

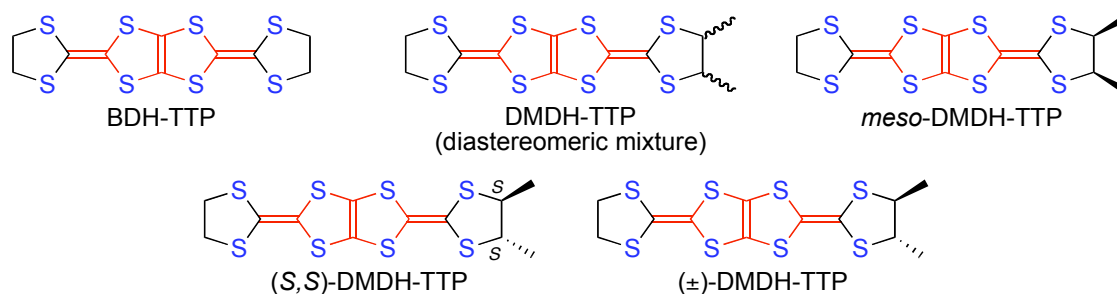
## 2P014

### 立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御

(兵庫県大院物質理\*, 首都大院理工\*\*) ○三浦 弘貴\*, 下野智史\*, 坪 広樹\*, 中辻 慎一\*  
山田 順一\*, 菊地耕一\*\*

【序】我々は、安定な金属状態を発現する BDH-TTP に電子相関が強まるような化学修飾を施して超伝導体を与えるドナーの構築を目指している。このような化学修飾としてアルキル基の導入が有力な方法であるが、二つのアルキル基を導入した場合、その立体化学の違いが分子性導体の構造と物性に反映されることがある。

我々は、ジアステレオマー混合物 (メソ(シス)体とトランス体の混合物) の DMDH-TTP を用いて様々なテトラアルキルアンモニウム塩と制御電流法により電解すると、ドナー成分にメソ体の DMDH-TTP だけが含まれた単結晶が得られることを見出している<sup>[1]</sup>。meso-DMDH-TTP 塩のうち、AsF<sub>6</sub> 塩はドナーとアニオンの組成比が 2:1 であり、4.2 K まで金属的挙動を示す。一方、二つのメチル基がトランス配置のキラルな(S,S)-DMDH-TTP からは、組成比 3:1 (ドナー:アニオン) の AsF<sub>6</sub> 塩が得られ、その電気抵抗は 50 K 付近まで金属的に減少した後、徐々に増加する<sup>[2]</sup>。今回、meso-DMDH-TTP と(S,S)-DMDH-TTP の AuI<sub>2</sub> 塩の構造と物性を明らかにしたので発表する。



また、不斉炭素を一つだけ有するキラルな TTF ドナー (S 体あるいは R 体) から得られた AsF<sub>6</sub> 塩とラセミ体 (S 体と R 体の 1:1 混合物) の AsF<sub>6</sub> 塩では、伝導挙動が異なることが報告されている<sup>[3]</sup>。そこで、ラセミ体の DMDH-TTP ((±)-DMDH-TTP) の合成を行い、その電荷移動 (CT) 錯体および CT 塩の作製に着手した。

#### 【実験と結果】

##### (meso-DMDH-TTP)<sub>2</sub>(AuI<sub>2</sub>)<sub>0.80</sub>

この塩 ( $\sigma_{\text{rt}} = 15 \text{ S cm}^{-1}$ ) の電気抵抗は、室温からおよそ 10 K まで金属的に減少した後、10 K 以下でわずかに上昇した (Figure 1a)。この塩のドナー分子は  $\alpha$  タイプで配列していた (Figure 1b)。ドナー層では、スタック間に van der Waals 半径の和 (3.70

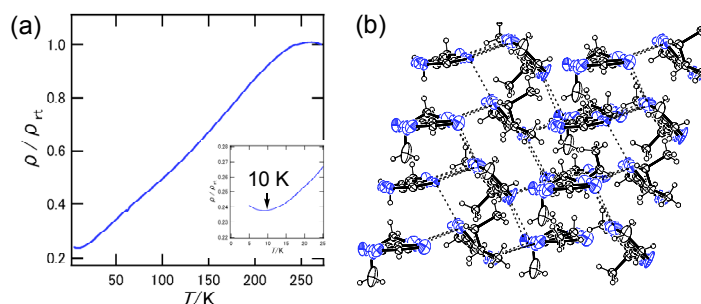
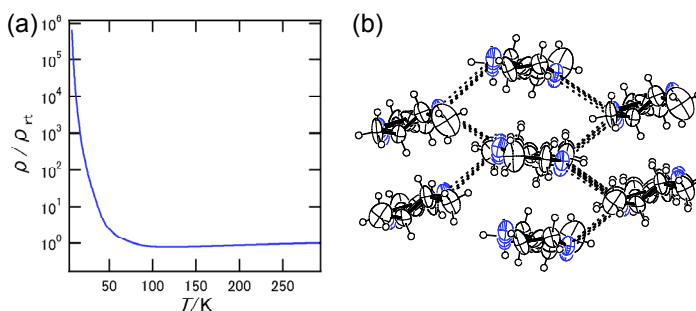


Figure 1. (a) Conducting behavior of (meso-DMDH-TTP)<sub>2</sub>(AuI<sub>2</sub>)<sub>0.80</sub>. (b) Donor arrangement in (meso-DMDH-TTP)<sub>2</sub>(AuI<sub>2</sub>)<sub>0.80</sub>.

Å) より短い S⋯S 接触が観測されたが、スタック内には S⋯S 接触は観測されなかった。

### [(S,S)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>

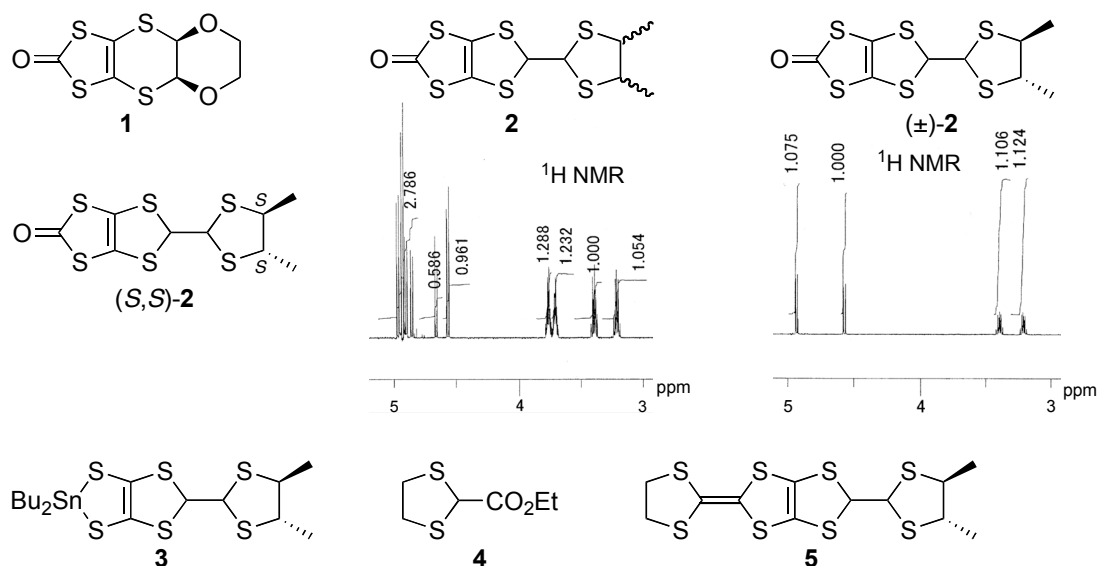
この塩 ( $\sigma_{\text{rt}} = 31 \text{ S cm}^{-1}$ ) の伝導挙動では、110 K 付近までの温度依存性の小さい電気抵抗と MI 転移が観測された (Figure 2a)。この塩のドナー分子は  $\beta$  タイプで配列していた (Figure 2c)。スタック内には S⋯S 接触 ( $< 3.70 \text{ \AA}$ ) は見られなかったが、スタック間には存在していた。



**Figure 2.** (a) Conducting behavior of [(S,S)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>(AuI<sub>2</sub>). (b) Donor arrangement in [(S,S)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>(AuI<sub>2</sub>).

### (±)-DMDH-TTP の合成

まず、ジオキサン環が縮環したケトン体 **1** に、BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 存在下、ジアステレオマー混合物の 2, 3-butanedithiol を反応させてケトン体 **2** を得た。この **2** を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-EtOH で再結晶することにより、トランス体 (ラセミ体) の (±)-**2** を分離することに成功した。ケトン体 (±)-**2** の立体化学は、その <sup>1</sup>H NMR を (S,S)-**2** の <sup>1</sup>H NMR と比較して決定した。次いで、(±)-**2** をスズ化合物 **3** へ導き、Me<sub>3</sub>Al 存在下、エステル **4** と反応させて **5** に変換し、最後に DDQ 酸化により (±)-DMDH-TTP を合成した。現在、(±)-DMDH-TTP の CT 錯体および CT 塩を作製しているの、伝導挙動については当日報告する予定である。



### 【参考文献】

- [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Lett.*, **34**, 1404 (2001); *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, RSC Publishing, pp 63-66 (2007).
- [2] 梅宮将充, 宋華, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, 菊地耕一, 分子構造総合討論会 2006, 1P006.
- [3] C. Réthoré *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5748 (2005).