から屈曲構造へ幾何学的に変化することと連動して、伝導層内のCat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格の分子配列が、220 K付近で $\beta'$ 型から $\alpha$ 型へと劇的に変化していることを、放射光を用いた室温および相転移以下150 Kでの構造解析から明らかにした。さらに、この210-230 Kで、伝導性は低抵抗半導体から高抵抗半導体へ、また磁性も室温から大きな $J = -1700$  Kの反強磁性相互作用をもつ常磁性から非磁性へ相転移することを見出した。このように、2つの相間における電子的輸送特性や磁氣的性質、分子間相互作用の解析から、固相-固相相転換がユニット内水素結合の幾何学的自由度を用いた約30度にも及ぶ大きな屈曲と、ユニット間自由度に由来するCat-EDO-TTF<sup>+</sup>骨格間の $\pi$ ダイマー化によるスピンシングレット化の協同的働きによって媒介されていることを示唆している。この新規タイプの固相-固相相転換は、水素結合された分子ユニットを基盤とした伝導体という特異な分子性システム[5b-d]を基盤としており、水素結合自由度と $\pi$ 電子物性が関連した特異な現象だけでなく、その外場応答などの機能性物質としても興味深い。

## 実験

### $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の合成

新規結晶 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>は、H型セルの片側に H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF (3.0 mg, 8.7 mmol)、両側に支持電解質となる *n*-Bu<sub>4</sub>N·BF<sub>4</sub> (5.7 mg, 17.4 mmol) をドナー分子に対して2当量ずつ加えて、アルゴン置換した。脱水エタノール 1.5 mL とクロロベンゼン 9.5 mL を加えた後、白金電極を H 字管の両側に挿入し、溶液に定電流 (~0.3 $\mu$ A) をかけることによって約1週間で黒色板状の結晶を得た (~0.2 mg)。

### X線構造解析

高エネルギー加速器研究所 BL8A の放射光を用いて行った。X線のエネルギーは 12.4 keV (X線の波長 $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ) を使用し、振動写真法により回折点を IP (イメージングプレート、Rigaku) で収集した。測定および回折データの処理は Rigaku Rapid AUTO (Rigaku) を使用した。冷却は He ガスの吹付けにより行い、PID 制御により温度制御を行った。結晶構造については結晶構造解析プログラムである Crystal Structure ver. 4.1 (Rigaku) を用いて直接法から求め、最小二乗法により精密化した。 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>のエチレンジオキシ基の水素は計算によって求めてから、最適化を行った。

### 電気抵抗率測定

$\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の単結晶を用いて、マルチチャンネル交流4端子伝導度計 HECS 994C 型 (扶桑製作所) による4端子測定を行った。金線 (25  $\mu$ m  $\phi$ ) と試料の接合にはカーボンペースト (Dotite XC-12, JEOL) を用いた。

### 磁化率測定

SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁気特性測定システム (MPMS) (Quantum Design) を用いて、静磁化率測定を行った。それぞれ、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の多結晶 ~3.0 mg を用いて、磁場 1 T 下において 2-300 K の温度範囲で測定した。静磁化率は、パスカル反磁性で補正した。

### 理論計算

DFT は結晶構造解析で求めた座標を基に、Gaussian 03 (B3LYP/6-31G(d)) を用いて計算を行った。移動積分は、結晶構造解析で得られた座標を用いて拡張 Hückel 法で分子軌道を計算し、分子軌道間の重なり積分に 10 eV を乗算して求めた[9]。

## 参考文献

- [1] (a) T. Ishiguro, K. Yamaji and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 2nd edn., 1998; (b) *Molecular Switches*, ed. B. L. Feringa, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001; (c) *Magnetism: Molecules to Materials*, ed. J. S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Vol. I-V, 2001-2005; (d) Special issue on Molecular Conductors: *Chem. Rev.* 2004, **104**, 4887-5782; (e) J. J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.* 2007, **251**, 1781; (f) H. Mori, Introduction of Organic Superconducting Materials, in *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, ed. S. S. Sun and L.R. Dalton, CRC press, Orlando, 2008, pp. 263-286; (g) Special issue on Molecular Conductors: *Crystals* 2012, **2**, 43-1513; (h) Special issue on Molecular Conductors: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, **2014**, 3780-4038
- [2] (a) T. M. Barclay, A. W. Cordes, N. A. George, R. C. Haddon, M. E. Itkis, M. S. Mashuta, R. T. Oakley, G. W. Patenaude, R. W. Reed, J. F. Richardson and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 352; (b) W. Fujita and K. Awaga, *Science* 1999, **286**, 261; (c) G. D. McManus, J. M. Rawson, N. Feeder, J. van Duijn, E. J. L. McInnes, J. J. Novoa, R. Burriel, F. Palacio and P. Oliete, *J. Mater. Chem.* 2001, **11**, 1992; (d) W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 064434; (e) J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed and J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 8256; (f) J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed and J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 14692.
- [3] (a) H. H. Wang, K. D. Carlson, L. K. Montgomery, J. A. Schlueter, C. S. Cariss, W. K. Kwok, U. Geiser, G. W. Crabtree and J. M. Williams, *Solid State Commun.* 1988, **66**, 1113; (b) E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, V. Laukhin, J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K. Wurst and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 3948; (c) S. A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D. Jérôme, P. Auban-Senzier and S. Ravy, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 11785; (d) Z. Ni, X. Ren, J. Ma, J. Xie, C. Ni, Z. Chen and Q. Meng, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 14330; (e) O. Jeannin, R. Clérac and M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 14649; (f) T. Shirahata, K. Shiratori, S. Kumeta, T. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Nakano, H. Yamochi, Y. Misaki and T. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 13330.

- [4] (a) T. Murata, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito and K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 6343; (b) T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito and K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 10837; (c) Y. Kobayashi, M. Yoshioka, K. Saigo, D. Hashizume and T. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 9995; (d) A. El-Ghayoury, C. Mézière, S. Simonov, L. Zorina, M. Cobián, E. Canadell, C. Rovira, B. Náfrádi, B. Sipos, L. Forró and P. Batail, *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 14051. See also a review and an account, (e) M. Fourmigué and P. Batail, *Chem. Rev.* 2004, **104**, 5379; (f) Y. Morita, T. Murata and K. Nakasuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2013, **86**, 183.
- [5] (a) H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi and H. Mori, *Tetrahedron Lett.* 2012, **53**, 4385; (b) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami and H. Mori, *Nat. Commun.* 2013, **4**, 1344; (c) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.* 2014, **112**, 177201; (d) A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio and H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12184; (e) A. Ueda, A. Hatakeyama, M. Enomoto, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. - A Eur. J.*, 2015, **21**, 15020.
- [6] (a) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, **71**, 2509; (b) T. Mori, H. Mori and S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999, **72**, 179; (c) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999, **72**, 2011.
- [7] S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, and M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8604.
- [8] For representative examples of single component purely organic conductors ( $\sigma_{r.t.} = 10^{-2}$ – $10^{-1}$  S/cm), (a) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. T. Oakley, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, K. M. Young and N. M. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 582; (b) O. Neilands, V. Tilika, I. Sudmale, I. Grigorjeva, A. Edzina, E. Fonavs and I. Muzikante, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 1997, **7**, 39; (c) X. Chi, M. E. Itkis, B. O. Patrick, T. M. Barclay, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 10395; (d) M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes and R. C. Haddon, *Science* 2002, **296**, 1443.
- [9] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, **57**, 627.
- [10] (a) J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman and P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* 1979,

- 19**, 730; (b) U. Geiser, M. A. Beno, A. M. Kini, H. H. Wang, A. J. Schultz, B. D. Gates, C. S. Cariss, K. Douglas Carlson and J. M. Williams, *Synth. Met.* 1988, **27**, A235; (c) T. Mallah, C. Hollis, S. Bott, M. Kurmoo, P. Day, M. Allan and R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1990, 859; (d) A. Guirauden, I. Johannsen, P. Batail and C. Coulon, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 2446.
- [11] (a) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Chem. Lett.* 1985, **14**, 191; (b) O. Jeannin and M. Fourmigué, *Inorg. Chim. Acta.* 2007, **360**, 3820.
- [12] B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1952, **214**, 451.
- [13] J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.*, 2014, **55**, 15557.

## 第 3 章 動的水素結合自由度が関連した $\pi$ 電子物性スイッチング現象の系統的研究：アニオン置換による化学圧力効果

### 3-1. 導入

分子性有機導体は、超伝導相、金属相、絶縁相をはじめとする多彩な電子状態をとることが知られており、さらにこれらは温度や圧力、磁場などの外部刺激に敏感であることから、固体化学、物性物理学の基礎的観点からだけでなく、機能性物質科学や材料科学などの応用的観点まで幅広く注目されている。中でも、分子性有機導体に対する圧力効果は、電子状態を解明、制御する方法として重要である[1]。

有機導体における化学圧力は、ドナー分子の化学修飾[2] や対アニオン体積[3] の違いとして知られている。例えば、 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$ ) は、いずれも同型構造を有しており、アニオン体積の変化によって分子間の相互作用を有効に変調できることが報告されている[3d]。アニオン体積  $V_A$  が小さな  $\text{X} = \text{BF}_4$  ( $V_A = 89.5 \text{ \AA}^3$ ),  $\text{ClO}_4$  ( $V_A = 97.5 \text{ \AA}^3$ ) では低温まで金属相が安定であるのに対して、アニオン体積のより大きな  $\text{X} = \text{PF}_6$  ( $V_A = 112.8 \text{ \AA}^3$ ) では、半導体的挙動を示す。これは、アニオンの体積増加に起因した負の化学圧力効果によって、ドナー分子間相互作用が減少し、金属相が不安定化した結果である。さらに、アニオン置換によるわずかな格子の歪みはドナー分子間の電荷不均化を促し、半導体-半導体転移を起こす。このように、アニオン置換を利用した化学圧力効果は  $\pi$  電子物性を制御、理解するのに重要な方法である。しかしながら、TTF 基盤の有機導体は対アニオンのサイズと分子配列にある程度の相関を有しており、幅広いアニオンサイズ変化や対称性の異なるアニオン置換によって同型結晶を得るのは難しい[4]。事実、 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{X}$  において、 $\text{X} = \text{PF}_6$  は合成条件によって 3 種類の多形をとり、さらに大きなアニオン ( $\text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{NbF}_6, \text{etc.}$ ) では、良質の単結晶を合成できていない[3d]。

第 2 章では、新規な水素結合ユニット型伝導体  $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$  ( $\beta'$ -1- $\text{BF}_4$ ) を合成することに成功し、水素結合部の動的な幾何学的自由度と伝導性や磁性が関連した  $\pi$  電子物性のスイッチング現象を見出した[5]。この伝導体では、TTF 骨格が +0.5 価の中性の水素結合ユニット型伝導体  $\kappa$ - $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  と比べて、TTF 骨格が +1 価であることによって結晶中に 4 面体アニオンの  $\text{BF}_4$  を含んでいる。本研究では、特異な電荷状態を持つ新奇タイプの水素結合ユニット型有機伝導体の研究を発展させることを目的として、アニオン置換による化学圧力効果に着目して、 $\text{BF}_4$  アニオンを 4 面体の  $\text{ClO}_4$  アニオンと 8 面体の  $\text{PF}_6$  アニオン,  $\text{AsF}_6$  アニオンに置換した  $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4,$



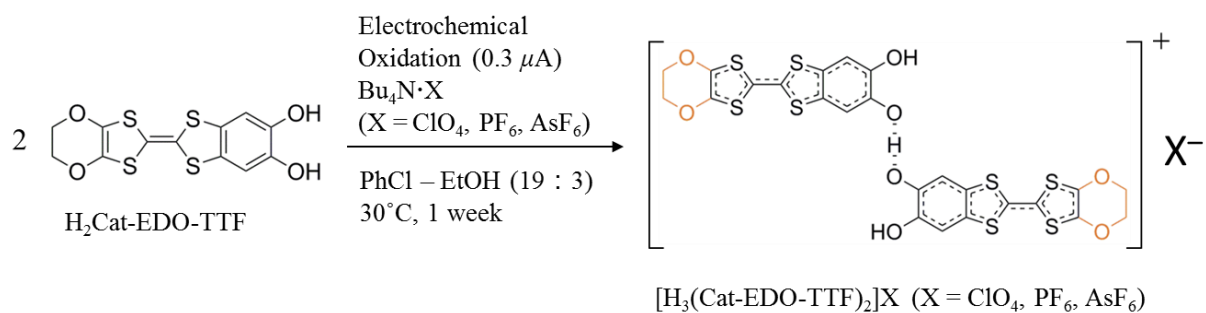
PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub> :  $\beta'$ -1·X) の合成を行った。その結果、すべてのアニオン置換体において $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相) と同型構造の結晶を得ることに成功した。これらの伝導体の物性測定と結晶構造解析の結果から、化学圧力効果による異方的なドナー間の分子間相互作用の変調が見られた。興味深いことに、BF<sub>4</sub> アニオンと同対称性の ClO<sub>4</sub> アニオン置換体では、わずかな体積変化にも関わらず、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> で見られた構造相転移が見られなかった。上記に示したように、3章では、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の水素結合部の動的な幾何学的自由と伝導性、磁性が関連したスイッチング現象を、アニオン置換によるわずかな格子変調が与える化学圧力効果によって制御することに成功し、その機構解明について知見を得たので述べる。

## 3-2. 結果と考察

### 3-2-1 アニオン置換した水素結合ユニット型伝導体

#### $\beta'$ -[H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]X ( $\beta'$ -1·X: X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の合成

新規アニオン置換体 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) は、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (2章) と同様の電気化学的方法によって合成した。以下に合成 Scheme 3-1 を示す。クロロベンゼンとエタノール (19 : 3) の混合溶媒中に、ドナー分子の H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF と支持電解質の *n*-Bu<sub>4</sub>N·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) を溶解させ、約 1 週間、0.3  $\mu$ A の定電流により電気化学的酸化を行うことによって [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) を黒色板状の結晶として得た。 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> と同様に、エタノールがカテコール部の水酸基の脱プロトン化を促していると考えられる。



Scheme 3-1 水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の合成

### 3-2-2 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の結晶構造

$\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の結晶構造解析は高エネルギー加速器研究所 PF-BL8A のシンクロトロン放射光 ( $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ) を用いて行った。Table 3-1 に結晶学的データを示す。 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) は、空間群 *P*-1 であり、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相) と同型構造であり、Cat-EDO-TTF 分子同士が二面角 $\sim 180^\circ$  の脱プロトン型水素結合 [O $\cdots$ H $\cdots$ O]<sup>-</sup> で連結された水素結合ユニットと 1 分子のアニオン X を結晶中に含んでいた (Fig. 3-1 (a), (b), (d), (e), (g), (h), (j), (k))。アニオン分子の中心には対称心が存在しており、BF<sub>4</sub> アニオンと同様の四面体構造である ClO<sub>4</sub> アニオンでは、位置のおよび熱的ディスオーダー構造を有している (Fig. 3-1, (c), (f), (i), (l))。 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の水素結合ユニット構造と同様に水素結合の酸素間の中心に対称心が存在しており、2 つの Cat-EDOTTF 分子は結晶学的に等価である。水素結合距離 (酸素間距離 O $\cdots$ O) は、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相) で 2.455(3) Å であったのに対して、 $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> では 2.456(4) Å, 1·PF<sub>6</sub> では 2.465(3) Å, 1·AsF<sub>6</sub> では 2.460(5) Å であり、アニオンの体積によらず同程度の結合距離を有していることが分かった (Fig. 3-1, (a), (d), (g), (j))。TTF 骨格の結合長からドナー分子の電荷状態を見積もったところ (Table 3-2)、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (+0.92(5)) と同様に、 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub> (+0.96(5)), PF<sub>6</sub> (+0.95(9)), AsF<sub>6</sub> (+0.92(6))) における水素結合ユニット中のドナー分子は $\sim +1$  の酸化状態であることが分かった。つまり、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> と同様の電荷状態を持つカチオン性水素結合ユニット [H<sub>3</sub>(Cat-EDO-TTF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> を形成している。

Fig. 3-3 に示すように、水素結合ユニット構造と対アニオンの間には、アニオンの立体構造の違いを反映した原子間コンタクトの違いが見られた。4 面体アニオン BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub> では、vdW とより短い原子間コンタクトを 3 方向に形成しているのに対して、8 面体アニオン PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub> では、4 方向に形成している。4 面体アニオンの熱温度因子に比べて、8 面体アニオンは小さな熱温度因子を有しており、アニオンの立体構造またはサイズ増大による原子間コンタクトの増加に起因して熱運動が抑えられていると考えられる。

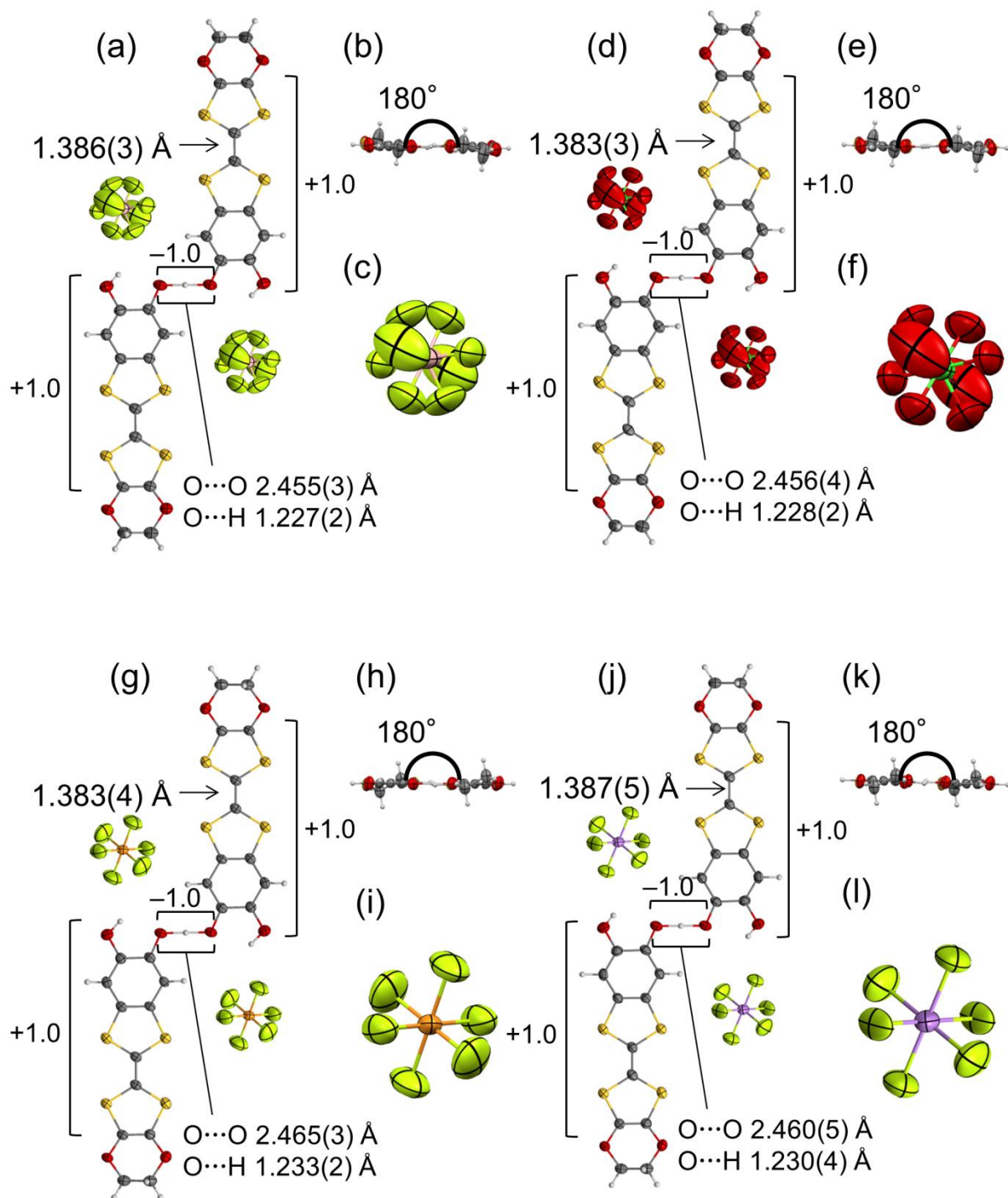


Fig. 3-1  $\beta'$ -1·X [(a)-(c); X = BF<sub>4</sub> (270 K) [5], (d)-(f); X = ClO<sub>4</sub> (298 K), (g)-(i); X = PF<sub>6</sub> (270 K), (j)-(l); X = AsF<sub>6</sub> (270 K)] の水素結合ユニット構造とアニオン構造

Table 3-1  $\beta'$ -1·X (X = BF<sub>4</sub> [5], ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の結晶学的データ

	$\beta'$ -1·ClO <sub>4</sub>	$\beta'$ -1·PF <sub>6</sub>	$\beta'$ -1·AsF <sub>6</sub>	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> [3]
Formula	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>12</sub> S <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> O <sub>8</sub> PS <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> AsF <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub> B <sub>1</sub> F <sub>4</sub>
Formula weight	787.31	832.86	876.77	774.66
Crystal System	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space Group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> / Å	7.2808(4)	7.2482(2)	7.2247(5)	7.2409(3)
<i>b</i> / Å	9.8586(8)	10.2680(3)	10.4855(9)	9.7683(5)
<i>c</i> / Å	10.8660(8)	10.8587(7)	10.8336(9)	10.8941(6)
$\alpha$ / °	66.382(2)	65.373(1)	64.610(2)	66.6688(13)
$\beta$ / °	85.050(3)	85.602(2)	85.799(3)	85.6578(18)
$\gamma$ / °	78.872(3)	79.458(2)	79.794(3)	79.0863(19)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	701.15(9)	722.24(6)	729.69(10)	695.62(6)
Z value	1	1	1	1
Temperature / K	298	270	270	270
<i>d</i> <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.864	1.910	1.995	1.849
$\lambda$ / Å	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
# of observations	2159	2554	1824	2452
# of variables	236	227	227	232
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.0σ( <i>I</i> ))	0.0455	0.0546	0.0405	0.0435
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1375	0.1478	0.1127	0.1348
GOF	1.097	1.067	1.013	1.060

Table 3-2  $\beta'$ -1·X (X = BF<sub>4</sub> [5], ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) における TTF 骨格の結合長からの電荷見積もり。κ-H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> と同様に、BEDT-TTF 塩で適用される式[6] から求めた電荷の値 Q、および Cat-TTF 塩での補正[8] を行った荷の値 Q' を計算した。

	$\beta'$ -1·ClO <sub>4</sub>	$\beta'$ -1·PF <sub>6</sub>	$\beta'$ -1·AsF <sub>6</sub>	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (高温相) [5]	H <sub>2</sub> Cat-EDO-TTF [5]
a / Å	1.383(3)	1.383(4)	1.387(5)	1.386(3)	1.347(8)
b / Å	1.729(2)	1.727(2)	1.724(4)	1.728(2)	1.755(3)
	1.715(3)	1.721(3)	1.720(5)	1.714(3)	1.755(3)
b' / Å	1.717(3)	1.724(2)	1.719(4)	1.722(3)	1.770(3)
	1.711(2)	1.722(3)	1.720(5)	1.723(2)	1.770(3)
c / Å	1.740(3)	1.744(3)	1.738(4)	1.740(3)	1.760(4)
	1.730(2)	1.729(2)	1.733(3)	1.729(2)	1.760(4)
c' / Å	1.722(3)	1.730(3)	1.727(3)	1.722(3)	1.756(4)
	1.724(3)	1.719(2)	1.729(4)	1.731(3)	1.756(4)
d / Å	1.407(4)	1.408(4)	1.399(7)	1.404(4)	1.394(6)
d' / Å	1.340(5)	1.350(4)	1.341(7)	1.338(5)	1.315(6)
$\delta^a$ / Å	0.701(6)	0.699(8)	0.70(1)	0.696(6)	0.774(6)
$\delta^{b'}$ / Å	0.681(6)	0.686(6)	0.69(1)	0.692(7)	0.864(6)
Q <sup>c</sup>	1.19(3)	1.18(3)	1.16(5)	1.16(3)	0.24(3)
Q' <sup>d</sup>	0.96(5)	0.95(5)	0.92(6)	0.92(5)	0

$$^a \delta = b+c-a-d, ^b \delta' = b'+c'-a'-d', ^c Q = 6.347-7.463 \cdot (\delta+\delta')/2, ^d Q' = Q-0.235$$

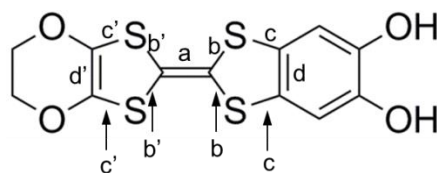


Fig. 3-2 Cat-EDO-TTF の化学結合.

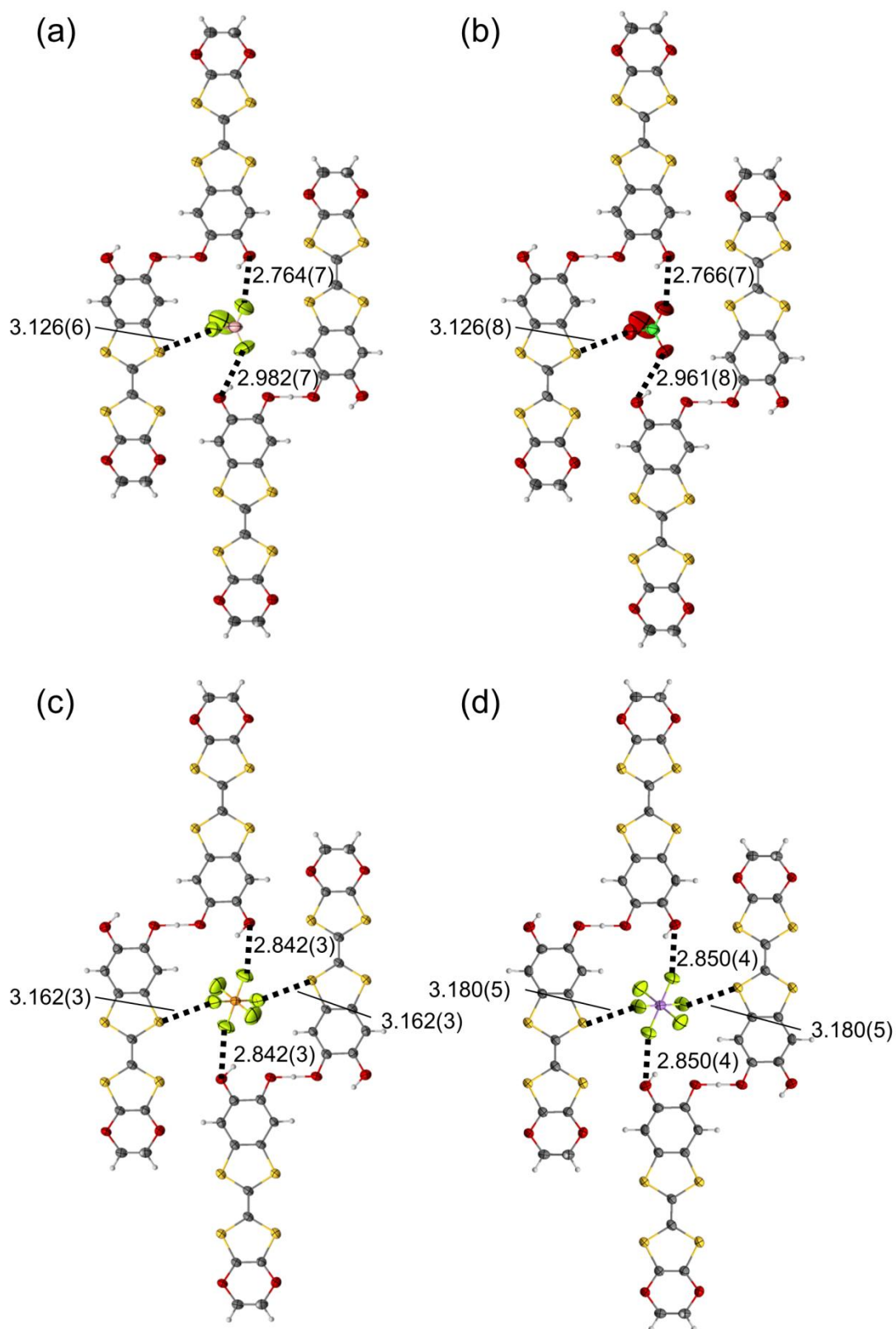


Fig. 3-3  $\beta'$ - $1 \cdot X$  ( $X =$  (a)  $\text{BF}_4$  [5] (270 K), (b)  $\text{ClO}_4$  (298 K), (c)  $\text{PF}_6$  (270 K), (d)  $\text{AsF}_6$  (270 K)) の水素結合ユニットとアニオンの vdW 和より短い原子間距離

Fig. 3-4 に示すように、 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) は、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の高温相と同じ分子配列様式を形成しており、ab 面に伝導層が存在している。つまり、水素結合ユニットの片側ドナー分子同士からなるダイマー構造 (Fig. 3-4(b)) が、a 軸方向に  $\pi$  積層しており、bc 面でドナー分子同士は side-by-side の相互作用で繋がっている。ダイマー内には S··S コンタクトと C··S コンタクトが存在し、それぞれのアニオン置換体のダイマー内距離は、~3.41 Å と大きな変化は見られない (Fig. 3-5, Table 3-3)。すべての結晶において、強いダイマー構造を形成している。一方で、ダイマー間距離はアニオン体積の増加に伴って 3.60 Å ( $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>, 270 K) から 3.52 Å ( $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub>, 270 K) と短くなっていることが分かった (Table 3-3)。

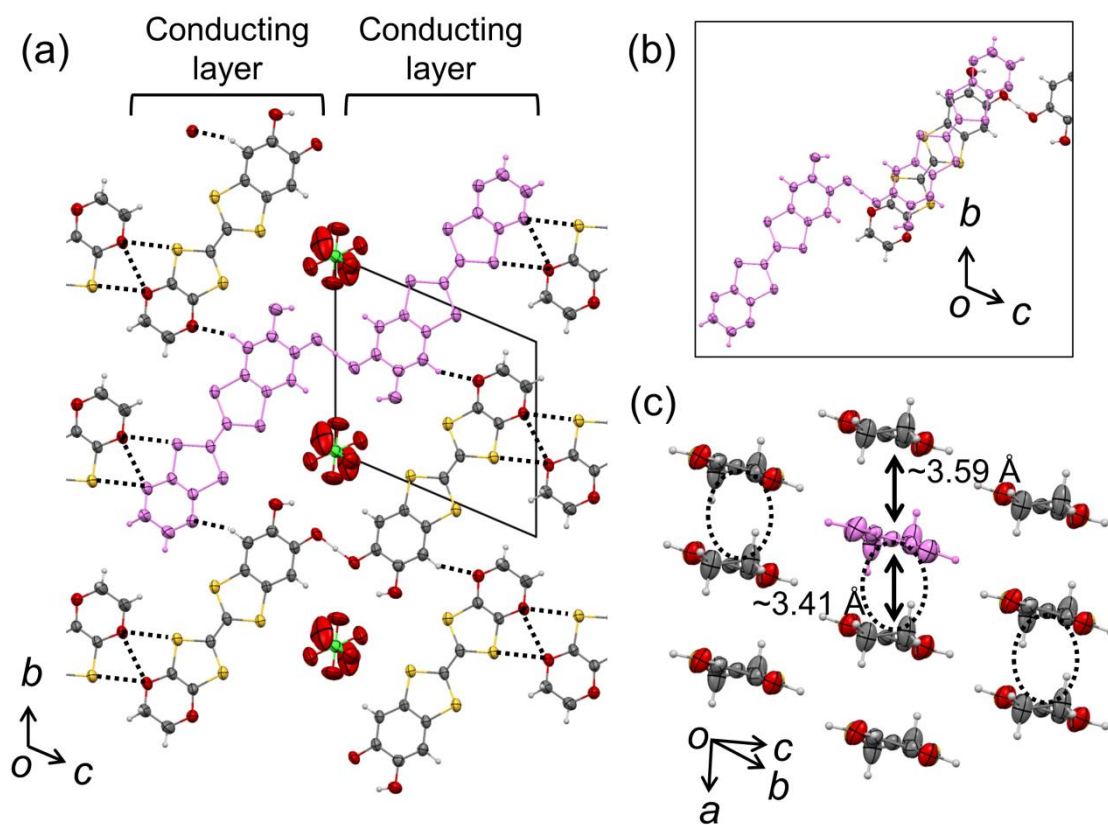


Fig 3-4  $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> (270 K) の(a) bc 面から見た水素結合ユニット配列, (b) 水素結合ユニットの重なり, (c) 伝導層内の分子配列 (点線はダイマー構造を表す)



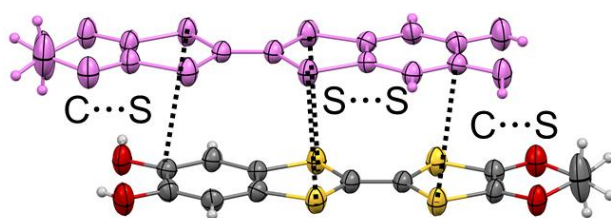


Fig. 3-5 ダイマー内の原子間接触

Table 3-3  $\beta'-1 \cdot X$  ( $X = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) のダイマー内の原子間距離

	$\beta'-1 \cdot \text{BF}_4$ (270 K) [5]	$\beta'-1 \cdot \text{ClO}_4$ (298 K)	$\beta'-1 \cdot \text{PF}_6$ (270 K)	$\beta'-1 \cdot \text{AsF}_6$ (270 K)
$\text{S} \cdots \text{S} / \text{\AA}$	3.451(1)	3.472(1)	3.461(1)	3.456(2)
$\text{C} \cdots \text{S} / \text{\AA}$	3.473(4)	3.472(4)	3.423(4)	3.407(5)
Intradimer distance / $\text{\AA}$	3.41	3.41	3.41	3.41
Interdimer distance / $\text{\AA}$	3.60	3.59	3.54	3.52

### 3-2-3 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の $\pi$ 電子物性

$\beta'$ -1·X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) のアニオン置換効果を調査するために電気伝導度や磁化率の測定を行ったところ、以下に示すように、化学圧力効果がこれらの  $\pi$  電子物性に重要な変化を与えていることが分かった。Fig. 3-6 に 1·X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率測定は、板状結晶の長軸方向である分子積層方向 (*a* 軸) について 4 端子法を用いて行った。前章で報告した  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (高温相) は、室温抵抗率 50  $\Omega\cdot\text{cm}$  と活性化エネルギー 135 meV の半導体的挙動を示し、約 210 K 付近で、ヒステリシスを伴った半導体-半導体転移を起こす。今回合成した  $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) は全て半導体的挙動を示し、それぞれの活性化エネルギーはそれぞれ 124 meV ( $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>), 186 meV ( $\beta'$ -1·PF<sub>6</sub>), 189 meV ( $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub>) であった。また、室温抵抗率は 100  $\Omega\cdot\text{cm}$  ( $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>), 1500  $\Omega\cdot\text{cm}$  ( $\beta'$ -1·PF<sub>6</sub>), 1700  $\Omega\cdot\text{cm}$  ( $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub>) とアニオン体積の増加に伴い 1 桁から 2 桁近く増加することが分かり、結晶内に化学圧力効果が働いていることが示唆された。また興味深いことに、1·BF<sub>4</sub> で見られた、構造相転移挙動 ( $\beta'$ 型から  $\alpha$ 型へのドナー配列変化) に由来する伝導度の異常は、今回の測定範囲において  $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) では見られなかった。

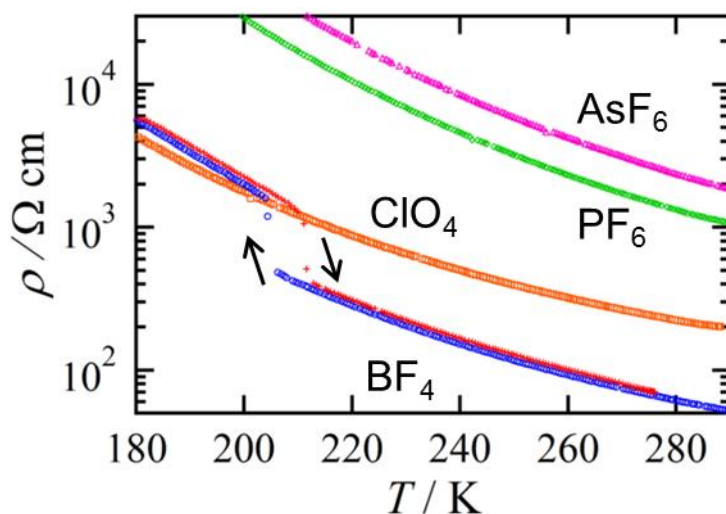


Fig. 3-6 1·X (X = BF<sub>4</sub> [5], ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の抵抗率温度依存性

Table 3-4  $\beta'$ -1·X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の室温電気抵抗率と活性化エネルギー

	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> [5]	$\beta'$ -1·ClO <sub>4</sub>	$\beta'$ -1·PF <sub>6</sub>	$\beta'$ -1·AsF <sub>6</sub>
$\rho_{R.T.} / \Omega\cdot\text{cm}$	50	100	1500	1700
$E_a / \text{meV}$	135	124	186	189

次に、多結晶のサンプルを用いて磁化率測定を 2-300K の範囲で行った結果を Fig. 3-7 に示す。 $\beta'-1\cdot X$  ( $X = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) は室温において小さな $\chi_M T$  値 0.03 ~ 0.08 emu·K/mol を示し、温度低下とともに $\chi_M T \sim 0$  emu·K/mol となったことから、 $\beta'-1\cdot\text{BF}_4$  と同様に強いダイマー性を有していると考えられ、構造解析の結果と一致する (Fig. 3-5, Table 3-3)。そこで、Singlet-Triplet dimer モデル[8] を用いてフィッティングを行ったところ、 $2J/k_B \sim -1500 \sim -1800$  K の強い反強磁性的相互作用が示唆された。これらの値は、Table 3-5 に示したように、DFT 計算から得られたダイマー内の相互作用 ( $\beta'-1\cdot\text{ClO}_4 = -1765$  K,  $\beta'-1\cdot\text{PF}_6 = -1996$  K,  $\beta'-1\cdot\text{AsF}_6 = -1925$  K) の計算結果ともほぼ一致している。 $\beta'-1\cdot\text{ClO}_4$  は小さな値を有していることから、ダイマー内の反強磁性相互作用が 4 つの塩の中でも弱いと考えられる。磁化率測定においても伝導度測定と同様に、 $1\cdot\text{BF}_4$  に見られる磁化率の異常は観測されなかった。

以上の結果から、 $\beta'-1\cdot X$  ( $X = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) では、アニオン置換によって大きく室温抵抗率が異なっており、系内に化学圧力効果が働いていることが示唆された。さらに、 $\beta'-1\cdot X$  ( $X = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) が $\beta'-1\cdot\text{BF}_4$  と同形構造であるにもかかわらず、水素結合ユニットの屈曲を伴った構造相転移現象 (2 章) が見られなかったことはとても興味深い結果である。そこで、アニオン置換が結晶構造へ与える変調効果を調べることで、化学圧力と電子物性や相転移のメカニズムの関係性について考察した。

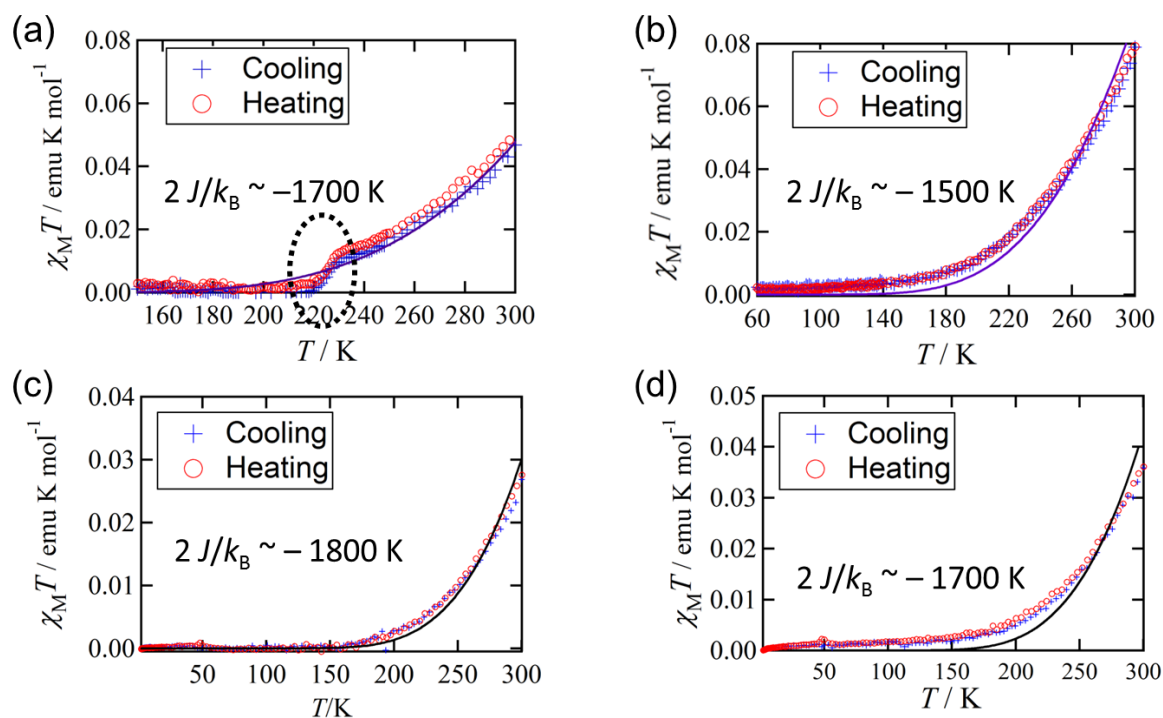


Fig. 3-7  $1\cdot X$  ( $X =$  (a)  $\text{BF}_4$  [5], (b)  $\text{ClO}_4$ , (c)  $\text{PF}_6$ , (d)  $\text{AsF}_6$ ) の磁化率温度依存性

Table 3-5 DFT (B3LYP/6-31G(d)) による  $\pi$  ダイマー間相互作用  $2J/k_B$  の計算結果

Compound	$\beta'$ -1·ClO <sub>4</sub> (298 K)	$\beta'$ -1·PF <sub>6</sub> (270 K)	$\beta'$ -1·AsF <sub>6</sub> (270 K)	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (270 K) [5]
$\langle S^2 \rangle_{BS}$	0.7784	0.7329	0.7512	0.7647
$\langle S^2 \rangle_T$	2.0307	2.0301	2.0309	2.0317
$E_{BS}$ / hartree	-4709.7979	-4709.8913	-4709.8871	-4709.7664
$E_T$ / hartree	-4709.7944	-4709.8872	-4709.8832	-4709.7627
$E_{BS} - E_T$ / K	-1105.2	-1294.7	-1231.5	-1170.6
$2Jk_B^{-1}$ / K	-1765.1	-1996.1	-1924.7	-1847.9

### 3-2-4 アニオン置換による異方的化学圧力効果の考察と $\pi$ 電子物性との相関

アニオン置換が  $\pi$  電子物性に与える影響を考察するために、それぞれの結晶構造パラメーターを比較した。Fig. 3-8(a) に示したように、アニオン体積の増加に伴って単位胞体積は増加し ( $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>: 695.62(6) Å<sup>3</sup> →  $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>: 701.15(9) Å<sup>3</sup> →  $\beta'$ -1·PF<sub>6</sub>: 722.24(6) Å<sup>3</sup> →  $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub>: 729.69(10) Å<sup>3</sup>)、同時に  $b$  軸も伸長していることが分かる。一方で、 $a$ ,  $c$  軸は、ほとんど変化がない。つまり、アニオン体積の増加に伴う負の化学圧力効果は  $b$  軸方向の構造変化と関連していると考えられる。また、伝導層 ( $ab$  面) が  $b$  軸を含むことから、負の化学圧力によって室温抵抗率が増加していることも一致している。

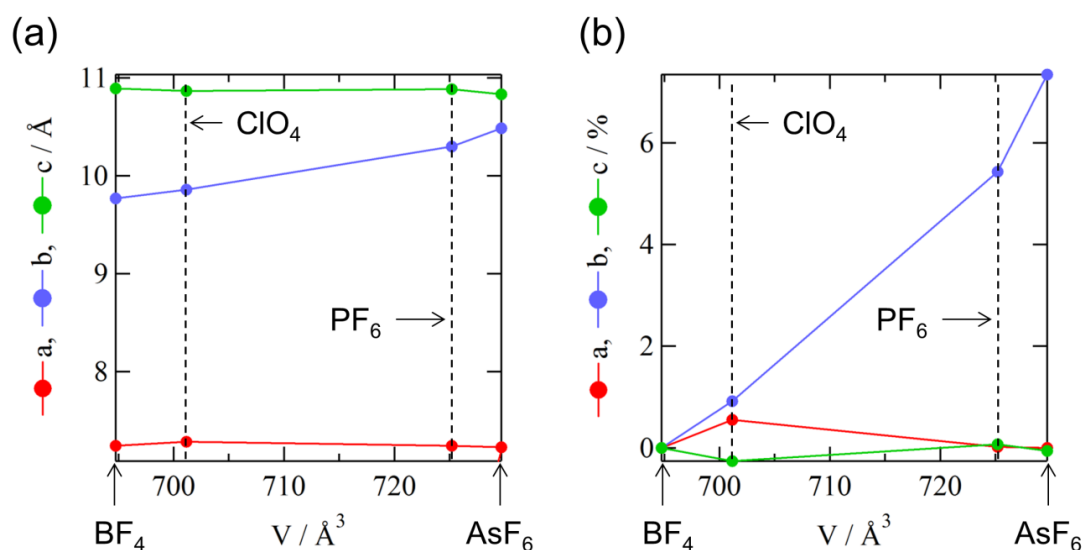


Fig. 3-8 アニオン置換による単位胞体積変化に対する (a) 格子定数の変化と (b)  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>を基準とした各変化の割合

そこで、 $b$  軸方向の構造変化が分子間相互作用に与える影響について調べるために、 $\beta'$ -1·X ( $X = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) の伝導層内の各移動積分を計算した (Fig. 3-9, Table 3-6)。その結果、アニオン体積の増加に伴って、 $b$  軸方向を含む相互作用 C や相互作用 D が減少していることが分かった。中でも、相互作用 C では、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (51 meV) →  $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> (41 meV) →  $\beta'$ -1·PF<sub>6</sub> (20 meV) →  $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub> (13 meV) となり、アニオン体積に関連した大きな減少が見られた。これは、Table 3-7に見られるように、相互作用 C を形成するドナー間 side-by-side 方向の①S···S コンタクト距離 (Fig. 3-9(b)) が  $b$  軸の増加に伴って伸長していることと一致している ( $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>: 3.575(1) Å →  $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>: 3.661(1) Å →  $\beta'$ -1·PF<sub>6</sub>: 3.947(3) Å →  $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub>: 4.128(2) Å)。それ故に、対アニオンの体積増加は、異方的な化学圧力効果として伝導層内のダイマー間相互作用 C (Fig. 3-9(b)) を主に減少さ

せており、結果として、室温抵抗率が増加していると考えられる。相互作用 D (Fig. 3-9(c)) では、対アニオンの体積増加によって、②C(H)⋯O 距離 (Fig. 3-9(c)②) は 3.481(4) Å から 3.375(7) Å とわずかに短くなっているが、③C(H)⋯S 距離 (Fig. 3-9(c)) が 3.737(4) Å から 4.194(6) Å と伸長しており、結果として僅かな相互作用の減少が見られたと考えられる。また、伝導層内の相互作用ではないが、Fig. 3-9(c) に示す④S⋯O コンタクト (Fig. 3-9(c)) や⑤O⋯O コンタクト (Fig. 3-9(c)) もアニオン体積の増加に伴って 3.032(2) Å から 3.052(4) Å、3.025(3) Å から 3.094(7) Å とそれぞれ伸長しており、*b* 軸方向への負の化学圧力効果が見られる。一方で、*a* 軸方向のダイマー内相互作用 A やダイマー間相互作用 B では、アニオン体積に依存性は見られない (Fig. 3-8(b))。その中では、ダイマー内の相互作用 A は  $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> で 127 mV と僅かに小さく、DFT 計算 (Table 3-5,  $2J/k_B = -1798.1$  K) や抵抗率測定における低い活性化エネルギー (Table 3-4, 124 meV)、また、大きな室温磁化率 ( $\chi_M T \sim 0.08$  emu·mol<sup>-1</sup>) の結果と一致している。以上のように、対アニオン置換は *b* 軸方向の化学圧力として働き、 $\pi$  電子物性と相関していることが分かった。

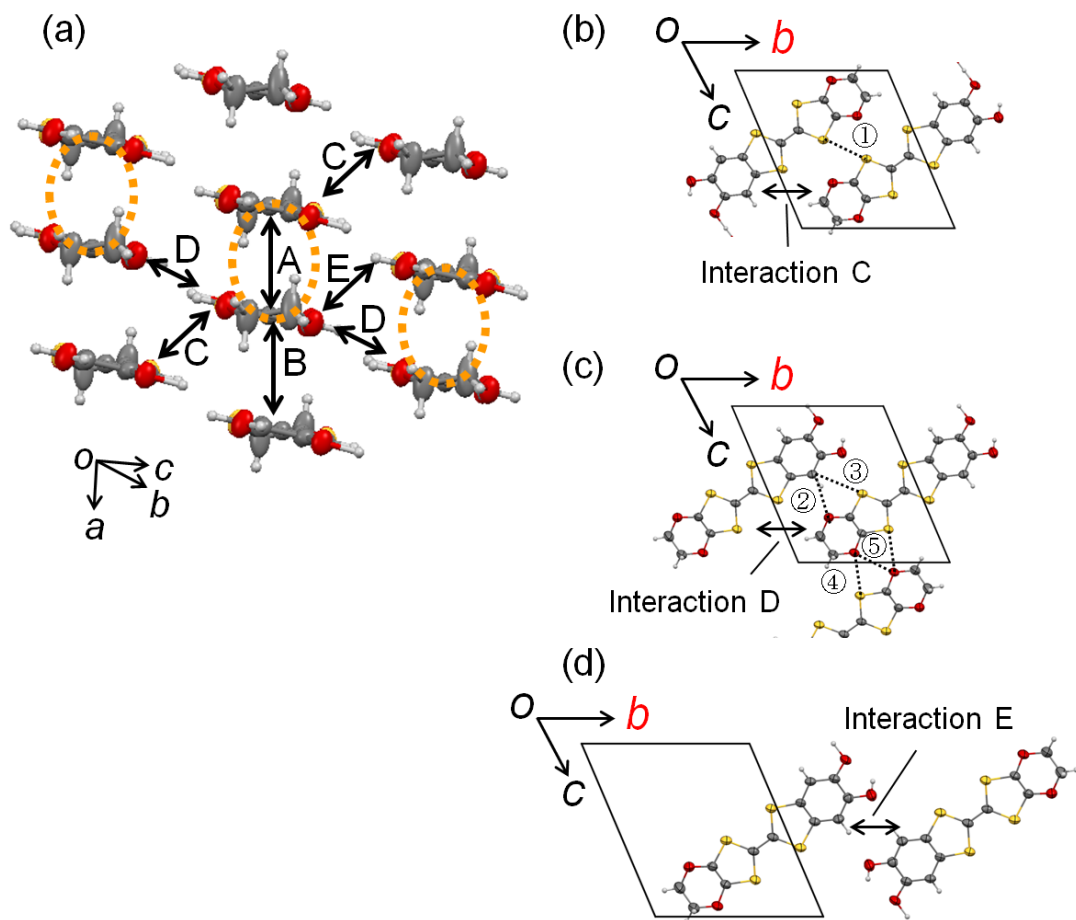


Fig 3-9 (a) 伝導層中の分子配列における分子間相互作用 (b) 相互作用 C (c) 相互作用 D と (d) 相互作用 E

Table 3-6  $\beta'$ -1·X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の伝導層 (Fig. 3-9(a)) における移動積分

Transfer integral	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (270 K) [5]	$\beta'$ -1·ClO <sub>4</sub> (298 K)	$\beta'$ -1·PF <sub>6</sub> (270 K)	$\beta'$ -1·AsF <sub>6</sub> (270 K)
A / meV	134	127	132	138
B / meV	4	3	1	2.1
C / meV	51	41	20	13
D / meV	0.7	0.7	0.6	0.6
E / meV	0.05	0.06	0.05	0.06

Table 3-7  $\beta'$ -1·X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) における分子間の原子間近接距離

	$\beta'$ -1·BF <sub>4</sub> (270K) [5]	$\beta'$ -1·ClO <sub>4</sub> (298K)	$\beta'$ -1·PF <sub>6</sub> (270K)	$\beta'$ -1·AsF <sub>6</sub> (270K)
① S···S / Å	3.575(1)	3.661(1)	3.947(3)	4.128(2)
② C(H)···O / Å	3.481(4)	3.464(5)	3.396(4)	3.375(7)
③ C(H)···S / Å	3.737(4)	3.793(4)	4.035(4)	4.194(6)
④ S···O / Å	3.032(2)	3.046(2)	3.057(2)	3.052(4)
⑤ O···O / Å	3.025(3)	3.034(5)	3.078(4)	3.094(7)

### 3-2-5. $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の構造相転移メカニズムの考察

今回、合成したアニオン置換体 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) が前章の $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>と同型構造であるにも関わらず、物性の測定温度範囲において、相転移現象を示さなかったことは驚くべき結果である。特に、対アニオンをBF<sub>4</sub>からClO<sub>4</sub>へ置換した時のわずかな体積変化 ( $\Delta V = +0.91\%$ ) が、構造相転移挙動を制御していることは興味深い(Fig. 3-8)。この物性挙動の違いとして、含有するアニオン自身の電気陰性度や熱運動の違い、またアニオン置換による伝導層への化学圧力効果などの違いが考えられる。

室温付近での $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>のBF<sub>4</sub>アニオンと $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>のClO<sub>4</sub>アニオンにおいて、ドナー分子との原子間距離 [Fig.3-3(a) (X = BF<sub>4</sub>, 270 K), (b) (X = ClO<sub>4</sub>, 298 K)] に大きな違いはない。一方で、対アニオンとTTF骨格の正電荷の間の静電的相互作用を考えると、ClO<sub>4</sub>アニオンとTTF骨格上のS原子とのO···S相互作用より、BF<sub>4</sub>アニオンの場合のF···Sコンタクトの方が、電気陰性度の高いフッ素原子で接触しているため、より安定であると考えられる。 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の転移に伴うこのF···Sコンタクト距離の変化は、低温相の結晶学的に二分子独立のBF<sub>4</sub>アニオンで異なっており、片方は伸長するのに対して (Fig. 3-10(a))、もう片方は少し収縮する (Fig. 3-10(b))。つまり、片方のBF<sub>4</sub>サイトでは安定化し、他方では若干の不安定化がある。このような、静電的相互作用の利得が相転移に関係していると考えられるが、同様のS···F相互作用が存在する $\beta'$ -1·PF<sub>6</sub>や $\beta'$ -1·AsF<sub>6</sub> [Fig.3-3(c) (X = PF<sub>6</sub>, 270 K), (d) (X = AsF<sub>6</sub>, 270 K)]では、相転移が観測されていない。つまり、静電的相互作用の利得だけでなく、アニオンの熱運動または、化学圧力効果の重要性が示唆される。

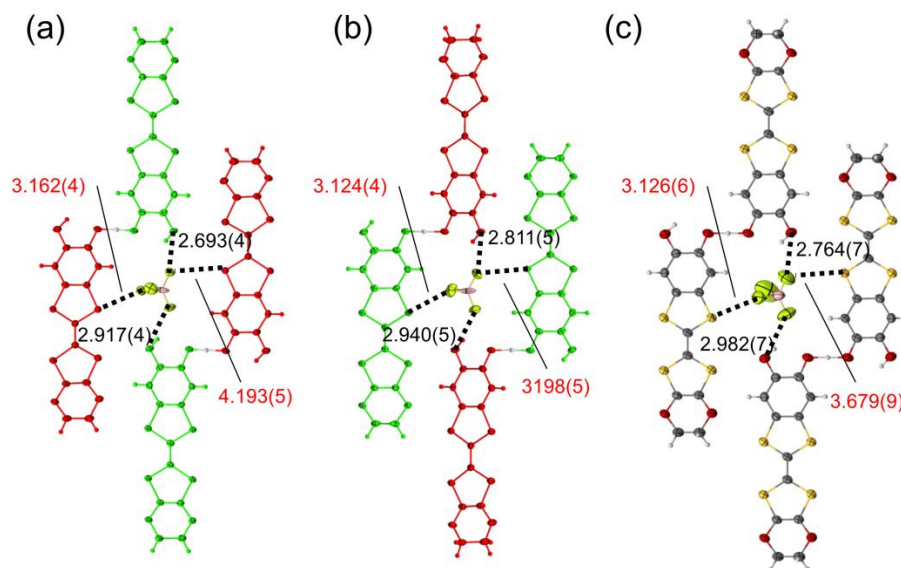


Fig. 3-10  $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の転移に伴うこのF···Sコンタクト距離の変化 [5] (a), (b) 150 K と(c) 270 K



また、室温付近での $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>のBF<sub>4</sub>アニオンと1·ClO<sub>4</sub>のClO<sub>4</sub>アニオンにおいて、アニオンの熱温度因子の大きさは類似しており[Fig.3-1(c) (X = BF<sub>4</sub>, 270 K), (f) (X = ClO<sub>4</sub>, 298 K)]、アニオン自身の熱運動やその周辺環境に大きな違いは見られない。そこで、このアニオン置換が与える影響についてより詳細に議論するために、シンクロトロン放射光を用いて150 Kにおける $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>と240 Kにおける $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の結晶構造解析を行った。それぞれの結晶学的データを Table 3-8 に示す。

Fig. 3-11 に示すように、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (270K) と $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> (298K) において、アニオンは同程度の熱温度因子を有していると思われる。相転移直上の $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (240K) のBF<sub>4</sub>アニオンの熱温度因子は、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (270K) より小さくなっており、熱運動が抑えられている。一方で、物性測定範囲で転移が観測されなかった $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>においても、 $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> (150K) でのClO<sub>4</sub>アニオンは、位置的な乱れを残しながら、その熱温度因子は $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> (298K) より小さくなっており、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の相転移挙動を誘起しているとは考えにくい。それ故に、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>と $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>での物性挙動の違いは、*b*軸方向への異方的な化学圧力効果によって変調されるドナー分子間相互作用が重要な役割を果たしていることを示唆している。

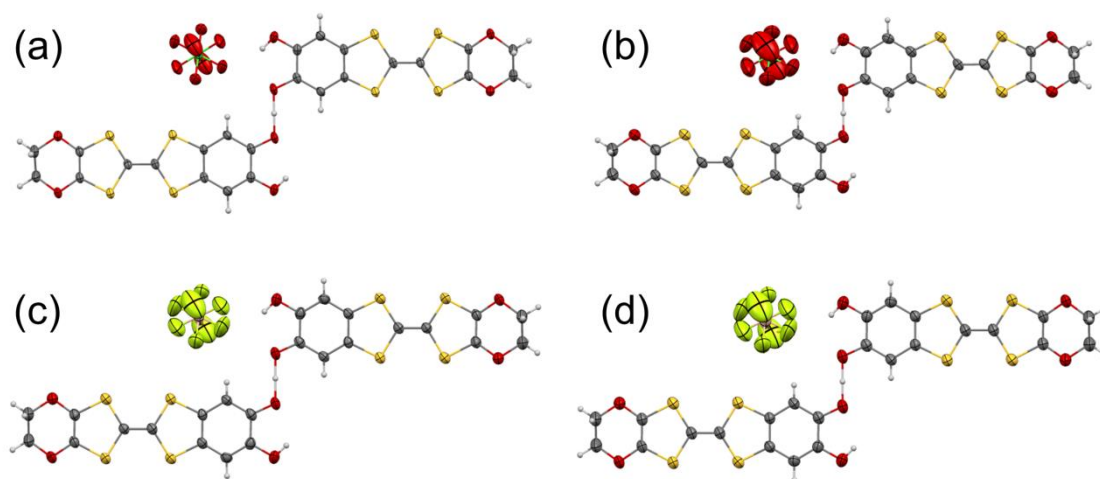


Fig.3-11  $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>の水素結合ユニット構造とアニオン構造 (a) 150 K, (b) 298 K と $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の水素結合ユニット構造とアニオン構造 (c) 240 K, (d) 270 K

Table 3-8  $\mathbf{1 \cdot BF_4}$  (240 K ( $\beta'$ -), 150 K ( $\alpha$ -) [5]) と  $\mathbf{\beta' \cdot 1 \cdot ClO_4}$  (150 K) の結晶学的データ

	$\beta' \cdot 1 \cdot BF_4$ (240 K)	$\alpha \cdot 1 \cdot BF_4$ (150 K) [5]	$\beta' \cdot 1 \cdot ClO_4$ (150 K)
Formula	$C_{24}H_{15}O_8S_8B_1F_4$	$C_{24}H_{15}O_8S_8B_1F_4$	$C_{24}H_{15}ClO_{12}S_8$
Formula weight	774.66	774.66	787.31
Crystal System	triclinic	triclinic	triclinic
Space Group	$P-1$ (#2)	$P-1$ (#2)	$P-1$ (#2)
$a / \text{\AA}$	7.2244(2)	7.1203(2)	7.1809(5)
$b / \text{\AA}$	9.7489(3)	10.9390(4)	9.8084(9)
$c / \text{\AA}$	10.8919(7)	18.0093(7)	10.851(1)
$\alpha / ^\circ$	66.737(1)	78.1857(8)	66.647(3)
$\beta / ^\circ$	85.514(2)	82.3285(10)	84.880(3)
$\gamma / ^\circ$	79.059(2)	89.7204(11)	78.699(3)
$V / \text{\AA}^3$	691.94(6)	1358.06(8)	688.0(1)
Z value	1	2	1
Temperature / K	240	150	150
$d_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.859	1.894	1.900
$\lambda / \text{\AA}$	1.0000	1.0000	1.0000
# of observations	1726	3304	1700
# of variables	236	473	236
$R_1 (I > 2.0\sigma(I))$	0.0381	0.0330	0.0446
$wR_2$ (all data)	0.1115	0.0958	0.1323
GOF	1.097	1.048	1.104

そこで、 $b$  軸方向の化学圧力効果による  $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  と  $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  の分子間相互作用の変化に注目した。4-2-4 で述べたように、アニオン置換による大きな変化として、相互作用 C の変化が  $\sim 10$  meV [ $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  (270 K, 51.0 meV)  $\rightarrow$   $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  (298 K, 41.0 meV)] と大きく、それに対応して①S $\cdots$ S コンタクト距離の伸長 [ $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  (270 K) : 3.575(1) Å  $\rightarrow$   $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  (298 K) : 3.661(1)] が見られる (Table 3-9)。つまり、 $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  のみに見られた相転移現象では、相互作用 C や①S $\cdots$ S コンタクト距離の変化が重要な役割を担っていることが示唆される。実際に、このアニオン置換によって、 $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  (270 K) の S $\cdots$ S 距離では、vdW 和 (S $\cdots$ S = 3.60 Å) 以下の 3.575(1) Å を有しているのに対して、 $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  (270 K) ではそれより長い 3.661(1) Å を有するという、大きな違いが見られる。つまり、 $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  (270 K) では  $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  (298 K) に比べて、ドナー分子間の side-by-side 方向の①S $\cdots$ S コンタクトによって有効な化学圧力が印加されていると考えられる。

Table 3-9  $1\cdot\text{BF}_4$  (270 K, 240 K, 150 K) と  $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  (298 K, 150 K) の伝導層 (Fig. 3-9(a)) における移動積分

Transfer integral	$\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$ [5]	$\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$	$\alpha$ - $1\cdot\text{BF}_4$ [5]	$\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$	$\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$
	(270 K)	(240 K)	(150 K)	(298 K)	(150 K)
A / meV	134	139	177, 166	127	144
B / meV	4	6.8	43.8, 4.0	3	3.8
C / meV	51.0	52.4	25.3	41.0	51.0
D / meV	0.7	0.5	6.5, 0.13	0.7	0.6
E / meV	0.05	0.08	0.08	0.06	0.11

Table 3-10  $1\cdot\text{BF}_4$  と  $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  の温度の違いによる原子間接触 (Fig. 3-9(b), (c)) 距離の変化

	$\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$	$\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$	$\alpha$ - $1\cdot\text{BF}_4$	$\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$	$\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$
	(270 K) [5]	(240 K)	(150 K) [5]	(298 K)	(150 K)
① S $\cdots$ S / Å	3.575(1)	3.554(1)	3.5542(9)	3.661(1)	3.571(1)
② C(H) $\cdots$ O / Å	3.481(4)	3.481(5)	3.257(3), 3.874(3)	3.464(5)	3.459(6)
③ C(H) $\cdots$ S / Å	3.737(4)	3.722(5)	3.359(2), 4.092(3)	3.793(4)	3.750(5)
④ S $\cdots$ O / Å	3.032(2)	3.030(3)	3.069(2), 3.097(2)	3.046(2)	3.011(4)
⑤ O $\cdots$ O / Å	3.025(3)	3.018(5)	3.048(2)	3.034(5)	3.004(5)

この S⋯S 方向からの異方的な化学圧力と磁気物性の相関を調べるために、Table3-10 に基づき、Fig. 3-12 に横軸 S⋯S 距離 (Fig. 3-9(b) ①)、縦軸に  $\chi_M T$  のプロットを行った。 $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> の S⋯S 距離は、298 K で 3.661(1) Å と vdW 和 (S⋯S = 3.60 Å) より長いが、温度低下と共に短くなり、150 K で vdW 和程度の 3.571(1) Å となる。この時、すでに  $\chi_M T$  は  $\sim 0 \text{ emu K mol}^{-1}$  でほぼ非磁性状態である。一方、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の S⋯S 距離は、270 K で 3.575(1) Å と vdW 和 (S⋯S = 3.60 Å) よりすでに短く、温度低下と共にさらに収縮し、相転移直前の 240 K で 3.554(1) Å となる。つまり、S⋯S 近接により、ドナー分子間により強い内部圧力を有していると考えられる。一方で、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> (240 K) の  $\chi_M T$  値は約  $0.02 \text{ emu K mol}^{-1}$  であり、相転移温度まで有限である。そこで、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> ( $\sim 230 \text{ K}$ ) では、より強いスピンシングレット状態の形成によって、非磁性状態にドロップしてスピン電子系を安定化させるために、ユニット内水素結合が連動して約 30° 屈曲することで S⋯S 近接による歪みを解消し、ドナー間の二量化を推進し(Fig. 3-13)、その結果、 $\beta'$  型から  $\alpha$  型へのドナー配列の劇的な変化を起こしたと考えられる。転移後に、体積収縮しているにもかかわらず  $[\Delta V (\beta'-1\cdot\text{BF}_4, 240 \text{ K} - \alpha-1\cdot\text{BF}_4, 150 \text{ K}) = \sim -12.9 \text{ \AA}^3 / \text{Z}]$ 、S⋯S は 3.5542(9) Å と転移前 (3.554(1) Å) とほぼ変わらないことから、S⋯S 距離の近接が困難であったと考えられる。つまり、1·BF<sub>4</sub> の水素結合自由度を利用した構造相転移では、①S⋯S コンタクト方向からの温度低下による圧力効果とダイマー内でのより強いスピンシングレット形成のエネルギーの利得の両方が相乗的に働くことが重要であると現在のところ考えている。

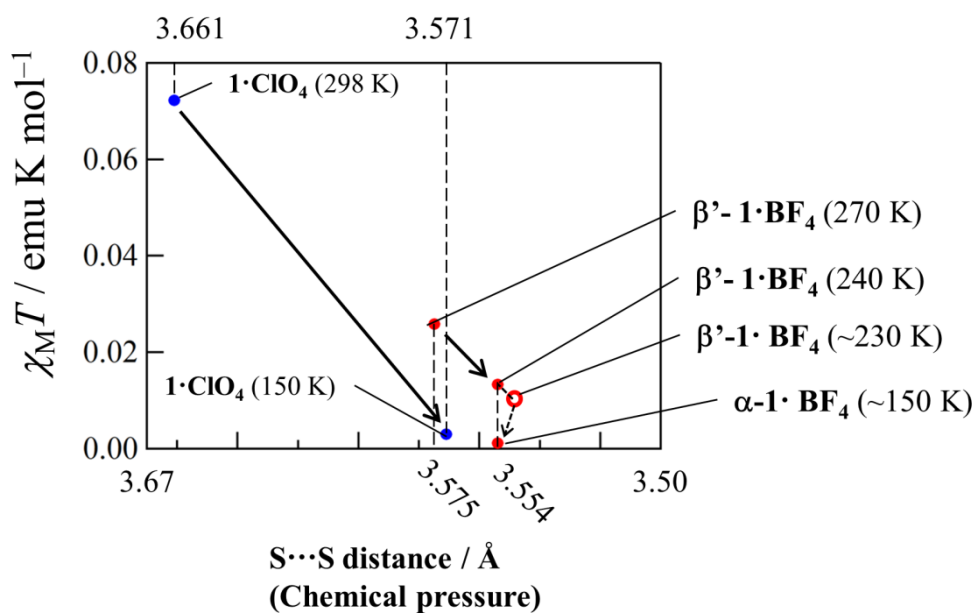


Fig. 3-12 化学圧力とより強いスピンシングレット形成による安定化の相乗的效果による相転移の概念図

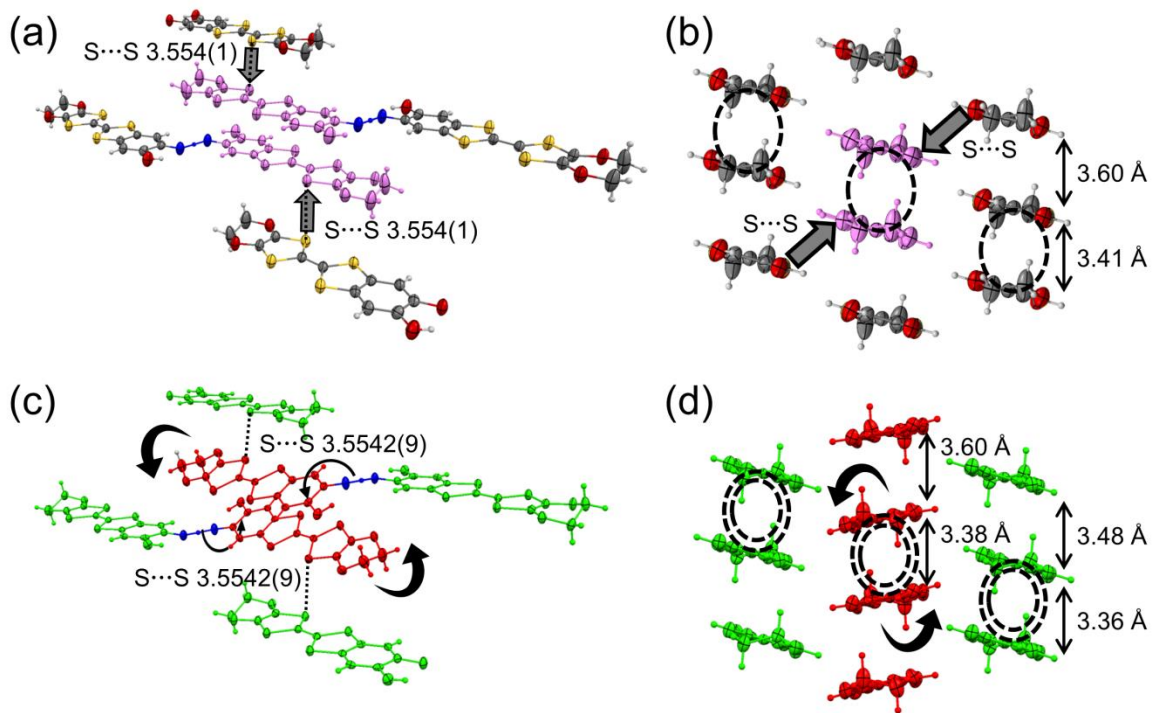


Fig. 3-13  $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$ における (a), (c)  $\text{S}\cdots\text{S}$  コンタクト方向からの内部圧力効果と (b), (d) 伝導層の関係 :  $\beta'$ - $1\cdot\text{BF}_4$  では  $\beta'$ - $1\cdot\text{ClO}_4$  に比べて、化学圧力により、(a), (b) のように太矢印方向の  $\text{S}\cdots\text{S}$  距離が縮小し、その結果、(c) で示す水素結合ユニットの屈曲と (d) に示すより強い二量化 (2 重点線) による非磁性状態への安定化が協同的に働いて、分子配列が  $\beta'$  から  $\alpha$  型へ相転換する。

### 3-3. 結論

第3章では、第2章で紹介した水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>と同型構造を有した新規のアニオン置換体 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) を合成することに成功した。これらの置換体はアニオン体積及び対称性の違いがあるにも関わらず、同型構造であり、アニオンの体積変化を利用した化学圧力効果を調査することができた。その結果、アニオン置換による単位胞体積が増加するに従って、系統的に *b* 軸が大きく伸長しており、一方で *a*, *c* 軸の変化は小さく異方的な負の化学圧力が働いていることが分かった。伝導層 (*ab* 面) は *b* 軸を含むことから、アニオン体積の増加に従って室温抵抗率の上昇が見られた。また、 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の磁化率の温度依存性から、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> と同様の強いダイマー性が示唆された。ダイマー内相互作用は格子変化の小さな *a* 軸方向に存在するため、アニオン体積の変化に依存性は見られず、 $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> がその中では一番弱いダイマー性を有していることが分かった。

さらに、抵抗率や磁化率の測定から 1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) では、同型構造の $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>に見られた相転移現象が見られなかった。特に、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> から $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub> へのわずかなアニオン体積変化 ( $\Delta V = +0.91\%$ ) で劇的に  $\pi$  電子物性が変化するのは非常に珍しく、格子変調に敏感な相転移現象であることが示された。この違いについて化学圧力効果の大きな *b* 軸方向の相互作用変化に着目した結果、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub> の相転移現象では、ダイマー内でのより強いスピンシングレット形成のエネルギーの利得に加えて、S··S コンタクト方向からの圧力効果が相乗的に働くことが重要であることが分かった。この相乗効果は、S··S 方向からの圧力によって水素結合ユニットが屈曲可能であること、つまり水素結合の幾何学的な自由度を利用して、分子間の歪みを解消した結果、より密な構造形成としてダイマー内距離が短くなった結果であると考えられる。今回、本研究で見出された、水素結合自由度と  $\pi$  電子系の新規相関を有する水素結合ユニット型伝導体において、アニオン置換体を合成し、その化学圧力効果を検証できたことは大変意義深い結果である。さらに、この特異な系の相転移現象を調査していくことで、水素結合自由度を利用した外場応答性の機能性物質の開発に期待が持たれる。

## 実験

### 1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の合成

新規結晶 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) は、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の合成条件を参考に合成した[5]。H型セルの片側に H<sub>2</sub>Cat-EDO-TTF (3.0 mg, 8.7 mmol)、両側に支持電解質となる TBA·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) をドナー分子に対して 2 当量ずつ (17.4 mmol) 加えて、アルゴン置換した。脱水エタノール 1.5mL とクロロベンゼン 9.5mL を加えた後、白金電極を H 字管の両側に挿入し、溶液に定電流 (~ 0.3 $\mu$ A) をかけることによって約 1 週間で黒色板状の結晶を得た (~0.5 mg)。

### X 線構造解析

高エネルギー加速器研究所 BL8A の放射光を用いて行った。X 線のエネルギーは 12.4 keV (X 線の波長 $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ) を使用し、振動写真法により回折点を IP (イメージングプレート、Rigaku) で収集した。測定および回折データの処理は Rigaku Rapid AUTO (Rigaku) を使用した。冷却は He ガスの吹付けにより行い、PID 制御により温度制御を行った。結晶構造については結晶構造解析プログラムである Crystal Structure ver. 4.1 (Rigaku) を用いて直接法から求め、最小二乗法により精密化した。 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) のすべてのエチレンジオキシ基の水素は計算によって置いた。

### 電気伝導度測定

$\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の単結晶を用いて、マルチチャンネル交流 4 端子伝導度計 HECS 994C 型 (扶桑製作所) による 4 端子測定を行った。金線(25  $\mu$ m  $\phi$ )と試料の接合にはカーボンペースト (Dotite XC-12, JEOL)、を用いた。

### 磁化率測定

SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁気特性測定システム(MPMS) (Quantum Design) を用いて、静磁化率測定を行った。それぞれ、 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) の多結晶 ~ 3.0 mg を用いて、磁場 1 T 下において 2 -300 K の温度範囲で測定した。データは、パスカル反磁性を差し引くことで補正した。

### 理論計算

DFT は結晶構造解析で求めた座標を基に、Gaussian 03 (B3LYP/6-31G(d)) を用いて計算を行った。移動積分は、結晶構造解析で得られた座標を用いて拡張 Hückel 法で分子軌道を計算し、分子軌道間の重なり積分に 10 eV を乗算して求めた[9]。

## 参考文献

- [1] (a) D. Jérôme, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5565; (b) S. Kagoshima and R. Kondo, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5593; (c) K. Murata, S. Kagoshima, S. Yasuzuka, H. Yoshino, and R. Kondo, *J. Phys. Soc. Japan*, 2006, **75**, 051015.
- [2] (a) S. Aonuma, H. Sawa, and R. Kato, *Synth. Met.*, 1995, **70**, 1089; (b) R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 515.
- [3] (a) U. Geiser, A. J. Schults, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stupka, J. M. Williams, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, J. J. Novoa, and M.-H. Whangbo, *Phys. C*, 1991, **174**, 475; (b) M. Fourmigué, E. W. Reinheimer, K. R. Dunbar, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, and C. Coulon, *Dalton Trans.*, 2008, 4652; (c) L. Zorina, S. Simonov, C. Mézière, E. Canadell, S. Suh, S. E. Brown, P. Foury-Leylekian, P. Fertey, J.-P. Pouget, and P. Batail, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 6980; (d) X. Shao, Y. Nakano, M. Sakata, H. Yamochi, Y. Yoshida, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Murata, A. Otsuka, G. Saito, S. Koshihara, and K. Tanaka, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 7551; (e) M. Dumm, D. Faltermeier, N. Drichko, M. Dressel, C. Mézière, and P. Batail, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 195106.
- [4] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 2509.
- [5] J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15557.
- [6] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synth. Met.*, 1997, **86**, 1973.
- [7] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, and H. Mori, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1344.
- [8] B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1952, **214**, 451.
- [9] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**, 627.



## 第4章 多様な水素結合電荷自由度により $\pi$ 電子系 TTF の酸化状態が制御された純有機伝導体結晶の開発

### 4-1. 導入

水素結合性を持つドナー/アクセプター分子は、プロトン授受と酸化還元の間で多彩な互変異性を示すことから、分子の電子構造を制御する相互作用として興味を持たれる[1]。このような相互作用を固体物性に導入するため、これまでに、TTF  $\pi$  骨格に水素結合性置換基が直接的に繋がったドナー分子が合成され、水素結合を利用した新規  $\pi$  電子構造を持つ伝導体が開発されてきた[1c-d, 2]。例えば、TTF 骨格にプロトンドナー又はアクセプターとして働くイミダゾール環を置換したドナー分子 (TTF-Im) は、Fig. 4-1 に示すように多彩な電子状態をとりうる。実際に、TTF-Im やプロトン化した TTF-Im $\cdot$ H<sup>+</sup> とアクセプター分子が水素結合で繋がった電荷移動錯体が報告されており、水素結合部の荷電様式がドナー-アクセプター間の電子移動と連動した特異な電子状態を作り出している[1c]。このような系では、アクセプターとの電荷移動相互作用が TTF 骨格の酸化状態を決めている。

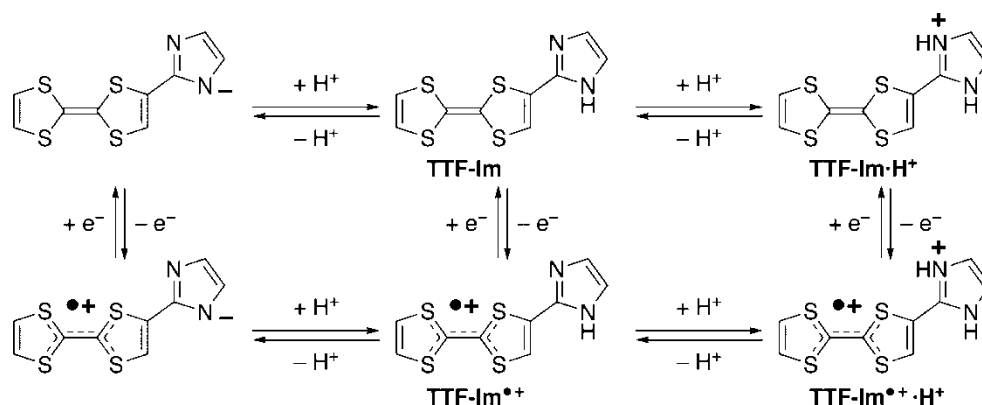


Fig. 4-1 TTF-Im におけるプロトン授受と酸化還元が連動したシステム[1c]

一方で、水素結合の荷電様式が TTF の酸化状態と連動する場合もある。第1章で説明したように、2つの水酸基を持つ Cat-TTF 誘導体は、脱プロトン化と TTF 骨格が酸化されることで、特異な水素結合ユニット構造を持つ伝導体を構築してきた[3]。これらの系では、ユニット内のアニオン性水素結合 [O $\cdots$ H $\cdots$ O]<sup>-</sup> が TTF 骨格の酸化状態の電荷をすべてまたは一部補償している。例えば、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> ではアニオンを含まない中性の

水素結合ユニットのみから構成される純有機伝導体が、第2章の $\beta^{\cdot-}\text{-H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) では、カチオン性水素結合ユニットとの電荷移動錯体が得られている[3d]。このように、アニオン性水素結合 $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]$ と連動して、 $\pi$ 電子系酸化型 TTF の電子状態が決められている。

第4章では、Cat-TTF 誘導体の水素結合の多様化や多次元化により、 $\pi$ 電子構造と新規の相関を有する伝導体の開発を目的として、カテコールを TTF 両端に縮環した新規ドナー分子 $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  (Fig. 4-2(a)) を合成した。この水素結合部を両端に持つ新規ドナー分子を基盤とした水素結合ユニットでは、EDT や EDO 基を持つドナー分子との酸化還元性の違いによるユニット内の電子構造の変調効果だけでなく、ユニット間にも水素結合を持つことが期待される (Fig. 4-2(b))。これらの水素結合では、カテコール部位の脱プロトン化と酸化還元が連動した多彩な電子状態に由来した水素結合を形成することが考えられる(Fig. 4-2(a))。実際に、この系では、ユニット内の脱プロトン型のアニオン性水素結合 $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]$ だけでなく、ユニット間に中性の水素結合を形成し、水素結合電荷の自由度に由来した特異な電子構造をもつ水素結合ユニットを形成していた。その結果、すべてのドナーTTF 分子は $\sim +0.25$ の価数となっており、水素結合の電荷自由度を利用した酸化状態の制御が行われている。

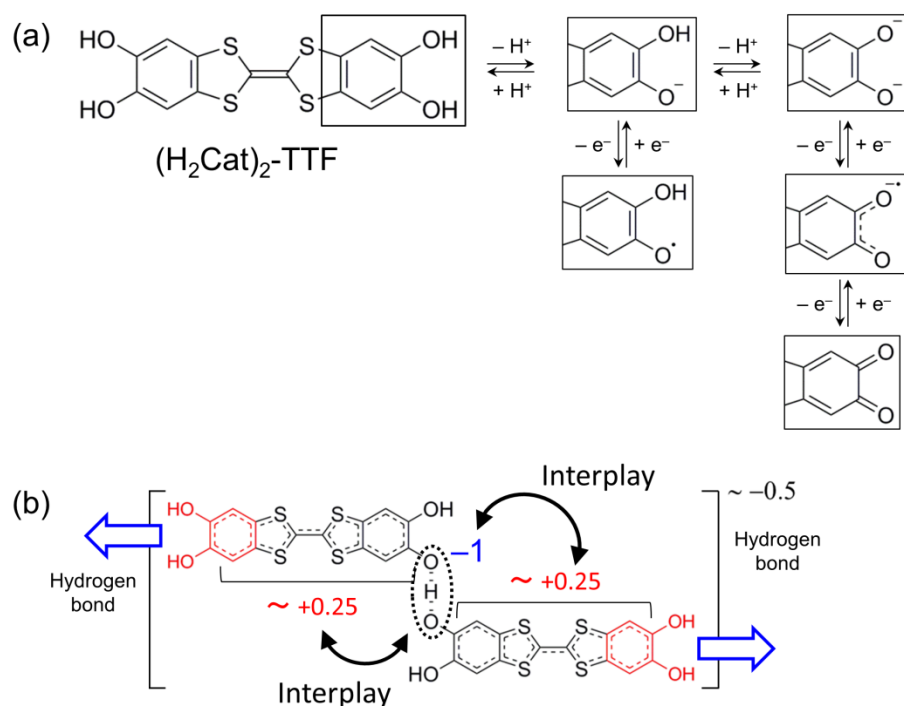
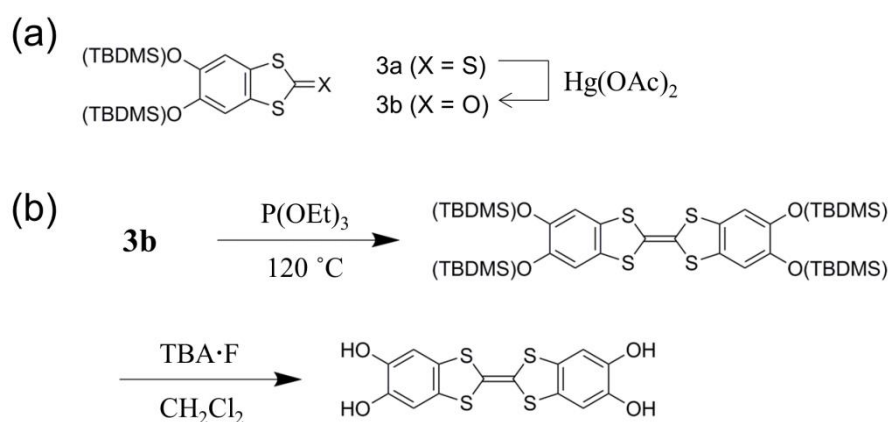


Fig. 4-2 (a) カテコールが TTF 両端に縮環したドナー分子 $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  と (b)  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  を基盤とした水素結合ユニット

## 4-2. 結果と考察

### 4-2-1 新規ドナー分子( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTF の合成とその特性評価

新規ドナー分子の( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTF を、以下に示す Scheme 4-1 に従い合成した。原料のカテコール骨格が TBDMS (*tert*-Butyldimethylsilyloxy) 保護されたチオン体(3a) [4] は文献に従って合成した。まず、(a) チオン体 3a を酢酸水銀により、ケトン体 3b に変換し、(b) 亜リン酸トリエチルを用いたホモカップリングによって、[(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF を得た。続いて、TBA·F を用いて脱保護を行い、新規ドナー分子( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTF の合成をした。



Scheme 4-1 ( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTF の合成スキーム

まず、合成したドナー分子の CV(cyclic voltammetry) 測定を行い、酸化還元特性を調べた。CV 測定の結果を Fig. 4-3、酸化還元電位の値と他のドナー分子との比較を Table 4-1 に示す。今回、ドナー分子が大気中不安定であることから、CV 測定において正確な酸化還元を決定することはできなかった。EDT 体とその TBDMS-保護体の酸化電位の比較から、TBDMS 保護基と水酸基が TTF 骨格に与える電子的効果はほぼ同一であると考えられる。そこで、前駆体[(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF の CV 測定を行うことで、両端にカテコールを縮環させたドナー分子の酸化還元能を評価した。

CV 測定の結果、[(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF は 2 段階の可逆な酸化還元波を示し、それぞれの半波電位は  $E^1_{1/2} = +0.47\text{ V}$ 、 $E^2_{1/2} = +0.83\text{ V}$  であった。片側カテコール縮環体ドナーと比較すると、それぞれ、EDT や EDO 体より高い第一酸化電位を示した。一方で、ベンゼンが TTF 両端に縮環している DBTTF と比較すると、より低い酸化電位であり、

[(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF の 4 つのシラノール基の電子供与性置換基効果によってドナー性の向上が見られた。

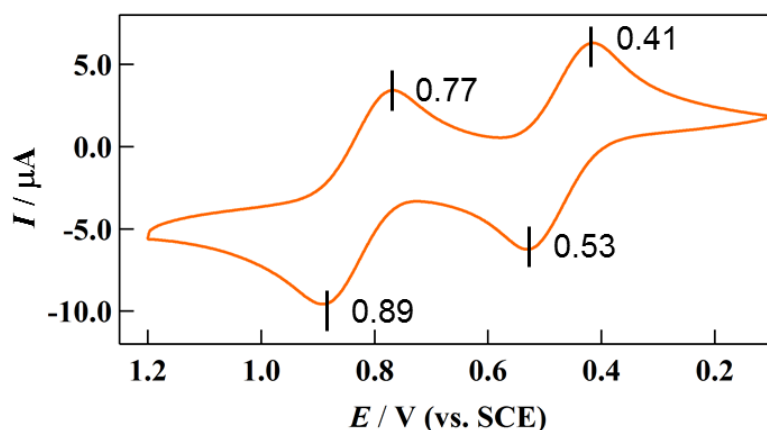


Fig.4-3 [(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF の CV 測定

Table 4-1 [(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF の酸化還元測定と他のドナー分子との比較 (vs. SCE)  
 [(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF, DBTTF はジクロロメタン、(TBDMS)<sub>2</sub>(Cat-EDT-TTF), H<sub>2</sub>(Cat-EDT-TTF), H<sub>2</sub>(Cat-EDO-TTF) はアセトニトリルを溶媒として、Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.1 M) を電解質として用いている[3d, 4, 5]。スキャンスピードは、0.05 V/s である。

Donor	$E^1_{1/2} / V$	$E^2_{1/2} / V$	$\Delta E / V$
[(TBDMS) <sub>2</sub> Cat] <sub>2</sub> -TTF	+0.47	+0.83	0.36
(TBDMS) <sub>2</sub> Cat-EDT-TTF	+0.40	+0.65	0.25
H <sub>2</sub> Cat-EDT-TTF [4]	+0.40	+0.65	0.25
H <sub>2</sub> Cat-EDO-TTF [3d]	+0.35	+0.62	0.27
DBTTF [5]	+0.64	+1.06	0.42

次に、Fig. 4-4 にドナー分子の結晶構造(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF·2H<sub>2</sub>O を示す。結晶は、ドナー分子を溶かしたメタノール溶媒に貧溶媒のジクロロメタンを拡散させることで得た。結晶の空間群は P2<sub>1</sub> であり、結晶中には、ドナー1 分子と結晶学的に非等価な 2 つの結晶水を含んでいる。ドナー分子の C-O 結合距離は、1.369 ~ 1.387 Å であり、脱プロトン型水素結合 [O···H···O] を形成している場合の C-O 距離と比較すると (Table 4-2 & Fig. 4-5, ③C-O, 1.310(2) ~ 1.340(3) Å)、より長く、4 つの水酸基は脱プロトン化していない。TTF 骨格の電荷状態に依存が見られる C=C 結合距離は 1.356(5) Å であり、中性の Cat-TTF 誘導体

(Cat-EDT-TTF = 1.345(7) Å, Cat-EDO-TTF = 1.347(8) Å) よりやや長い。しかしながら、TTF 骨格の酸化数が +0.5 価の  $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$  (1.368(4) Å) や +1 価の  $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$  (1.386(4) Å) と比べると短く、中性であることと一致している。また、多くの TTF 中性ドナー分子に見られるのと同様に、 $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  は約  $12^\circ$  で硫黄原子を支点として屈曲している。

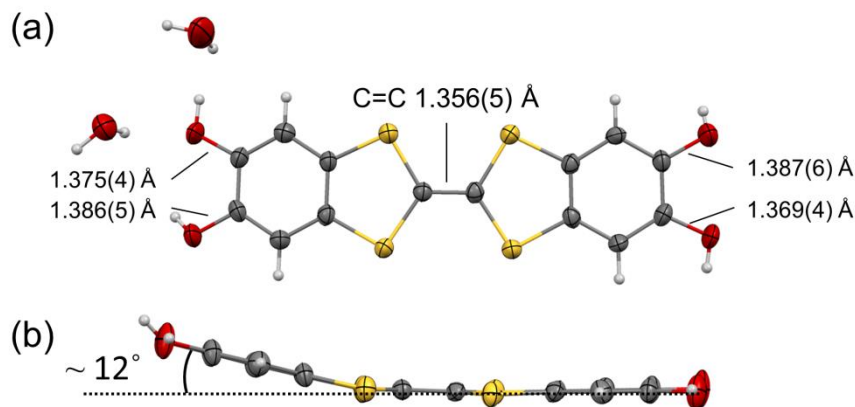


Fig. 4-4  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造：ドナー骨格(a)上部, (b)サイド

Table 4-2 Cat-TTF 誘導体とそれらの水素結合ユニットにおける C-O と C=C 距離（下記の化学構造式参照）

Cat-TTF 誘導体	① C-O / Å	② C-O / Å	③ C-O / Å	④ C=C / Å
$\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ (298 K)	1.362(7)	1.380(6)	—	1.345(7)
$\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ (298 K) [3d]	1.377(5)	1.377(5)	—	1.347(8)
$\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ (298 K)[3a]	1.360(4)	—	1.340(3)	1.368(4)
$[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ (270 K) [3d]	1.353(4)	—	1.310(2)	1.386(3)

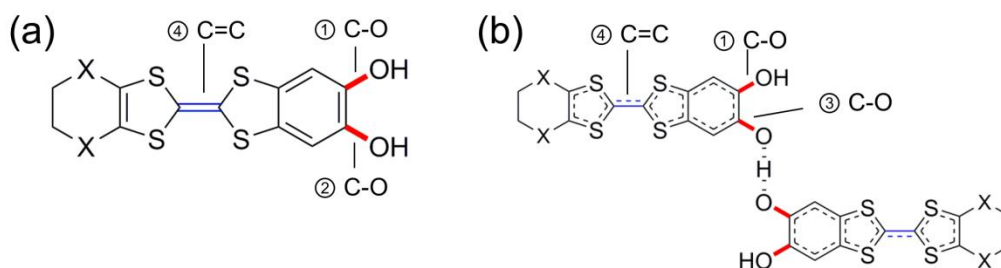


Fig. 4-5 Cat-TTF 誘導体とそれらの水素結合ユニットの化学構造式 (X = S : Cat-EDT-TTF, X = O : Cat-EDO-TTF)

両端のカテコール部位は、水分子と (2.695 ~ 2.911 Å, Fig. 4-6 の紫色の点線) 多様な水素結合を形成している。これは、片側カテコール縮環体の EDT 体や EDO 体の中性ドナーに水素結合が見られないことと対照的であり、両端にカテコールを導入したことで、ドナー分子の水素結合相互作用がより強く結晶のパッキングに反映された結果であると考えられる[3d, 4]。隣接のドナー分子間において、カテコール部位の酸素原子と TTF 骨格の硫黄原子の間に vdW 和より短い原子間接触が見られた (Fig. 4-6a の緑の点線)。一方で、TTF 骨格間の S...S 距離には vdW 和 (3.60 Å) より短い原子間接触は見られず、これは、水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用が結晶パッキングにおいて優先的に働いていることを示唆している (Fig. 4-6(a) の黄色の点線)。ドナー分子は、ring over atom 型の重なり方 (Fig. 4-6(b)) で、約 3.49 Å の間隔で均一に積層している (Fig. 4-6(c), 4-6(d))。

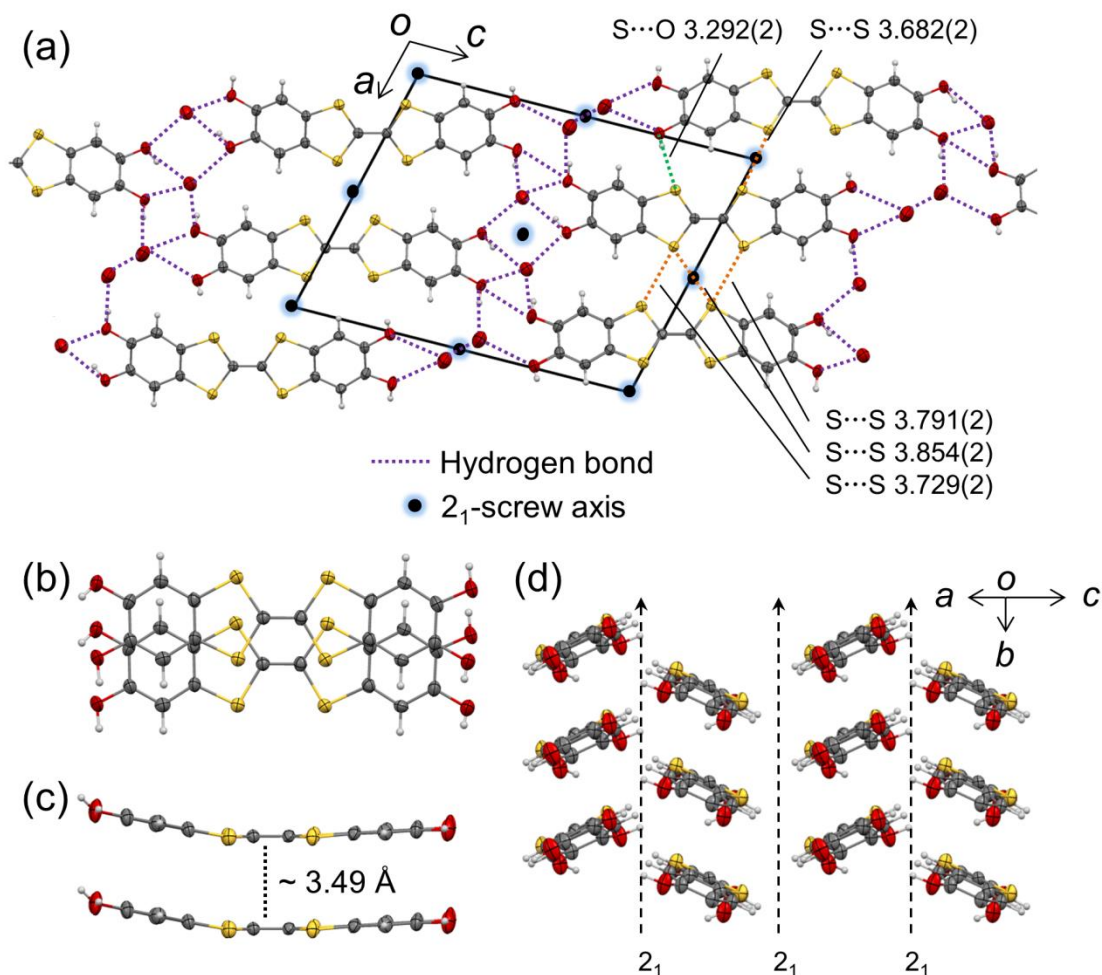
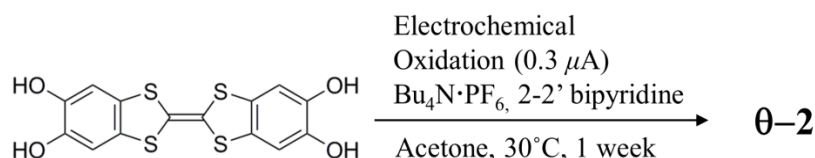


Fig. 4-6  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造: (a) 分子配列  $ac$  面, (b) 分子間の重なり, (c) 分子の面間距離, (d) 分子配列

#### 4-2-2 (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF を基盤とした伝導体**θ-2** の合成と結晶構造

次に、新規に合成した(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF を基盤とした伝導体の合成を Scheme 4-2 に従って行った。伝導体は、アセトン溶媒中に(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF と支持電解質として *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、塩基として 2,2'-ビピリジン を溶解させ、約 1 週間、0.3μA の定電流により電気化学的酸化を行うことによって黒色の結晶(**θ-2**)を得た。



Scheme 4-2 (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF を基盤とした伝導体**θ-2** の合成

**θ-2** は、シンクロトロン放射光を用いて、200 K で X 線構造解析を行った。Table 4-2 に結晶学的データを記載した。**θ-2** は、空間群 *P*2<sub>1</sub>/*n* で、Fig. 4-7(a) に示すように 2 種類の結晶学的に独立なドナー分子 I と II から構成されている。I, II 間には vdW 和より短い分子間 S⋯S コンタクト(3.5888(9) Å) がある。Fig. 4-7(b) に分子配列を示す。I と II はそれぞれ分離して *b* 軸方向に均一に積層し、それぞれのカラムは 2 周期ごとに入れ替わっている。隣接カラム間のドナー分子は 2 面角~150° を成しており、いわゆる”θ型様[7]”の分子配列を形成している。I と II からなるカラムの分子間距離は、それぞれ~3.44 Å、~3.43 Å であり、それぞれ、Fig. 4-7(c), (d) に示したような、ring-over-bond 型の重なり方をしている。興味深いことに、**θ-2** は結晶中にアニオンを含まない構造をしている。このことから、脱プロトン化により生じるアニオン性水素結合によって、酸化されたドナー分子の電荷補償が行われていると考えられる。

そこで初めに、結晶中のドナー分子間の水素結合様式について注目する。Fig. 4-7(a) に示すように、結晶中にはそれぞれ、①I 分子同士、②II 分子同士、③I と II の間から形成される 3 種類の水素結合様式が存在する。①では、EDT 体や EDO 体に見られるような、カテコール部位で脱プロトン型の水素結合によって繋がれたユニット構造を形成している。②では、1 つの酸素原子に対して多くの水素結合の形成が見られ、水素結合中の水素の位置に乱れが示唆された。本章では、①を形成している I 分子同士を水素結合ユニットと呼ぶのに対して、②を形成する II 分子同士をディスオーダーユニットと呼ぶこととする。そして、③では、①と②を繋ぐ役割を果たしており、片側カテコール縮環体では見られなかった 3 次元的な水素結合ネットワーク構造を実現している。それぞれの水素結合様式の詳細について以下に述べる。

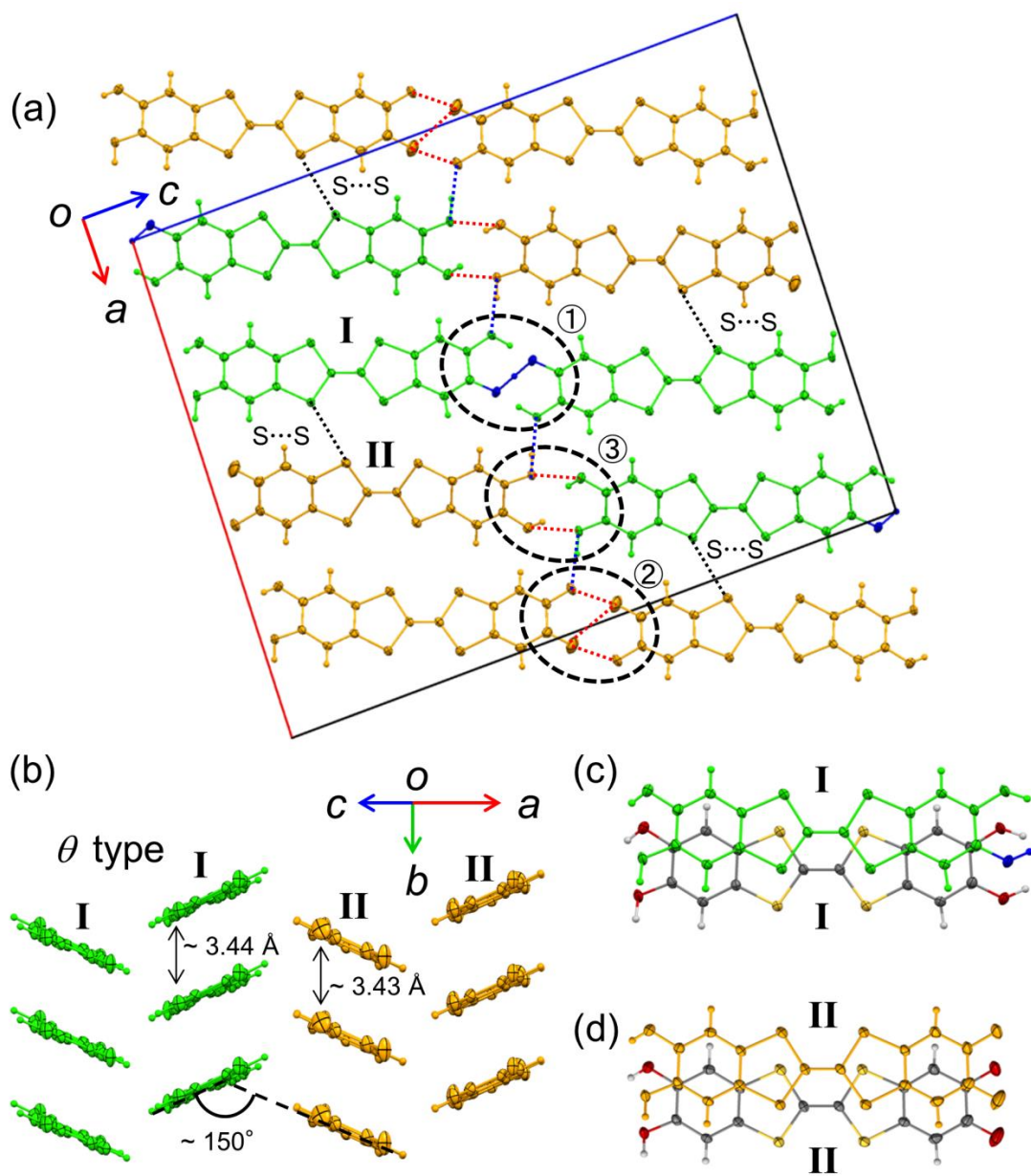


Fig. 4-7  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  を基盤とした伝導体 $\theta$ -2 の結晶構造 (a)  $ac$  面、(b)  $\theta$ 型分子配列、(c) I と(d) II のドナー分子の重なり



Fig. 4-8 に示すように、①では、2 種類の水素結合が存在し、その O $\cdots$ O 距離は 2.533(2), 2.600(2) Å である。これは、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の水素結合ユニット内およびユニット間の水素結合 O $\cdots$ O 距離 (2.486(5), 2.640(2) Å) [3a] と近い値である。さらに、**θ-2** について、X 線構造解析の差フーリエによると 2 つの酸素の中心に差電子密度が存在していることから、酸素原子の中央に水素原子が存在しており、ユニット内は脱プロトン型水素結合 [O $\cdots$ H $\cdots$ O]<sup>-</sup> であることが示唆される (Fig. 4-8)。加えて、水素結合部のカテコールの C-O 距離は、一方の 1.372(3) Å に比べて水素結合を形成している方では 1.341(3) Å と、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> における 1.340(3) Å と同様に短いことから、脱プロトン化していることと一致している (Fig. 4-8(c))。

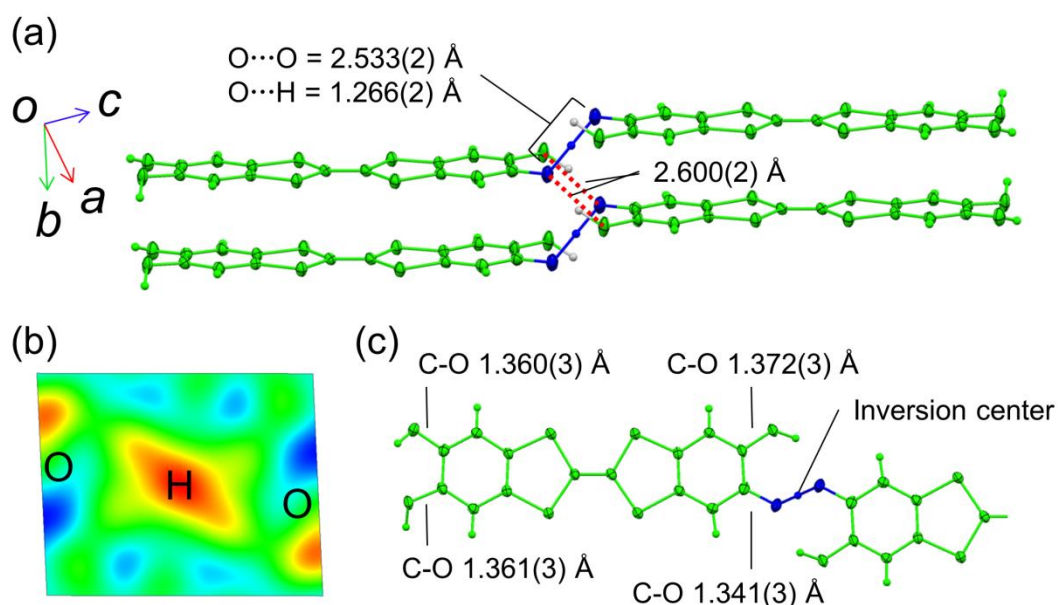


Fig. 4-8 水素結合ユニットにおける (a) 水素結合距離、(b) 水素結合部の差フーリエマップ、(c) C-O 結合距離

②では 3 種類の水素結合が存在しており、O $\cdots$ O 距離は 2.724(3), 2.788(3), 2.983(3) Å であった (Fig. 4-9(a))。それぞれの C-O 距離は 1.317(3), 1.332(3) Å と水酸基の C-O 距離 (1.372(3) Å) にしては短いため、脱プロトン化していることが示唆される (Fig. 4-9(b))。さらに、Fig. 4-9(c)のように、ベンゼン環に結合交代が確認されることから、この脱プロトン化構造として Scheme 4-3 のような反応によって、一部のカテコール構造が *o*-benzoquinone 構造へと変化したことが考えられる。この 2 種(*o*-dihydroxybenzene と *o*-benzoquinone) のディスオーダーの割合が C-O 距離と比例していると仮定して、DFT 計算による *o*-dihydroxybenzene と *o*-benzoquinone の最適化構造の C-O または C=O 距離から、ディスオーダーの割合を見積もると、約 30% の割合で *o*-benzoquinone 体を含むことが示

唆された (Fig. 4-10)。しかしながら、水素結合の脱プロトン化と TTF 酸化によって多彩な電子構造をとれることから、Fig. 4-11 に示すような、*o*-dihydroxybenzene から *o*-benzoquinone 構造を生成する過程における中間体のディスオーダー種も考えられることは留意すべきである。

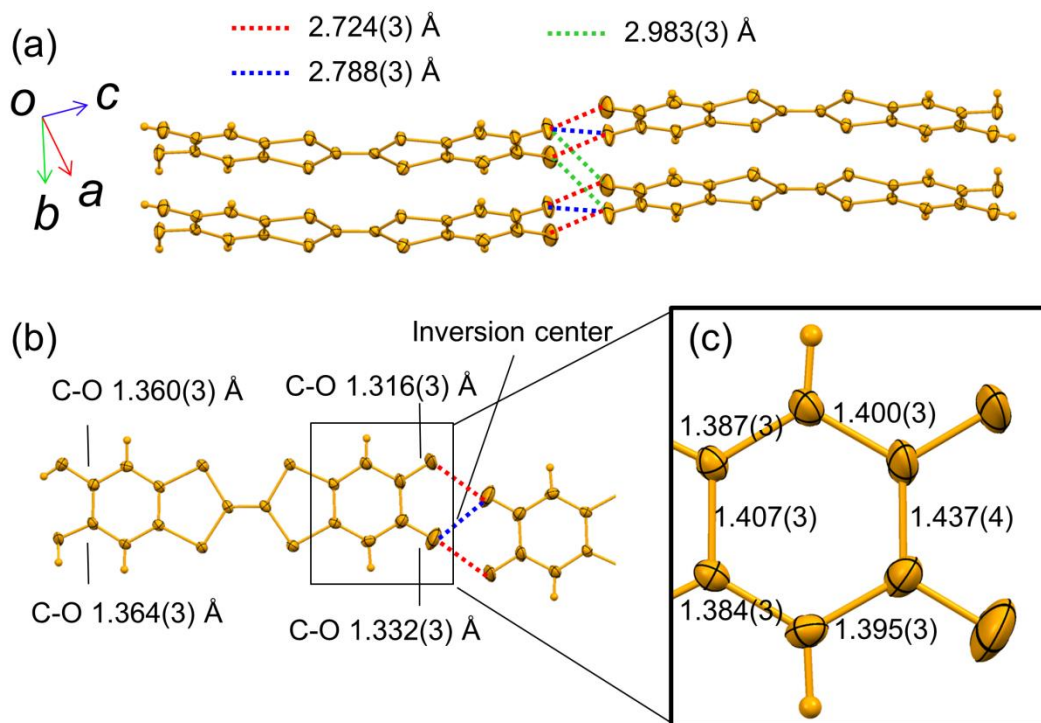
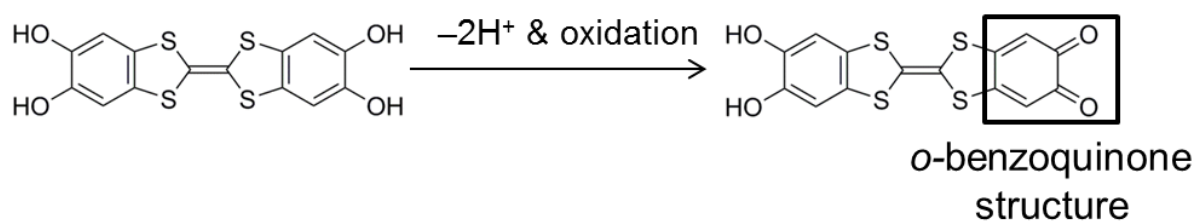


Fig.4-9 ディスオーダーユニットにおける (a) 水素結合距離、(b) C-O 結合距離、(c) カテコール部位のベンゼン炭素間の結合距離



Scheme 4-3 (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF の脱プロトン化と酸化による *o*-ベンゾキノン構造の生成

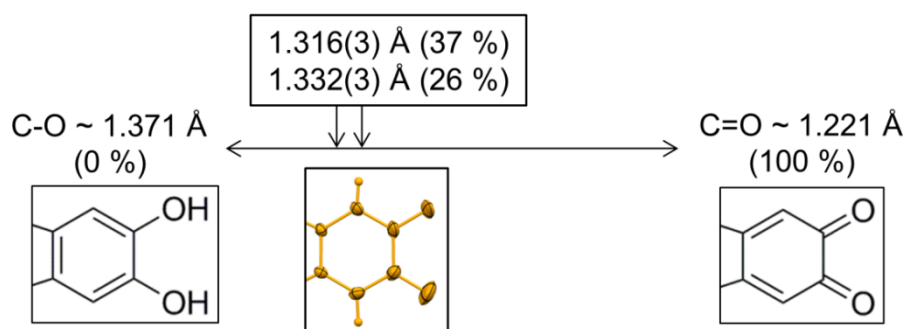


Fig 4-10 DFT 計算による最適化構造の C-O, C=O 結合距離から見積もった *o*-dihydroxybenzene 構造と *o*-benzoquinone 構造のディスオーダーの割合

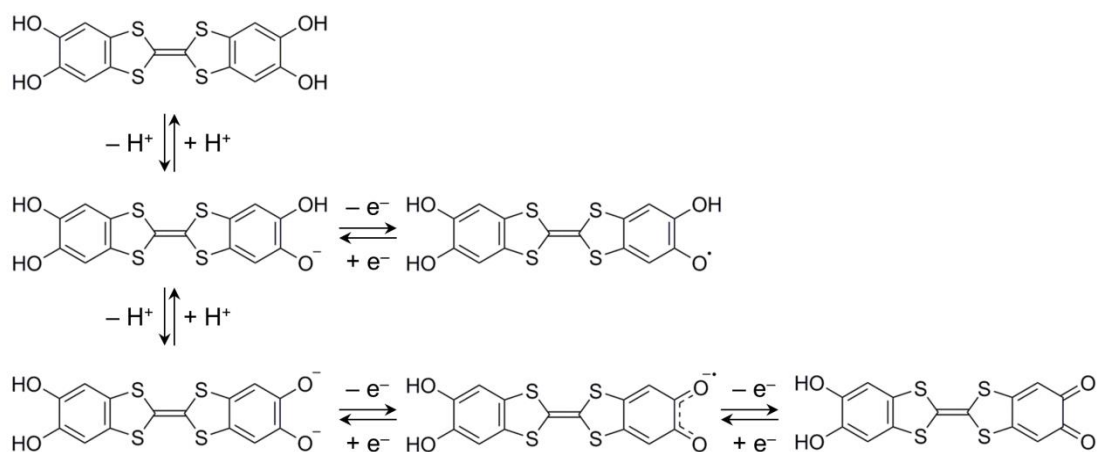


Fig. 4-11 脱プロトン化と TTF 酸化による多彩な電子構造

Table 4-3 (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF を基盤とした伝導体**0-2** とドナー分子の結晶学的データ

	<b>0-2</b>	(H <sub>2</sub> Cat) <sub>2</sub> -TTF·2H <sub>2</sub> O
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub>
Formula weight	736.91	404.50
Crystal System	monoclinic	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (#4)
<i>a</i> / Å	23.7246(4)	12.512(6)
<i>b</i> / Å	3.7461(4)	3.9100(18)
<i>c</i> / Å	29.3664(7)	16.412(8)
<i>α</i> / °	90.000	90.000
<i>β</i> / °	92.6661(7)	103.929(7)
<i>γ</i> / °	90.000	90.000
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2607.1(3)	722.24(6)
<i>Z</i> value	4	2
Temperature / K	200	270
<i>d</i> <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.877	1.570
<i>λ</i> / Å	1.0000	0.71073
# of observations	4601	3432
# of variables	450	249
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2.0σ( <i>I</i> ))	0.0362	0.0413
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1010	0.0952
GOF	0.927	1.065
Flack Parameter	-	-0.02(11)

有機伝導体**0-2**におけるドナー分子の電荷状態を調べるために、X線構造解析によるTTF骨格の結合長を用いて計算を行った。その結果、Table 4-4に示したように、IおよびIIにおけるドナー分子の電荷 $Q'$ は約+0.28(4)および+0.29(4)価と、ほぼ同じ酸化状態であることが見積もられた。結晶中では、脱プロトン型水素結合 $[O\cdots H\cdots O]^-$ の負電荷に対して4つのドナー分子(I $\times$ 2, II $\times$ 2)が電荷補償している。つまり、電荷見積もりの結果と合わせて考えると、それぞれのドナー分子I, IIは、約+0.25価であることが示唆された。

Table 4-4 TTF骨格の結合長からの電荷見積もり[3a, 6]

	I	II	(H <sub>2</sub> Cat) <sub>2</sub> -TTF $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O
a / Å	1.361(3)	1.357(4)	1.356(5)
b / Å	1.743(2)	1.748(2)	1.754(3)
	1.743(2)	1.741(2)	1.759(4)
b' / Å	1.741(2)	1.743(2)	1.763(4)
	1.742(2)	1.743(2)	1.757(3)
c / Å	1.754(2)	1.747(2)	1.767(4)
	1.736(2)	1.739(2)	1.759(3)
c' / Å	1.752(2)	1.744(2)	1.759(3)
	1.742(2)	1.756(2)	1.754(4)
d / Å	1.397(3)	1.407(3)	1.391(5)
d' / Å	1.396(3)	1.394(3)	1.393(5)
$\delta^a$ / Å	0.730(5)	0.724(5)	0.773(9)
$\delta^{b'}$ / Å	0.732(5)	0.742(5)	0.768(9)
$Q^c$	0.893(2)	0.879(2)	0.60(4)
$Q'^d$	0.29(4)	0.28(4)	0

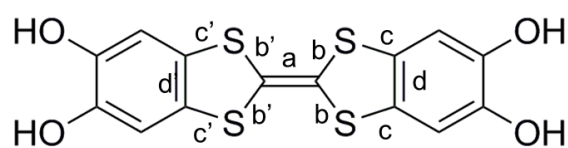


Fig. 4-12 (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTFにおける化学結合

さらに、有機伝導体**0-2**におけるドナー分子の電荷状態を確認するために、ラマン分光スペクトルの測定を行った (Fig. 4-13)。中性のドナー分子は不安定であるため、 $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  と 4, 4'-ビピリジン(bpy) から構成される水素結合性の共結晶を中性ドナー分子の参照とした。また、1 価の $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  の参照として、結晶中に 2 分子の $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  ( $\sim+1$ ) と 1 分子の $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  ( $\sim+0$ ) を含む、3 : 2 塩の電荷移動塩を用いた。それぞれ、中性と+1 の $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  のラマンスペクトルは、Gaussian03 を用いて(U)B3LYP /6-31G(d) レベルで計算した。このときのスケールリングファクターは 0.96 とした。

TTF 骨格の C=C 伸縮振動は、酸化状態と相関があることが知られている。DFT 計算の結果から、それぞれ参照として用いたドナー分子の C=C 伸縮振動は、中性が  $1536\text{ cm}^{-1}$ 、+1 価が  $1414\text{ cm}^{-1}$  に帰属される。**2** のドナー分子の C=C 伸縮振動は  $1505\text{ cm}^{-1}$  に存在しており、中性と+1 価の中心  $1475\text{ cm}^{-1}$  から高波数側である。また、C=C 伸縮振動に対応するピークは一つである。これらの結果から、**0-2** 結晶中の I と II 分子はほぼ同一の酸化状態であり、その酸化状態は TTF 結合長から見積もられる  $\sim+0.25$  価 [=  $(1536-1505) / (1536-1414)$ ] を強く示唆している。

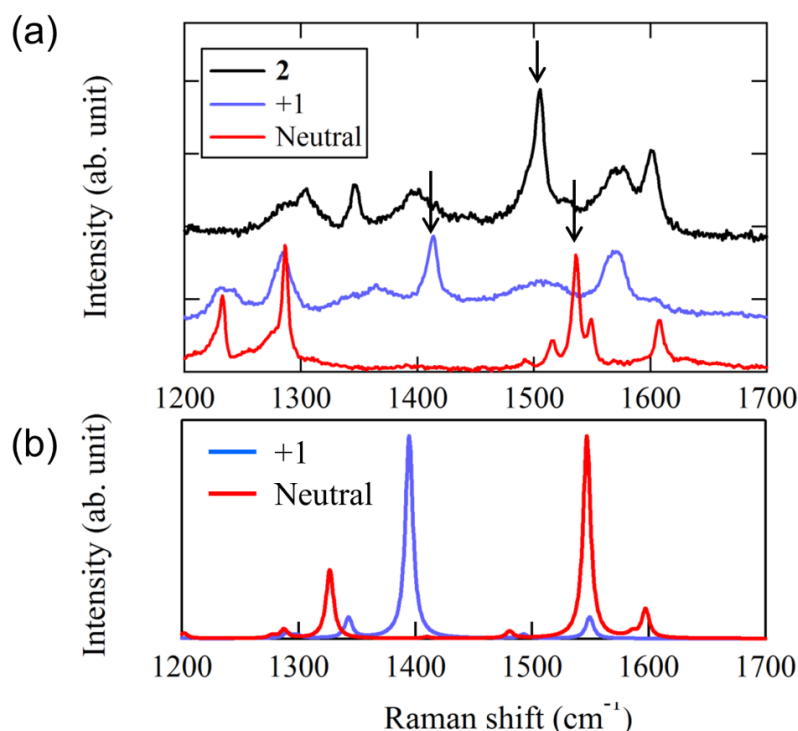


Fig. 4-13 ラマンスペクトル (a)黒線：**0-2** 結晶、青線： $[(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}]_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{acetone}$ 、赤線： $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  (4, 4'-bpy)、(b) DFT (B3LYP/6-31G(d)) による中性 (赤線) と+1 価 (青線) の最適化構造から求められたスペクトル

### 4-2-3 $\theta$ -2 の $\pi$ 電子物性

$\theta$ -2 の結晶構造と  $\pi$  電子物性の関係について調べるため、分子配列中の各移動積分を計算した (Fig. 4-14, Table 4-5) [8]。その結果、積層方向に強い相互作用 ( $A = 67.3$  meV,  $B = 61.5$  meV) を持つことが分かった。一方で、カラム間にも有効な相互作用 ( $C = 31.4$  meV,  $D = 38.2$  meV,  $E = 14.9$  meV,  $F = 12.1$  meV) を有しており、中でも、相互作用  $D$  は vdW 半径より短い  $S \cdots S$  コンタクト (Fig. 4-7a,  $3.5888(9)$  Å) を反映してカラム間で一番大きな相互作用を有していた。このように、 $\theta$ -2 は、カラム内だけでなくカラム間に有効な相互作用を有しており、2 次元的な伝導層を形成していることが分かった。

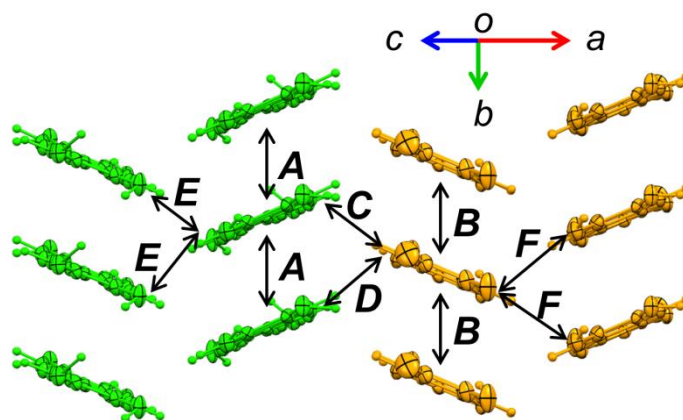


Fig. 4-14  $\theta$ -2 (200 K) の分子配列における分子間相互作用

Table 4-5  $\theta$ -2 (200 K) の伝導層 (Fig. 4-14) における移動積分

	A	B	C	D	E	F
Transfer integral / meV	67.3	61.5	31.4	38.2	14.9	12.1

単結晶による電気抵抗率測定の結果から、約 300 meV の活性化エネルギーの半導体的挙動を示し、室温抵抗率  $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$  を示す良伝導体であった (Fig. 4-15a)。この結果から、水素結合部の脱プロトン化に対して、電荷補償として TTF 骨格の酸化が起これ、キャリアドーピングされていることがわかる。また、磁化率測定の結果、低次元磁性に特有な低温部での極大を示した (Fig. 4-15b)。2 次元反強磁性ハイゼンベルグモデル[9] を用いて  $2J/k_B \sim -40$  K として最適化を行った。この時の磁化率の大きさから、ドナー分子が  $\sim +0.28$  の酸化状態であることが示唆され、これは結合長 ( $+0.28(4)$ ,  $+0.29(4)$ ) 及びラマン分光 ( $\sim +0.25$ ) から示唆されたドナー分子の価数の解析結果とよく一致している。

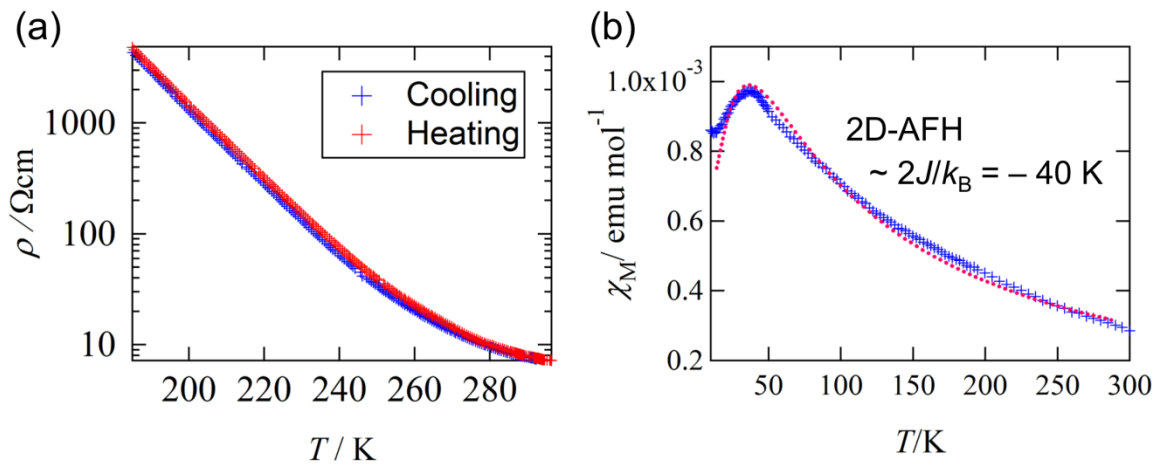


Fig. 4-15 **0-2** の (a) 抵抗率の温度依存性と、(b) 磁化率の温度依存性（点線は2次元ハイゼンベルグモデルによるフィッティング[9]）

以上の結果から、**0-2** の結晶中には水素結合の荷電様式の異なる2種類のユニット構造が存在しており、**I**分子同士のユニット中のアニオン性水素結合（-1価）と**II**分子同士のユニット中のディスオーダー構造が見られる水素結合（0価）に対して、**I**と**II**のドナー分子が約+0.25 価とほとんど差がなく酸化されていることが強く示唆された。つまり、水素結合部の脱プロトン量に対応して、**TTF** が酸化されており、その結果、アニオンを含まない純有機伝導体を構成していることが示された。



### 4-3. 結論

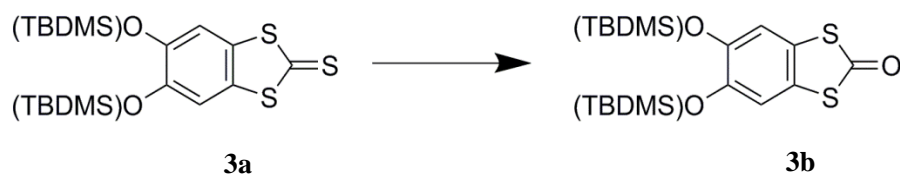
多彩な水素結合サイトと酸化還元能が相関する新規電子ドナー分子( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTF を基盤として、多様な水素結合の電荷自由度により  $\pi$  電子系 TTF の酸化状態が制御された純有機伝導体結晶**0-2** を合成することに成功した。この伝導体**0-2** の単結晶は、塩基の存在下、電気分解することで、酸化と同時に脱プロトン化することによって得た。伝導度測定から、結晶は室温伝導度 $\sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  を示す良伝導体であった。X線構造解析を行ったところ、伝導体**0-2** は2分子の結晶学的に独立なドナー分子のみから構成されており、ドナー分子同士が水素結合で繋がれていることが分かった。結晶における水素結合様式は、脱プロトン型 $[\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}]$ 、非脱プロトン型、およびディスオーダー型の3種類存在しており、脱プロトンによる負電荷を補償してTTF骨格が酸化されていた。その酸化状態は、TTF骨格の結合長の解析から $\sim +0.25$  価と見積もられ、磁化率測定とラマン測定かともよく一致している。このような珍しい酸化状態は、脱プロトン化によって発生する水素結合部の負電荷とTTF骨格の酸化の連動性だけでなく、多様な水素結合を分子間に形成することで、部分的な脱プロトン化構造の安定化を達成したことが重要な役割を果たしている。

この研究では、水素結合サイトの脱プロトン化を利用して、TTFの酸化状態の制御を実現することが可能であることを示した。これは、従来型のTTF基盤としたラジカル塩とは異なり、水素結合の電荷自由度を活用した全く別のコンセプトを与えた大変意義深い結果であり、有機伝導体の研究に新たな指針を示した。

## 実験

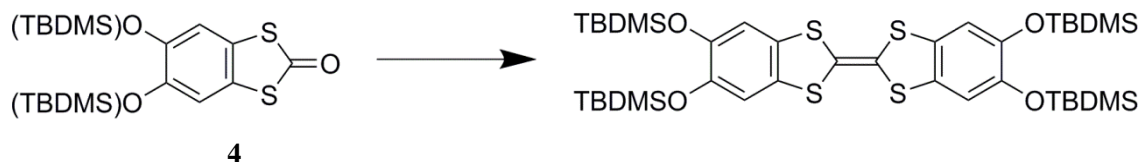
### 新規ドナー(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF の合成

アルゴン置換した 300 mL ナスフラスコに合成したチオン体 **3a**, 4.73 g (10.6mmol) [4] を入れ、クロロホルムを 120 mL に溶解させた。酢酸 20.0 mL と酢酸水銀 6.73 g (21.1 mmol) を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応溶液をセライトろ過し、クロロホルムで洗浄した。ろ液を炭酸水素ナトリウム飽和溶液で中和し、クロロホルムで分液した後、有機層に硫酸マグネシウムを加え乾燥させたジクロロメタンを用いてカラムクロマトグラフィーを行い、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、ケトン体である白色固体 **3b** を得た。収量: 3.61 g (収率: 79.4 %) ; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.21 (s, 12H), 0.99 (s, 18H), 7.05 (s, 2H)



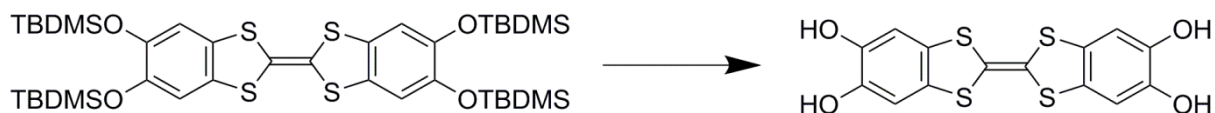
Scheme 4-4 ケトン体 **3b** の合成

アルゴン置換した 30 mL ニロフラスコにケトン体 **3b**, 858 mg (2.0 mmol) を入れ、シリンジを用いて、脱水した亜りん酸トリエチル P(OEt)<sub>3</sub> 7.5 ml を加えた。115° C にて、5 時間攪拌後、真空ポンプを用いて溶媒を除去した。メタノールを加え、吸引濾過し、黄色の [(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF 固体を得た。収量: 532 mg (収率: 32.2 %) ; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.18 (s, 24H), 0.97 (s, 36H), 6.72 (s, 4H)



Scheme 4-5 [(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF の合成

アルゴン置換した 50 mL ニロフラスコに[(TBDMS)<sub>2</sub>Cat]<sub>2</sub>-TTF 68.8 mg (0.083 mmol) を入れ、THF 35 mL に溶かした。10 分撹拌した後、酢酸 10 μL と Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> (1M in THF) 0.5 mL を加え、3 時間撹拌した。黄色の沈殿を吸引濾過して、ヘキサンで洗浄した。この固体を、最小量のメタノール (~ 10 mL) に溶かし、ジクロロメタン 200 mL を加えた後、メタノールとジクロロメタン(3 : 40) の混合溶媒でカラムクロマトグラフィーをした。ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、黄土色の固体(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF を得た。収量 : 24.0 mg (収率 : 78.5 %) ; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, d<sub>6</sub>-acetone) δ: 6.90 (s, 4H) ; IR (KBr): 3600-3000 (結晶水やカテコール部位の水酸基に由来する), 1700(w), 1594(s), 1489(s), 1423(s), 1345(m) 1317(m), 1294(s), 1215(m), 1156(s), 1115(m), 1110(m), 960(w), 860(s) , 855(s), 800(s), 774(s) 696(s), 634(s), 580(w) cm<sup>-1</sup>



Scheme 4-6 (H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF の合成

得られた新規ドナー(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF は、大気不安定なため、合成してすぐに電解合成に用いた。

## 0-2 の合成

新規伝導体**0-2**は、 $\kappa$ -H<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>の合成条件を参考に合成した[4]。H型セルの片側に(H<sub>2</sub>Cat)<sub>2</sub>-TTF (3.0 mg, 8.1 mmol) と塩基として 2, 2'-bipyridie 1.9 mL (12.2 mmol)、また、両側に支持電解質となる *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 6.3 mg (17.4 mmol) をドナー分子に対して 2 当量ずつ加えて、アルゴン置換した。脱水アセトン 11.5 mL を加えた後、白金電極を H 字管の両側に挿入し、溶液に定電流 (~ 0.3μA) をかけることによって約 1 週間で黒色板状の結晶を得た (~0.2 mg)。

## X 線構造解析

高エネルギー加速器研究所 BL8A の放射光を用いて行った。X 線のエネルギーは 12.4 keV (X 線の波長  $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ) を使用し、振動写真法により回折点を IP (イメージングプレート、Rigaku) で収集した。測定および回折データの処理は Rigaku Rapid AUTO (Rigaku) を使用した。冷却は He ガスの吹付けにより行い、PID 制御により温度制御を行った。結晶構造については結晶構造解析プログラムである Crystal Structure ver. 4.1 (Rigaku) を用いて直接法から求め、最小二乗法により精密化した。

## 電気抵抗率測定

**0-2** の単結晶を用いて、マルチチャンネル交流 4 端子伝導度計 HECS 994C 型 (扶桑製作所) による疑似 4 端子測定を行った。金線 (25 μm φ) と試料の接合にはカーボンペースト (Dotite XC-12, JEOL) を用いた。

## 磁化率測定

SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁気特性測定システム (MPMS) (Quantum Design) を用いて、静磁化率測定を行った。それぞれ、**0-2** の多結晶 ~ 1.4 mg を用いて、磁場 1 T 下において 2 -300 K の温度範囲で測定した。静磁化率は、パスカル反磁性で補正した。

## 理論計算

DFT は結晶構造解析で求めた座標を基に、Gaussian 03 (B3LYP/6-31G(d)) を用いて計算を行った。移動積分は、結晶構造解析で得られた座標を用いて拡張 Hückel 法で分子軌道を計算し、分子軌道間の重なり積分に 10 eV を乗算して求めた[7]。

## 参考文献

- [1] (a) T. Mitani, G. Saito, and H. Urayama, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**, 2299; (b) T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, and G. Saito, *Chem. A Eur. J.*, 2002, **8**, 4402; (c) T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito, and K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10837; (d) Y. Morita, T. Murata, and K. Nakasuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2013, **86**, 183.
- [2] M. Fourmigué and P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5379.
- [3] (a) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami and H. Mori, *Nat. Commun.* 2013, **4**, 1344; (b) A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio and H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12184; (c) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji and H. Mori, *Phys. Rev. Lett.* 2014, **112**, 177201; (d) J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15557; (e) A. Ueda, A. Hatakeyama, M. Enomoto, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. - A Eur. J.*, 2015, **21**, 15020.
- [4] H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi and H. Mori, *Tetrahedron Lett.* 2012, **53**, 4385.
- [5] T. Senga, K. Kamoshida, L. A. Kushch, G. Saito, T. Inayoshi, and I. Ono, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **296**, 97.
- [6] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synth. Met.*, 1997, **86**, 1973.
- [7] T. Mori, H. Mori, and S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 179.
- [8] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**, 627.
- [9] M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, **31**, 101.

## 第5章 総括

本研究では、水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性の相関に基づく新規  $\pi$  電子物性、動的現象の開拓を目指し、以下の2種類の Cat-TTF ドナー分子を用いた新規水素結合ユニット型有機伝導体の合成を行い、その結晶構造と  $\pi$  電子物性を詳細に調査した。

- ①  $\pi$  電子系分子の電子構造を変調させ、水素結合— $\pi$  電子物性の相関への影響を調べ、制御するために、エチレンジオキシ(EDO) 基を有するドナー分子  $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$  を用いたところ、両者の相関の基本単位であるカチオン性水素結合ユニットに加え、アニオンを含む4種類の同型構造の水素結合ユニット型伝導体を得ることに成功した。
- ②  $\pi$  電子系分子間の水素結合様式を電子構造と共に変調させ、水素結合— $\pi$  電子物性の相関への効果を調べ、制御するために、カテコールが TTF 両端に縮環されたドナー分子  $(\text{H}_2\text{Cat})_2\text{-TTF}$  を用いたところ、水素結合ユニットのみから構成される伝導体を得ることに成功した。

これらの相関係水素結合ユニットを基盤とした伝導体について、ユニットの電子構造や分子配列、電気伝導性や磁性を調べることで、水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性の相関が構造と物性に与える効果を明らかにし、その相関を基盤とした  $\pi$  電子物性や動的現象を見出した。以下に、本研究で明らかになった事項を各章ごとにまとめた。

第 2 章では、上記①で示したように、 $\pi$  電子系分子の電子構造を変調するために  $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$  を用いて新規の水素結合ユニット型伝導体  $\beta'$ - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$  ( $\beta'$ - $1 \cdot \text{BF}_4$ ) を合成し、特異な固相-固相相転換を観測した (Fig. 5-1)。この相転換では、ユニット内の水素結合部が平面構造から屈曲構造へ幾何学的に変化することと連動して、伝導層内の  $\text{Cat-EDO-TTF}^+$  骨格の分子配列が、220 K 付近で  $\beta'$  型から  $\alpha$  型へと劇的に変化していることが明らかとなった。さらに、伝導性は低抵抗半導体から高抵抗半導体へ、また磁性も常磁性から非磁性へ変化することが分かった。結晶構造解析や物性測定の結果から、この固相-固相相転換は、ユニット内「水素結合の幾何学的自由度」に由来した大きな屈曲と、ユニット間における「スピン電子系の自由度」に由来する  $\text{Cat-EDO-TTF}^+$  骨格間の  $\pi$  ダイマー化によるスピンスिंगレット化との協同的働きによって発現することが示唆された。つまり、この固相-固相相転換は、ユニット内の水素結合の自由度と  $\pi$  電子物性が相関した新規タイプの動的現象であることを見出した。

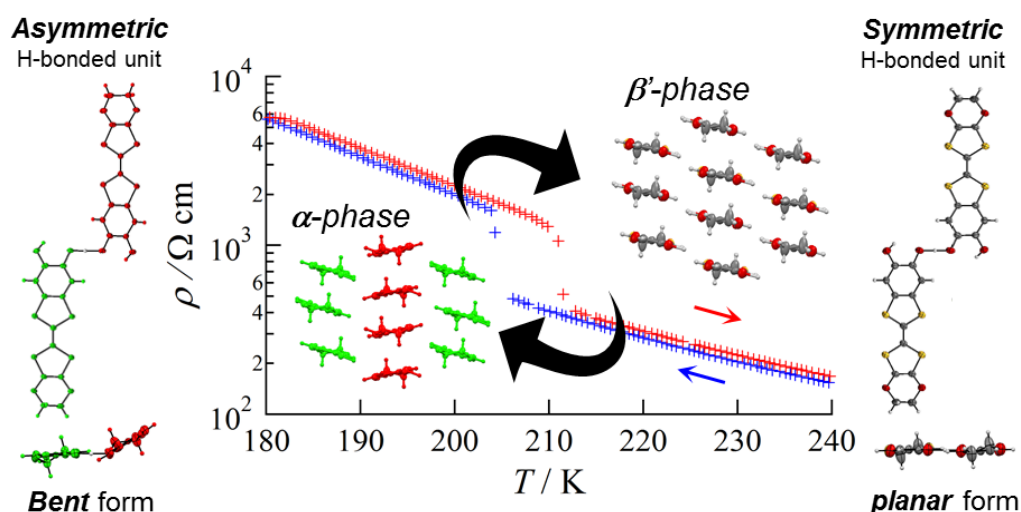


Fig. 5-1 水素結合ユニット型伝導体  $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$  における水素結合ユニットの屈曲を反映した、 $\beta'$  型から  $\alpha$  型への分子配列変化及び伝導性のスイッチング現象

第3章では、第2章で紹介した水素結合ユニット型伝導体 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>と同型構造を有した新規のアニオン置換体 $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) を合成し、アニオン置換による化学圧力効果がこの系の $\pi$ 電子物性、また $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の相転換現象に及ぼす影響について調査した。アニオン置換により単位胞体積が増加するに従って、系統的に***b***軸が大きく伸長しており、一方で***a***, ***c***軸の変化は小さく異方的な負の化学圧力が働いていることが分かった。抵抗率測定から、この負の化学圧力効果を反映して、アニオン体積の増加に依存した室温抵抗率の上昇を示すことが分かった。また、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>に見られた相転換は、同型構造の $\beta'$ -1·X (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>) では観測されなかった。特に、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>から $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>へのわずかなアニオン体積変化 ( $\Delta V = +0.91\%$ ) で劇的に $\pi$ 電子物性が変化するのは非常に珍しく、格子変調に敏感な相転移現象であることが示された。そのため、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>と $\beta'$ -1·ClO<sub>4</sub>の結晶構造を詳細に比較し、 $\beta'$ -1·BF<sub>4</sub>の相転換では、ダイマー内でのより強いスピニングレット形成のエネルギーの利得に加えて、***b***軸方向の分子間S···Sコンタクトによる化学圧力効果が相乗的に働くことが重要であることが示唆された。つまり、水素結合の幾何学的自由度に由来したユニットの屈曲によって、分子間の歪みを解消していることが示唆された (Fig. 5-2)。

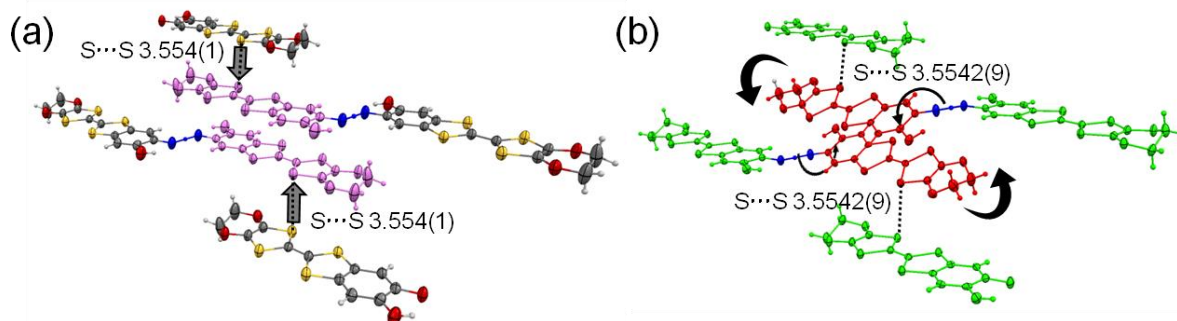


Fig. 5-2 水素結合ユニット型伝導体 $[H_3(Cat-EDO-TTF)_2]BF_4$ の(a) 高温相と (b) 低温相：幾何学的な水素結合自由度を利用して、化学圧力の解消とスピン電子系の安定化が協同したスイッチング現象。



第4章では、②で示したように、分子間の水素結合様式を電子構造と共に変調させるために、カテコールを2つ縮環した新規のドナー分子( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTFを合成し、そのドナーを用いて、多様な水素結合電荷自由度と $\pi$ 電子物性が相関した純有機伝導体結晶**0-2**を合成することに成功した。この系では、-1価の荷電様式の水素結合で繋がれたユニット構造に加えて、中性の水素結合で繋がれたディスオーダーユニット構造が存在し、この多様な水素結合電荷自由度 (Fig. 5-3)、具体的にはカテコール部分の脱プロトンと酸化の度合いによってTTFの酸化状態が制御されていることが分かった。

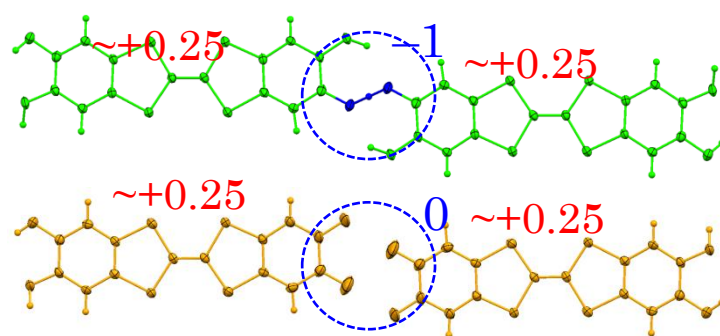


Fig. 5-3 ( $\text{H}_2\text{Cat}$ )<sub>2</sub>-TTFを基盤とした水素結合によってTTF酸化状態が制御された純有機伝導体**0-2**。-1価、および0価の水素結合の電荷自由度を反映して、すべてドナー分子が $\sim +0.25$ 価(7/8フィリング)の酸化状態をしている。

本研究では、分子の電子構造及び分子間の水素結合様式を変調した2種類のCat-TTF誘導体のドナー分子を用いて、水素結合ユニットを基盤とした新奇な有機伝導体を開発し、水素結合の自由度と $\pi$ 電子物性の相関した $\pi$ 電子物性とその動的現象として、劇的な相転換や、特異な電荷をもつ自己ドーピング型純有機伝導体を見出すことに成功した。これらの結果は、水素結合の自由度と $\pi$ 電子物性が相関した多様な分子性物質の開発に対する重要な指針を与えるとともに、機能性有機材料・デバイスへの展開にとっても意義深い結果であると考えられる。

## 報文目録

1. J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami and H. Mori, “Solid-solid phase interconversion in an organic conductor crystal: hydrogen-bond-mediated dynamic changes in  $\pi$ -stacked molecular arrangement and physical properties.”, *Chem. Commun.*, 50, 15557-15560 (2014).
2. S. J. Krivickas, C. Hashimoto, J. Yoshida, A. Ueda, K. Takahashi, J. D. Wallis, H. Mori, “Synthesis of racemic and chiral BEDT-TTF derivatives possessing hydroxy groups and their achiral and chiral charge transfer complexes” , *Beilstein J. Org. Chem.*, 11, 1561-1569 (2015).

## 講演目録

### 国内学会

1. 吉田順哉、上田 颯、加茂博道、森 初果 「エチレンジオキシ基を有するカテコール縮環型 TTF 誘導体を用いた新規有機伝導体の構造と物性」『第7回分子科学討論会』、京都、2013 (ポスター発表)
  2. 吉田順哉、上田 颯、中尾朗子、熊井玲児、中尾裕則、村上洋一、森 初果 「新規水素結合ユニット型有機伝導体  $[H_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]BF_4$  のドナー配列変化を伴う相転移」 『日本化学会第94春季年会』、名古屋大学、2014 (口頭発表)
  3. 吉田順哉、上田 颯、中尾朗子、熊井玲児、中尾裕則、村上洋一、森 初果 「水素結合ユニット型有機伝導体 $\beta'$ - $[H_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]X$  ( $X = BF_4, ClO_4, PF_6, AsF_6$ )の対アニオン変化に対する系統的な構造物性評価」『第8回分子科学討論会』、広島大学、2014 (ポスター発表、優秀ポスター賞受賞)
  4. 吉田順哉、上田 颯、森 初果 「カテコールが二個縮環した TTF 誘導体を用いた新規有機伝導体の合成とその構造、物性」 『日本化学会第95春季年会』、日本大学、2015 (口頭発表)
  5. 吉田順哉、上田 颯、中尾朗子、熊井玲児、中尾裕則、村上洋一、森 初果 「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」 『第9回分子科学討論会』、東京工業大学、2015 (口頭発表)
- 他 ポスター発表3件

### 国際学会

1. J. Yoshida, A. Ueda, H. Kamo, and H. Mori, “Structure and Physical Properties of Novel Organic Conductors Based on Catechol-fused TTF Derivative Having an Ethylenedioxy Group” in ISSMM, International School and Symposium on Molecular Materials, Tokyo, Japan, 2013 (poster)
2. J. Yoshida, A. Ueda, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, “Novel Hydrogen-bonded-unit-type Organic Conductor  $[H_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]BF_4$  that Undergoes Phase Transition with Drastic Change of Donor Arrangement” in ICSM, 5th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Turku, Finland, 2014 (poster)

## 謝辞

本研究は、東京大学物性研究所教授の森初果先生のもとに行われました。

指導教員である森初果教授には、物性研究所での3年間の研究生活において、丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。心より深く感謝いたします。

上田顕助教には、普段の研究では合成から装置の使い方、研究相談、論文作成など、丁寧なご指導をいただきました。また、研究に対する姿勢や、学会発表の仕方など、研究者として大切なことを数多く教えていただきました。心より深く感謝いたします。

総合科学研究機構 (CROSS) の中尾朗子先生、物質構造科学研究所の熊井玲児先生、中尾裕則先生、村上洋一先生には、高エネルギー加速器研究機構での実験に際し、大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

東京大学の岡本博先生には、ラマン分光測定の実験の際に、大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

博士学位論文審査をお引き受け頂いた佐々木裕次先生 (東京大学新領域創成科学研究科教授)、山室修先生 (東京大学物性研究所教授)、柴山充弘先生 (東京大学物性研究所教授)、岡本敏宏先生 (東京大学新領域創成科学研究科准教授) に厚く御礼申し上げます。

本研究室秘書の川井明子氏には、伝票処理や旅費申請の手続き等を行っていただき、大変助かりました。深く感謝いたします。

また、本研究室所属の東野寿樹博士、砂入允哉氏、寺師拓也氏、土居諒平氏のおかげで、楽しく充実した研究室生活を送ることができましたことを、心から感謝いたします。

最後に大学院での就学の機会を与えてくれた両親に感謝申し上げます。