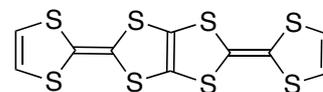


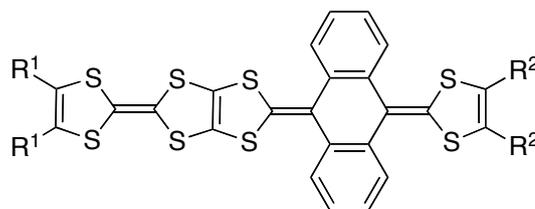
アントラキノイド拡張型 TTP 系ドナーの合成と性質 (愛媛大院理工)

○加藤 南・藤田悠介・白旗 崇・御崎洋二

【序】当研究室では二分子の TTP が融合した 2,5-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3,4,6-テトラチアペンタレン(BDT-TTP)をはじめとする TTP 誘導体のラジカルカチオン塩が数多くの安定な金属を与える事を明らかにしてきた^[1]。しかしながら金属状態が安定化されすぎるため超伝導体はビニローグ骨格で拡張した DTEDT 塩で唯一得られているだけである^[2]。これまでの研究から金属状態を不安定化させ、超伝導体を開発するためにはバンド幅(W)を減少させるか、クーロン反発(U)を大きくすることによって、 U/W をチューニングする必要があることがわかっている。そこで今回、立体障害を導入しバンド幅(W) を減少させるために、アントラキノイドを挿入した TTP 誘導体 **1Aa-Ea** を合成し、それらの構造と性質について検討したので報告する。



BDT-TTP



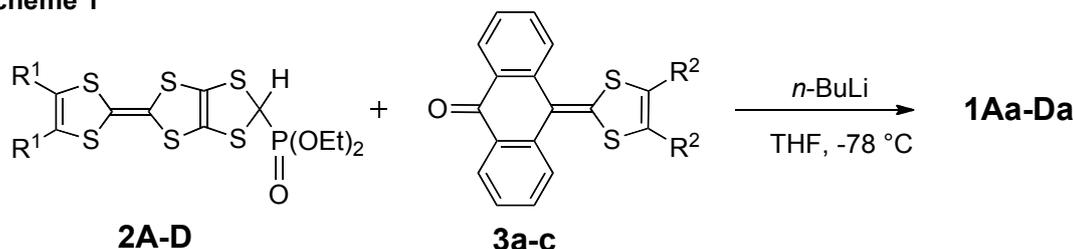
1Aa-Ea

1Aa, 1Ac, 1Bb, 1Ca, 1Da, 1Ea

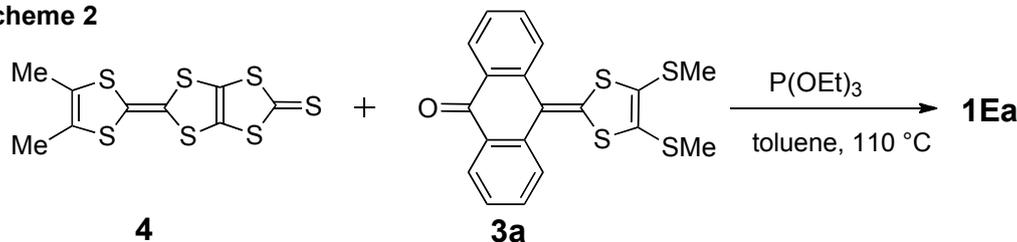
- A(a):** $R^1(R^2) = \text{SMe}$
B(b): $R^1(R^2) = \text{S}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
C(c): $R^1-R^1(R^2-R^2) = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$
D(d): $R^1-R^1(R^2-R^2) = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$
E(e): $R^1(R^2) = \text{Me}$

【結果と考察】Scheme 1, 2 に **1Aa-1Da** 及び **1Ea** の合成ルートを示す。THF 中で **2** と **3** を $n\text{-BuLi}$ で処理することによって **1Aa, 1Ac, 1Bb, 1Ca** 及び **1Da** を合成した(収率: 24~66%)。 **1Ea** は、**4** と **3a** を $\text{P}(\text{OEt})_3$ 中でクロスカップリング反応させることにより 14%の収率で得られた。 **1Bb, 1Da** 及び **1Ea** の電気化学的性質をサイクリックボルタンメ

Scheme 1



Scheme 2



トリー(CV)法により検討した (Table 1)。テトラキス(ヘキシルチオ)体 **1Bb** は 3 対の酸化還元波を示し、ピーク電流値の高さから、最初の波は二電子移動過程に対応することが明らかになった。TTP 誘導体 **5** は 4 対の一電子酸化還元波を、アントラキノイド拡張 TTP (**6**)は 1 対の二電子酸化還元波を示す。このことから、**1Bb** では最初の二電子酸化により、二つの正電荷は主にアントラキノイド拡張 TTP 部位に分布し、一方、残りの二段階酸化還元過程では TTP 部位が主に寄与すると考えられる。**1Da** と **1Ea** についてもサイクリックボルタンメトリーより同様な酸化還元過程をとると考えられる。

1Aa の二硫化炭素/ヘキサン溶液を室温でゆっくり濃縮することにより **1Aa** の単結晶を得た。結晶学データを Table 2 に示す。TTF 部位は良好な平面性を示しているが、アントラキノイド拡張 TTF 部位はバタフライ型構造をとっており、向かい合うジチオール環同士の二面角 α は 95.7° 、アントラキノイド部位の二面角 β は 140.5° であった

(Figure 1)。 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{I}_3^-$ を支持電解質として用いて、 PhCl/EtOH 中で電解結晶成長させることにより $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$ を得た。Table 2 に $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$ の結晶学データを示す。結晶学的に独立な二分子の **1Aa** (分子 A 及び分子 B) が存在し、同様に 2 種類の I_3^- が結晶学的に独立である。すなわちドナー：アニオンが 1 : 1 の組成比であり、**1Aa** 一分子当たりの電荷は +1 価である。ドナー分子の構造は分子 A、B 共にバタフライ構造をとっており、二面角 α ; β は分子 A では 108.6 ; 143.3° 、分子 B では 101.9 ; 143.1° であった。アントラキノイド拡張 TTF 部位が酸化を受けた場合、アントラキノイド構造から芳香族性を有するアントラセンへ変化するため、二面角 β は 180° 、すなわち平面になると予想される。よって、 $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$ における $\mathbf{1Aa}^+$ の正電荷はアントラキノイド拡張 TTF 部位ではなく、主に TTF 骨格に分布していると考えられる。実際、 I_3^- は TTF 部位の side-by-side 分子間相互作用を阻害する様に位置しており、ヨウ素と TTF 部位の硫黄原子間に強い相互作用が形成されている。以上の結果はアントラキノイド拡張型 TTF 系ドナー (**1Bb**, **1Da**, **1Ea**) が溶液中では第一段階においてアントラキノイド部位が二電子酸化を受ける CV の結果と一致しない。したがって、溶液と固体状態では酸化還元の様相が異なると思われる。 $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$ の室温伝導度を二端子法で測定したところ、 $10^9 \Omega \text{ cm}$ 以上の高い抵抗率を示し絶縁体であることが分かった。 $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$ のバンド計算の結果については当日報告する。

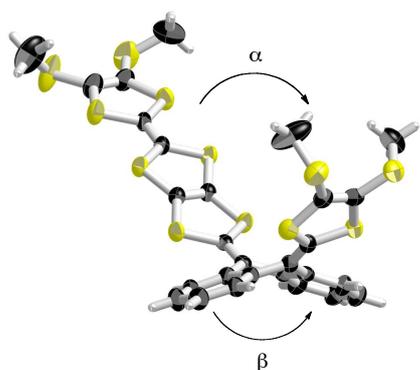


Figure 1. Molecular structure of **1Aa**.

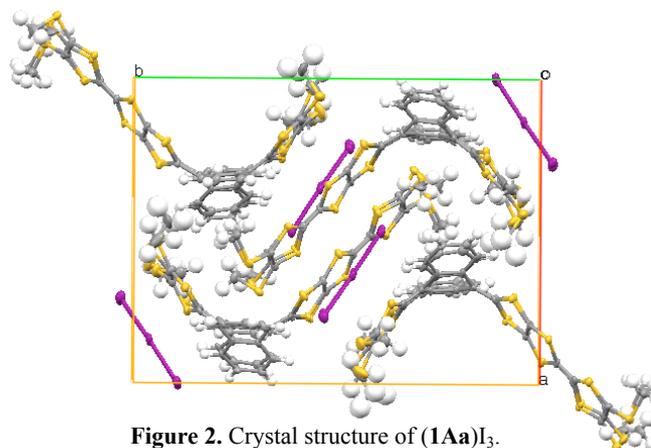


Figure 2. Crystal structure of $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$.

Table 1. Redox potentials of **1Bb**, **1Da**, and **1Ea** (V vs. Fc/Fc^+ , in PhCN)

	E_1	E_2	E_3	E_4
1Bb		0.03	0.40	0.69
1Da		0.05	0.34	0.70
1Ea		-0.02	0.33	0.71
5	0.07	0.28	0.56	0.70
6		0.01		

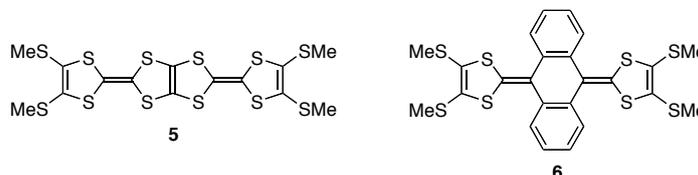


Table 2. Crystallographic data of **1Aa** and $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$

	1Aa	$(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$
Temperature / K	273	100
Form	orange block	black block
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P\bar{1}(\#2)$	$P2_1/n(\#14)$
$a / \text{\AA}$	8.889(3)	17.045(4)
$b / \text{\AA}$	9.782(4)	21.917(5)
$c / \text{\AA}$	18.677(6)	19.904(5)
$\alpha / ^\circ$	81.22(2)	90
$\beta / ^\circ$	83.26(2)	103.465(3)
$\gamma / ^\circ$	79.37(1)	90
$V / \text{\AA}^3$	1572.5(9)	7231(3)
$R1;wR2$	0.0783;0.2001	0.0964;0.2126
GOF	0.983	1.201

参考文献

[1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] Y. Misaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1222.