

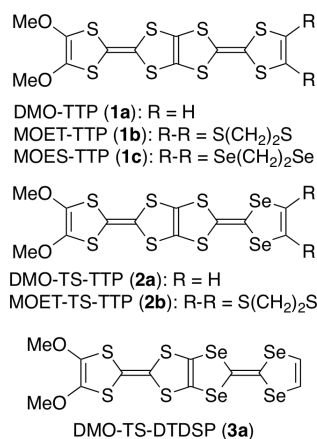
## 1C13

セレン原子を有するメキシ基置換 TTP 導体の合成、構造と物性  
(愛媛大院理工) 白旗 崇, 村上 直弥, 土岐 慎也, 伊藤 鉄也, 御崎 洋二

### Synthesis, structures and physical properties of selenium-containing BDT-TTP derivatives with methoxy groups

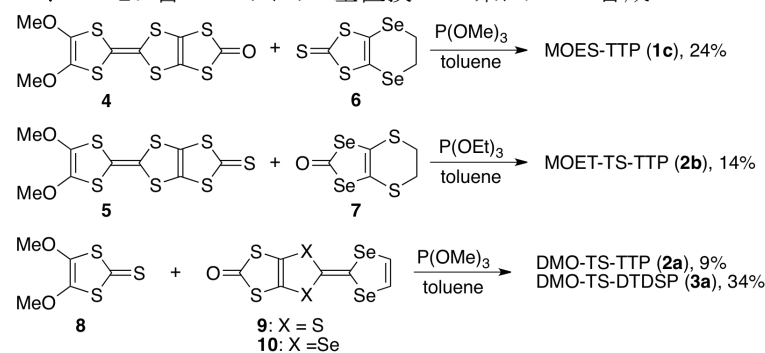
(Ehime University) Takashi Shirahata, Naoya Murakami, Shinya Toki, Tetsuya Ito, Yohji Misaki

【序】我々はこれまでにメキシ基を有する BDT-TTP 誘導体 **1a** 及び **1b** を合成し、これらを成分とする分子性導体の構造と物性を明らかにしている。**(1a)<sub>2</sub>X** (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)におけるドナー分子配列はβ型であり、分子内のメキシ基の間に CH...O 型の水素結合が形成されている<sup>[1]</sup>。これらの塩は低温まで金属的な振る舞いを示すが、**(1b)<sub>2</sub>X** (X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) は **1a** の塩と類似したβ型のドナー分子配列であるにもかかわらず、室温から半導体的な振る舞いを示すことを報告している<sup>[2]</sup>。BDT-TTP 系ドナーの硫黄原子を系統的にセレン原子に置換した場合、置換する位置によって分子間相互作用の増大による金属状態の安定化や、分子内における電荷の不均化に起因する金属状態の不安定化が起きることが分かっている<sup>[3]</sup>。今回、**1a,b** の硫黄原子を系統的にセレン原子に置換したドナーとして **1c**, **2a,b** 及び **3a** を合成し、これらのドナーのカチオンラジカル塩の構造と伝導性について検討したので報告する。



【結果と考察】新規メキシ基置換 TTP 誘導体の合成はスキーム 1 に従って行い、対応するケトン及びチオン (**4-10**) を亜リン酸トリアルキルによりクロスカップリングさせることにより、**1c**, **2a,b** 及び **3a** を収率 9-34% の収率で得ることに成功した。これらの新規ドナーはメキシ基の効果のため、他の含セレン TTP 系ドナーに比べ有機溶媒に対する溶解性が高い。

#### スキーム 1. 含セレンメキシ基置換 TTP 系ドナーの合成



電解法により、新規ドナー**1c**, **2a,b** 及び **3a** のカチオンラジカル塩の作製を検討したところ、全てのドナーについて PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub> 塩が単結晶として得られ、全ての塩が **1a,b** 塩と同様にβ型のドナー分子配列であることが分かった(図1)。しかしながら、これらの塩は互いに同型ではなく、エチレンジカルコゲノ基を有する **1c**, **2b** の塩では、分子長軸方向に大きくずれた重なり様式 *a1* があるためβ<sub>21</sub> 型であるのに対して、エチレンジカルコゲノ基を持たない **2a**, **3a** の塩はほぼユニフォー

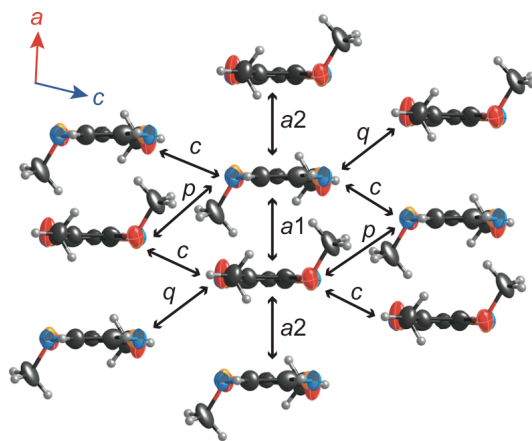


図1. **(3a)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>** のドナー分子配列

表1 新規カチオンラジカル塩の重なり積分値

compound	(1c) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	(1c) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	(2b) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	(2b) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	(2a) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	(2a) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	(3a) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	(3a) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>
phase	β <sub>21</sub>	β <sub>21</sub>	β <sub>21</sub>	β <sub>21</sub>	β <sub>20</sub>	β <sub>20</sub>	β <sub>20</sub>	β <sub>20</sub>
a1	17.6	18.6	16.1	17.4	25.0	25.5	13.5	13.7
a2	27.0	27.1	28.2	28.8	26.8	27.1	21.1	21.2
c	-7.5	-7.5	-1.5	-1.8	-1.9	-1.8	-1.7	-1.6
p	2.9	3.3	5.2	5.6	6.3	6.5	2.8	2.8
q	4.9	4.8	11.8	11.6	7.5	7.6	7.8	7.7
ratio <sup>a</sup>	0.42	0.37	0.55	0.49	0.07	0.06	0.44	0.43

<sup>a</sup> ratio =  $\frac{|a1| - |a2|}{(|a1| + |a2|)/2}$ .

ムな積層様式を持つβ<sub>20</sub>型の分子配列である(図2)。拡張 Hückel 法によりドナー分子の HOMO の重なり積分を計算した(表1)。β<sub>21</sub>型に属する **1c** と **2b** の塩は重なり積分 *a1* が *a2* よりも小さくなっており、二量化の度合いを表す *ratio* 値が 0.37–0.55 と比較的大きくなっている。これは図2に示したβ<sub>21</sub>型の塩の重なり様式 *a1* から予測される結果と一致している。一方、β<sub>20</sub>型に属する **2a** と **3a** の塩は積層様式がほぼユニフォームであるため、重なり積分 *a1* と *a2* に大きな差が無いと予想される。しかしながら、**3a** の塩では *a1* が *a2* よりも小さくなっており、*ratio* 値が **2a** の塩よりも大きいため二量化が強くなっている。また **2a** よりもセレン原子の置換数が多いにも関わらず、*a1*, *a2* の値が **2a** の塩よりも小さくなっている。これは TTF と TSF が融合した ST-STP の塩において見出されている分子内における HOMO の偏りと head-to-tail 型の積層様式を考えると説明ができ<sup>[3a]</sup>、X 線結晶構造解析を基に密度汎関数法により計算した **3a** の HOMO は TSF 骨格よりも TTF 骨格にやや偏っていることと一致している(図3)。

図4に新たに得られたラジカルカチオン塩の抵抗の温度依存性を示す。いずれの塩についても高い室温伝導度(10–50 S cm<sup>-1</sup>)を示し、マイクロクラックによる抵抗の飛びがみられるものの、低温まで金属的な性質を示す。これらの塩のバンド構造・フェルミ面と伝導挙動との相関については当日報告する。

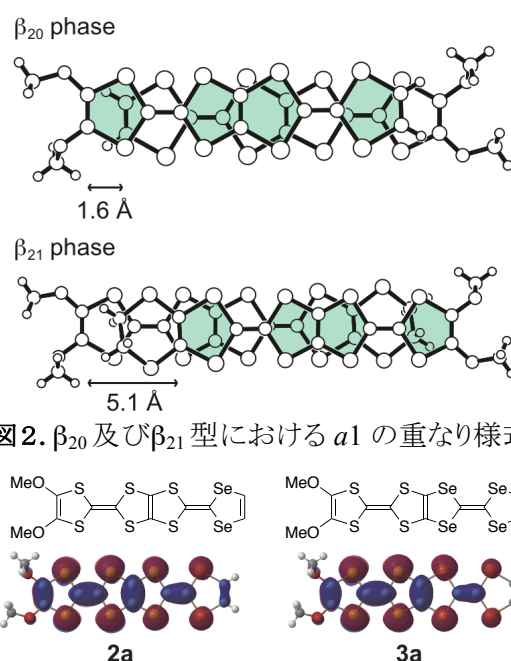


図2. β<sub>20</sub> 及びβ<sub>21</sub>型における *a1* の重なり様式。

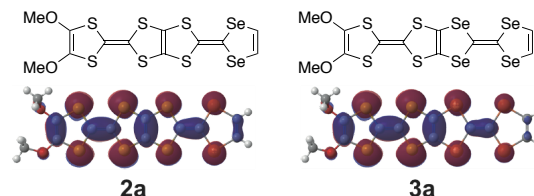


図3. **2a** 及び **3a** の HOMO.

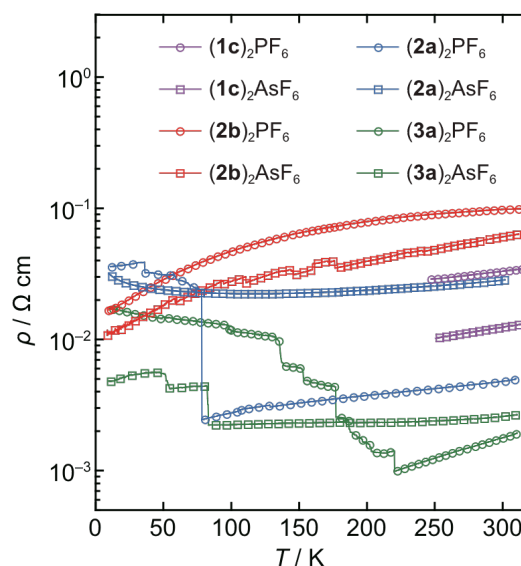


図4. 比抵抗の温度依存性。

【参考文献】 [1] T. Ito *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 81. [2] 白旗他, 第4回分子科学討論会, **2011**, 2C22. [3] a) M. Ashizawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 1094; b) Y. Bando *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, 81, 947.