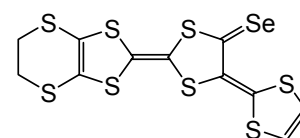


屈曲型セレノドナー分子(EDT-TTFVSe)とFeBr₃の反応によるEDT-TTFVSeBr₂および(EDT-TTFVSeBr₂)•Br₃の結晶構造および伝導性質

(阪府大院理) ○山地悠太、Xiangfeng Shao, 林 寿樹、杉本豊成

【序】 これまで屈曲型ドナー分子、テトラチアフルバレン - あるいはジセレナジチアフルバレン - キノン (チオキノ) - 1,3 - ジチオール (1,3 - ジセレノール) メチドの種々の誘導体を合成し、これらと FeX₄⁻ (X = Cl, Br) イオンの電荷移動塩の作成、結晶構造および伝導・磁気性質、さらに



EDT-TTFVSe, 1

d相互作用をについて検討してきた。^[1] 今回、 -d相互作用をより強くする目的で、エチレンジチオテトラチアフルバレンセレノキノ - 1,3 - ジチオールメチド (EDT-TTFVSe, 1) を合成し、これと FeBr₃ を反応させたところ、ジブromoセレノキノ体(1•Br₂)およびその Br₃⁻塩の(1•Br₂)•Br₃ がそれぞれ得られた。これらの結晶構造と伝導性質について報告する。

【実験】 THF/メタノール中エチレンジチオ、ビス(シアノエチルセレノ)テトラチアフルバレンをナトリウムメチラートと反応させた後に、塩化亜鉛および臭化テトラブチルアンモニウムを加えてビス(エチレンジチオテトラチアフルバレンジセレノレート)亜鉛錯体のビス(テトラブチルアンモニウム)塩として、これを DMF 中 2 - メチルチオ - 1,3 - ジチオリチウムの BF₄⁻塩と反応させると1が収率36%で得られた。CS₂/ヘキサンから再結晶すると、1の黒色ブロック晶が得られた。1(1 mg あるいは 2 mg)/CS₂ 2 ml//CH₃CN 2 ml//FeBr₃ (30 mg)/CH₃CN 2 ml の3層溶液を数日間室温で放置すると、CS₂ 層と CH₃CN 層の界面に(1•Br₂)•(CS₂)_{0.5}の黒色ブロック晶あるいは(1•Br₂)•Br₃の黒色板状晶がそれぞれ析出した。

【結果と考察】 1、(1•Br₂)•(CS₂)_{0.5} および(1•Br₂)•Br₃ の結晶の X線構造解析を行った。図1は 1 の分子構造を示す。エチレン基を除く他の分子骨格はほぼ平面である。C=Se 結合距離は 1.83 Å であり、以前に合成したビス(エチルチオ)テトラチアフルバレンセレノキノ - 1,3 - ベンゾジチオールメチド^[2] の C=Se 結合距離と同じである。1 の第一および第二の酸化還元

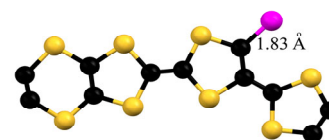


図1. 1 の分子構造

電位は+0.62、+0.91 V vs. Ag/AgCl(溶媒:ベンゾニトリル)であり、対応するケトン体およびチオン体のそれらと大きな差はない。(1•Br₂)•(CS₂)_{0.5} の結晶中の 1•Br₂ の分子構造およびスタッキング構造を図2に示す。分子骨格は中央の C=C 結合付近で大きく湾曲している。2個の Br 原子は Se 原子と結合し、Br-Se-Br 結合はほぼ直線(結合角: 177.9°)である。C-Se-Br

結合角が 86.9° であることより、2つの Br 原子は Se 原子上のアクシャル位にある。Se-Br 結合の距離はそれぞれ 2.67、2.50 Å であり、立体的な込み合いにより一方の Se-Br 結合の距離が著しく短くなっている。C=Se 結合距離は 1.90 Å であり、**1** のそれよりも 0.07 Å 長くなっている。これは、ドナー部位と SeBr₂ 基の間で部分的な分極が起こっていることを示唆する。隣接する **1**•(Br₂) 分子同士は強いダイマーを形成する。**1**•Br₂ のカチオンラジカル (**1**•Br₂⁺) の Br₃⁻ 塩である、(**1**•Br₂)•Br₃ の **1**•Br₂⁺ の分子構造およびスタッキング構造を図3に示す。この結晶は2つの独立な **1**•Br₂⁺ 分子を含んでいるが、いずれの **1**•Br₂⁺ も **1**•Br₂ と相違して平面性の高い分子構造を有している。**1**•Br₂⁺ 分子の Br-Se-Br の結合角 (173.6 , 179.1°)、C-Se-Br の結合角 (86.7 , 87.6°)、Br-Se の結合距離 (2.68, 2.78 Å; 2.44, 2.49 Å)、C=Se の結合距離 (1.91, 1.92 Å) は、**1**•Br₂ のそれらと大きな差はない。2つの独立な **1**•Br₂⁺ 分子に対応して、結晶中2種類のカラムが存在する。各カラムは強いダイマー (面間距離: 3.32, 3.80 Å; 3.34, 4.68 Å) から形成されている。(**1**•Br₂)•(CS₂)_{0.5} および (**1**•Br₂)•Br₃ の両結晶の伝導・磁気性質については現在検討中である。

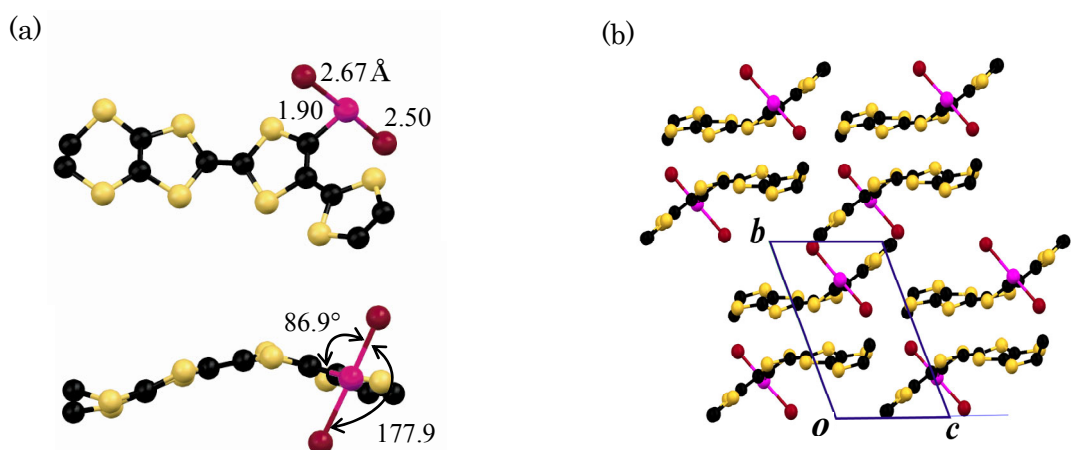


図2. (**1**•Br₂)•(CS₂)_{0.5}: **1**•Br₂ の(a)分子構造と(b)スタッキング構造

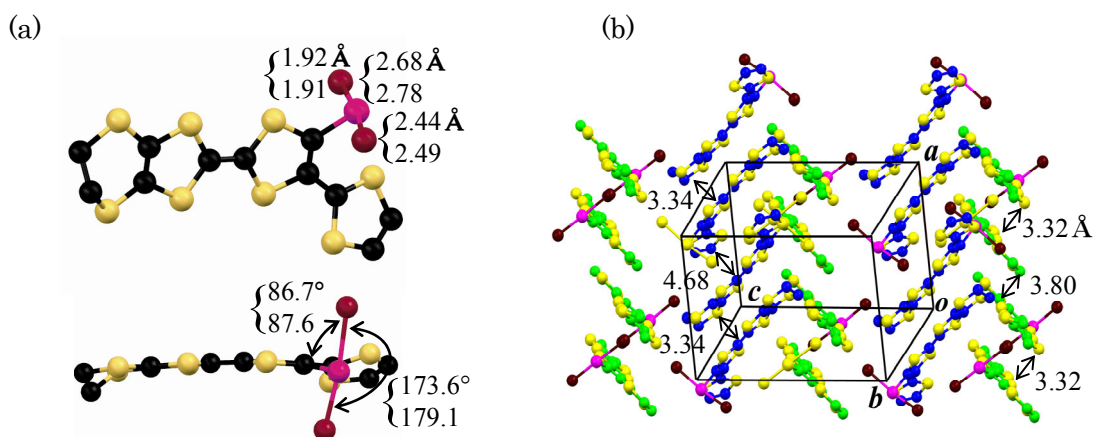


図3. (**1**•Br₂)•Br₃: **1**•Br₂⁺ の(a)分子構造と(b)スタッキング構造

[1] T. Sugimoto, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, in press. [2] K. Ueda, T. Kominami, M. Iwamatsu, T. Sugimoto, *Chem. Lett.*, 842 (2000).