

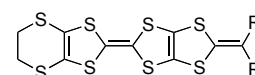
ヘテロ環が縮環した DT-TTF 誘導体の合成と性質 (愛媛大院・理工)

○ 古田圭介, 樋原康浩, 白旗 崇, 御崎洋二

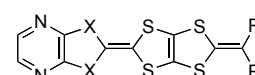
【序】テトラチアフルバレン(TTF)に2-アルキリデン-1,3-ジチオール環が縮環したDT-TTFは、2つのTTFが融合したBDT-TTFと同様に二次元的な分子配列を形成し、金属的な挙動を示すラジカルカチオン塩を与えやすいことが知られている^[1]。特にエチレンジチオ基が置換した**1a**及び**1g**の塩では、 $(\mathbf{1a})_3\text{PF}_6(\text{DCE})_x$ ^[2]や $(\mathbf{1g})_2(\text{AsF}_6)_{0.72}$ ^[3]が κ 型分子配列を形成し、金属的な挙動を示す。しかしながら、我々は昨年のも分子科学討論会において直鎖の3-ペンチリデン骨格を有する**1b**の塩、 $(\mathbf{1b})_2\text{X}$ (X = AsF₆, SbF₆, TaF₆)、が θ 型分子配列で半導体的な挙動を示すことを報告している^[4]。すなわち、3-ペンチリデン部位の立体効果によって θ 型分子配列をとっていると考えられ、3-ペンチリデン部位の柔軟性を利用できれば新しい分子配列が得られると期待される。そこで様々なアニオンとのラジカルカチオン塩やTCNQ錯体の作製を検討したところ**1b**のTCNQ錯体を単結晶として得ることができたのでその構造と物性を報告する。

一方、DT-TTF塩の分子配列はTTF骨格上の置換基の立体効果によって変化し、立体障害の小さいメチル基の場合 β 型分子配列をとることが分かっている^[5]。そこで、立体障害が軽減されるヘテロ環として電子求引性の芳香環であるピラジン環に着目した。今回、ピラジン環が縮環した新規DT-TTF誘導体**2a-h**及び**3g**を合成し、**2b**の結晶構造及び**2g**と**3g**のラジカルカチオン塩の伝導性を明らかにしたので報告する。

【結果と考察】クロロベンゼン(PhCl)溶液の直接混合法により**1b**のTCNQ錯体を単結晶として得ることに成功した。この錯体は室温から金属的な挙動を示し、19 Kにおいて金属絶縁体転移を示した。(Figure 1)。この錯体は三斜晶、 $P\bar{1}$ の空間群に属し、**1b**とTCNQの比は1:1である。 $(\mathbf{1b})(\text{TCNQ})$ は分離積層構造を有しており、ドナー分子は**b**軸に沿ってhead-to-tail型の様式で積層しカラムを形成している(Figure 2)。また、*a*軸方向に複数の強いS...S接触がみられ、*ab*面に β 型のドナーシートを形成している。一方、TCNQ分子は*a-b*軸方向に積層し、ドナーカラムとTCNQカラムは立体交差している。この様なドナー層とTCNQ層が*c*軸に沿って交互に繰り返されており、その層間には特徴的なCH...Nの分子間水素結合を形成している。ドナー分子間のHOMOの重なり積分を計算したところ、積層方向の重なり積分*s*₁、*s*₂はそれぞれ 16.5×10^{-3} 、 19.2×10^{-3} であり、二量化の度合いはあまり大きくない。また、カラム間の重なり積分も比較的大きな値を示している(*a* = -5.3, *p* = 4.3, *q* = 1.54×10^{-3})。TCNQ層の分子配列は β' 型であり、重なり積分



- 1a:** R = CH₃
1b: R = CH₂CH₃
1g: 2R = (CH₂)₄



- 2a:** R = CH₃, X = S
2b: R = CH₂CH₃, X = S
2c: R = (CH₂)₂CH₃, X = S
2d: R = (CH₂)₃CH₃, X = S
2e: R = (CH₂)₄CH₃, X = S
2f: R = (CH₂)₅CH₃, X = S
2g: 2R = (CH₂)₄, X = S
2h: 2R = (CH₂)₅, X = S
3g: 2R = (CH₂)₄, X = Se

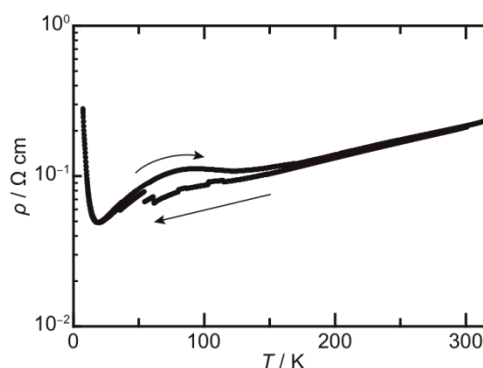


Figure 1. Temperature dependance of the resistivity of $(\mathbf{1b})(\text{TCNQ})$.

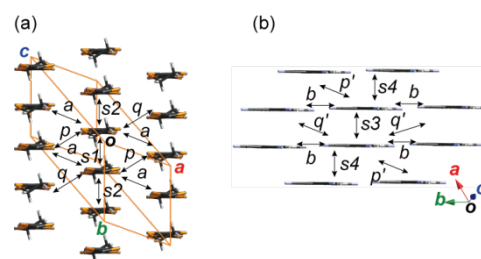


Figure 2. Crystal structure of $(\mathbf{1b})(\text{TCNQ})$; (a) donor sheet structure and (b) acceptor sheet structure viewed along the molecular long axis.

$s3 = 18.6 \times 10^{-3}$ は、 $s4 = 5.5 \times 10^{-3}$ の 3.4 倍の値であり、強い二量化が示唆される。また、積層間の重なりは一番大きな p でも $s4$ の 1/10 以下であり一次元性が強いことが示唆される。シアノ基の伸縮 $\nu_{C-N} = 2198 \text{ cm}^{-1}$ から見積もった電荷移動量 (0.61) を用いてバンド充填率を決定し、バンド計算を行った。HOMO

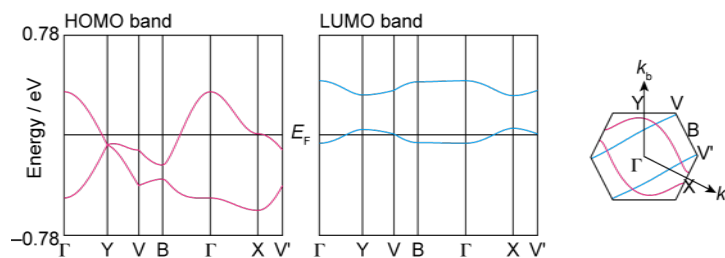
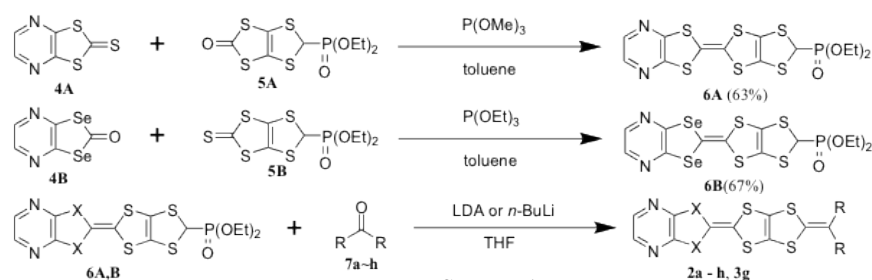


Figure 3. Calculated band dispersions and Fermi surfaces of **(1b)**(TCNQ). Calculated overlap integrals are $s1 = 16.5$, $s2 = 19.2$, $a = -5.3$, $p = 4.3$, $q = 1.54$, $s3 = 18.6$, $s4 = 5.5$, $b = -0.05$, $p' = 0.01$, and $q' = -0.03 \times 10^{-3}$.

band は k_a 方向に開いたフェルミ面であるが曲率は非常に大きく、擬一次元的な電子構造である。一方、LUMO band は k_{a+b} 方向に開いた一次元的な電子構造である (Figure 3)。以上の結果から金属的伝導性は主に擬一次元的な電子構造であるドナー層に由来するものと考えられ、TCNQ 層は電子相関の強い絶縁相である可能性が高い。

ピラジン環が縮環した DT-TTF 誘導体の合成は Scheme 1 に示した経路で行った。リン酸エステル誘導体 **6A,B** はトルエン中における亜リン酸トリアルキルを用いた反応により、それぞれ 63、67%



Scheme 1.

の収率で得られ、**6A,B** と対応するケトン **7a-h** との Wittig-Horner 反応により **2a-h** 及び **3g** を収率 28~68% で得た。二硫化炭素から再結晶することにより 3-ペンチリデン骨格を有する **2b** の単結晶を得た。結晶学的に独立な分子 A 及び B がヘリンボーン型で配列しており、分子 A、B の二面角は 126° である (Figure 4a)。分子 A、B それぞれが積層してカラム A、B を形成し、いずれのカラムにおいても 2 種類の重なり様式がある。カラム A において、 $a1$ は DT-TTF 骨格が有効にオーバーラップしているが、 $a2$ は TTF 骨格が有効にオーバーラップし、2-(3-ペンチリデン)-1,3-ジチオール環は HOMO の寄与がほとんど無いピラジン環とオーバーラップしている。一方カラム B において、 $a3$ は $a2$ と同様の重なり様式であるが、 $a4$ は TTF 骨格の片側のジチオール環のみがオーバーラップしている (Figure 4b)。その結果、計算された重なり積分値は $a1 (= 14.3 \times 10^{-3})$ が最も大きく、 $a4 (= 4.6 \times 10^{-3})$ が最も小さくなっている。また、いずれのカラムにおいても二量化が比較的強くなっている。

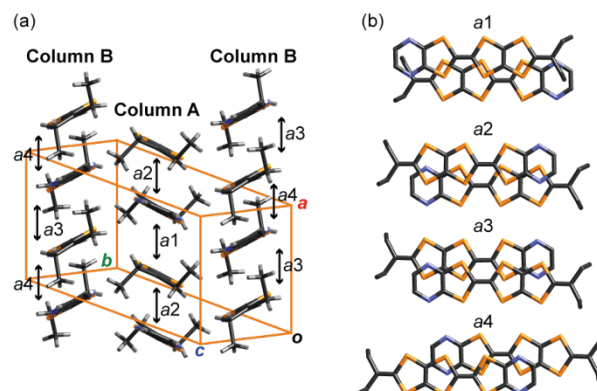


Figure 4. (a) Crystal structure of **2b** viewed along the molecular long axis. (b) Overlap modes of **2b**. Calculated overlap integrals are $a1 = 14.3$, $a2 = 8.9$, $a3 = 11.6$, and $a4 = 4.6 \times 10^{-3}$.

PhCl (10%(v/v), EtOH) 中における電解結晶成長により、**2g** の PF_6 塩と **3g** の $\text{Au}(\text{CN})_2$ 塩を作製した。伝導度測定を行ったところ (**2g**) $_x\text{PF}_6$ は $\sigma_{\text{rt}} = 0.63 \text{ S cm}^{-1}$ 、(**3g**) $_x\text{Au}(\text{CN})_2$ は $\sigma_{\text{rt}} = 7.94 \text{ S cm}^{-1}$ の室温伝導度を示し、それぞれ活性化エネルギー (E_a) が 11 meV、32 meV の半導体である。現在、これらの塩と他のラジカルカチオン塩の良質な単結晶を得るための結晶作製を行っている。

参考文献

[1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] Y. Misaki et al., *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 1341. [3] H. Fujiwara et al., *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1711. [4] 樋原他、第 4 回分子科学討論会、2010、3P034. [5] Y. Misaki et al., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 633.