

### 3P034

## アルキリデン骨格を有する新規 DT-TTF 誘導体の合成と性質

(愛媛大院理工)

○樋原 康浩, 保田 真志, 白旗 崇, 宮本 久一, 御崎 洋二

【序】テトラチアフルバレン(TTF)に 1,3-ジチオール環が縮環した DT-TTF 塩は、TTF が二量化した BDT-TTP と同様に二次元的な分子配列を形成し、金属的な伝導挙動を示すことが知られている。(MeDTDM)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> 塩は β 型分子配列を形成し [1]、(MeDTET)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>(DCE)<sub>x</sub> 塩は κ 型分子配列を形成する [2]。このように、TTF 骨格の置換基 R<sup>2</sup> と結晶構造の相関についての研究例はあるが、アルキリデンのアルキル鎖長を系統的に変化させた報告例は少ない。

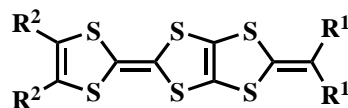
本研究では、アルキリデン部位のアルキル基を Et、<sup>n</sup>Pr、<sup>n</sup>Bu 基に系統的に変化させた新規 DT-TTF 誘導体 **1-3** を分子設計し、ラジカルカチオン塩における分子配列や分子間相互作用のチューニングを目指して研究を行った。本講演では新規電子供与体 **1-3** を合成しこれらの電気化学的性質、**1a, 2b** の中性の結晶構造を明らかにした。また、ラジカルカチオン塩を作製し、(**1b**)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> の結晶構造解析を行い、伝導度測定とバンド計算を用いこの塩の物性について検討したので報告する。

#### 【結果と考察】

合成は Scheme 1 に示したように、リン酸エステル誘導体 **4** と対応するケトン **5** との Wittig-Horner 反応により **1-3** を 43~87% の収率で得た。

**1-3** の電気化学的性質を CV 法により測定したところ、3 対の 1 電子酸化還元波が観測され、これらの酸化還元電位を Table 1 に示した。アルキリデン部位の変化による酸化還元電位の影響はほとんど見られず、TTF 骨格の置換基 R<sup>2</sup> の影響が大きいことがわかった。

二硫化炭素から再結晶することにより、**1a** 及び **2b** の単結晶を得た。結晶学データは以下の通りである ; **1a**: orthorhombic, *Pnma*, *a* = 15.879(6), *b* = 12.068(4), *c* = 17.505(6) Å, *V* = 1937.9(19) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *R* = 0.0756, *Rw* =



**1a**: R<sup>1</sup> = Et, 2R<sup>2</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

**1b**: R<sup>1</sup> = Et, 2R<sup>2</sup> = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S

**1c**: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = SMe

**2a**: R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>Pr, 2R<sup>2</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

**2b**: R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>Pr, 2R<sup>2</sup> = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S

**2c**: R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>Pr, R<sup>2</sup> = SMe

**3a**: R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>Bu, 2R<sup>2</sup> = O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

**3b**: R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>Bu, 2R<sup>2</sup> = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S

**3c**: R<sup>1</sup> = <sup>n</sup>Bu, R<sup>2</sup> = SMe

MeDTDM: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me

MeDTET: R<sup>1</sup> = Me, 2R<sup>2</sup> = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S

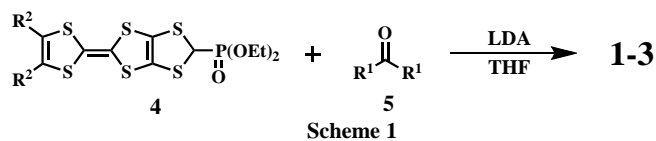


Table 1 Redox potentials<sup>a</sup> (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)

Donor	<i>E</i> <sub>1</sub>	<i>E</i> <sub>2</sub>	<i>E</i> <sub>3</sub>
<b>1a</b>	0.02	0.32	0.98
<b>1b</b>	0.07	0.36	1.01
<b>1c</b>	0.06	0.36	0.97
<b>2a</b>	0.01	0.31	0.98
<b>2b</b>	0.06	0.36	1.01
<b>2c</b>	0.06	0.36	0.98
<b>3a</b>	0.01	0.31	0.97
<b>3b</b>	0.06	0.36	1.01
<b>3c</b>	0.06	0.36	0.98

<sup>a</sup>Pt working electrode, in PhCN with 0.1M TBA·PF<sub>6</sub>, scan rate 20mVs<sup>-1</sup>, 25 °C

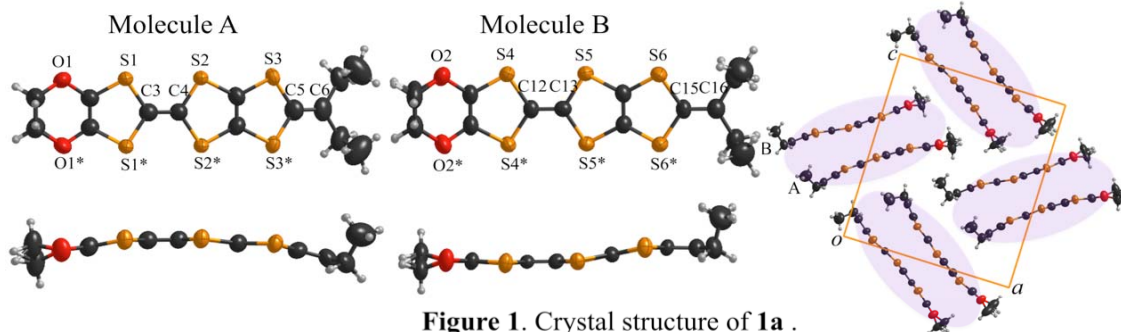


Figure 1. Crystal structure of **1a**.

0.2113, **2b**: monoclinic,  $P2_1/a$  (#14),  $a = 8.134(3)$ ,  $b = 19.280(7)$ ,  $c = 12.701(4)$  Å,  $\beta = 92.142(11)^\circ$ ,  $V = 1990.4(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0498$ ,  $R_w = 0.1041$ . **1a**の結晶構造をFigure 1に示す。分子は鏡映面周辺に位置しており、結晶学的に独立な2つの1/2分子ユニットが存在し、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>16</sub>が鏡映面上に位置している。分子A、Bともに比較的平面性が良いが、末端のメチル基は分子平面に対してほぼ垂直に立ち上がっている。分子AとBがhead-to-head型の二量体を形成して、この二量体が直交しながらac面に配列している。b軸に沿ってside-by-sideの強い相互作用(S⋯S = 3.48(6)–3.60(8) Å)が形成されている。エチレンジオキシ基部位の水素結合はみられなかった。

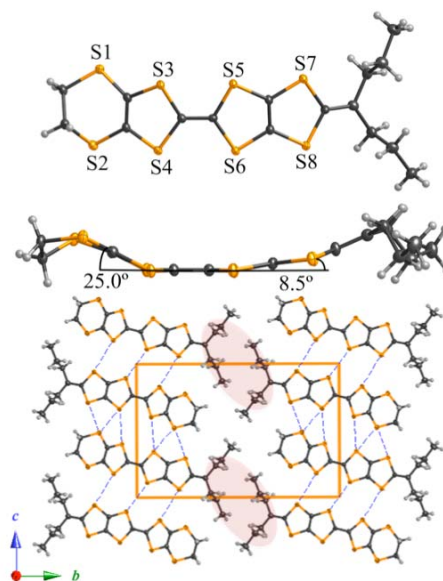


Figure 2. Crystal structure of **2b**.

**2b**の結晶構造をFigure 2に示す。1分子独立であり、DT-TTF骨格が非常に折れまがった構造をしていることが分かった。c軸に沿ってside-by-side方向に強いS⋯S接触とアルキル鎖間にファスナー効果と考えられる特徴的な相互作用が形成されている。一方で積層方向に関しては相互作用が見られなかった。

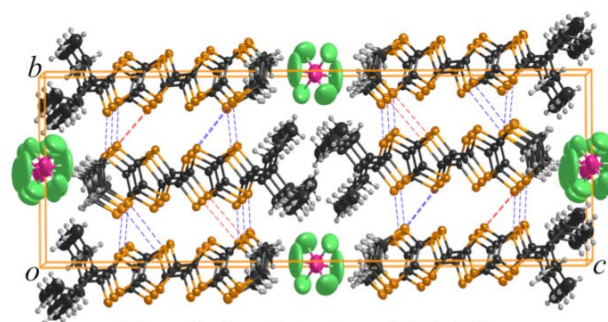


Figure 3. Crystal structure of (**1b**)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>.

**1b**とAsF<sub>6</sub>塩をクロロベンゼン(10%(v/v)、EtOH)中で電解法により作製した。結晶学データは以下の通りである; orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 5.018(3)$ ,  $b = 11.013(6)$ ,  $c = 35.069(20)$  Å,  $\beta = 90.843(10)^\circ$ ,  $V = 1937.9(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 0.1080$ ,  $R_w = 0.2527$ . (**1b**)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>の結晶構造をFigure 3に示す。ドナー：アニオンが2：1の組成比であり、ドナー分子はa軸方向に沿って積層し、θ型配列をとっている。拡張ヒュッケル法による重なり積分の計算を行ったところ、 $a = 2.96$ 、 $p = 6.31$ 、 $q = 6.48 \times 10^{-3}$ であり、b軸に沿って横方向の重なりp、qの値が大きくなっている(Figure 4)。この重なり積分値を用いてバンド計算した結果をFigure 5に示す。θ型によくみられる二次元的なフェルミ面が計算された。しかしながら、伝導度測定を行ったところ、 $\sigma_{\text{H}} = 5.7 \times 10^{-1}$  S cm<sup>-1</sup>、 $E_{\text{a}} = 0.111$  eVで半導体であった。現在アルキル鎖長の違いによる結晶構造への影響について調べている。

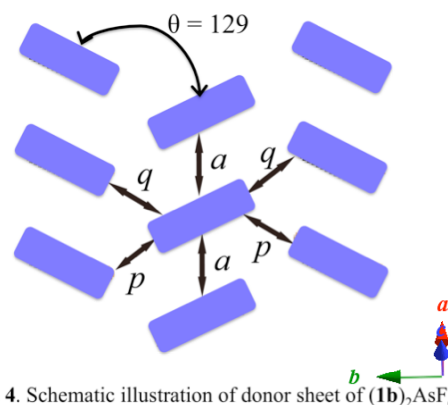


Figure 4. Schematic illustration of donor sheet of (**1b**)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>.

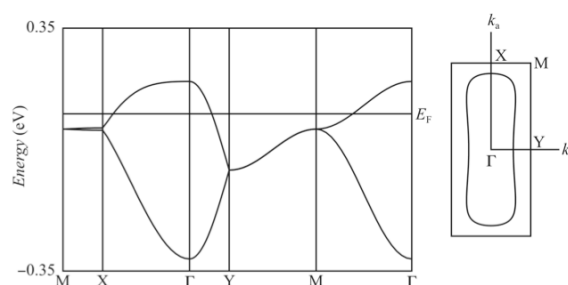


Figure 5. Band Structure of (**1b**)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>.

#### 参考文献

- [1] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **1993**, 22, 1341.
- [2] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 633.