

### 3P042

## 新しいキラルドナーを用いた分子性導体の構造と物性

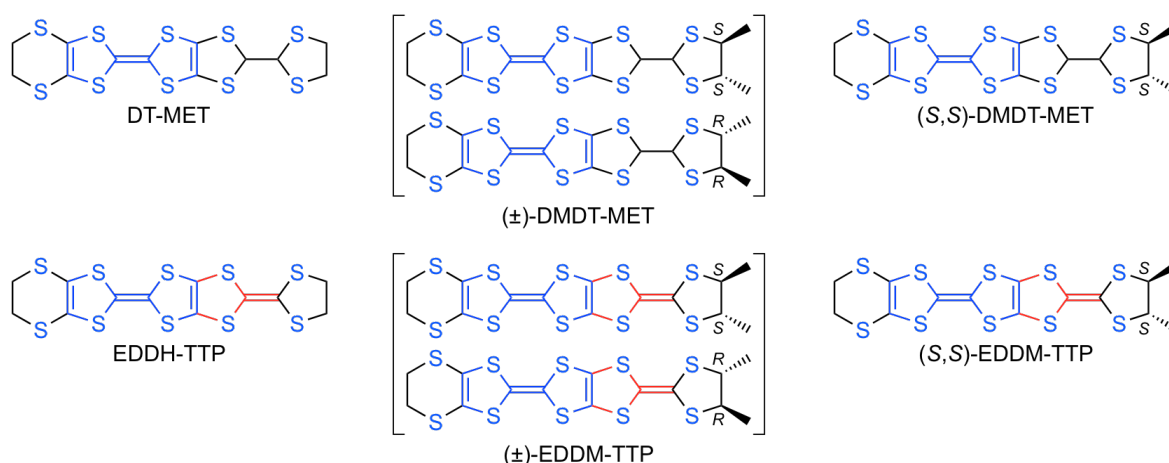
(兵庫県大院物質理) 太田 真輝, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

## Structural and Physical Properties of Molecular Conductors

### Derived from New Chiral Donor Molecules

(Univ. of Hyogo) Masaki Ota, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、安定な金属状態(遍歴電子状態)を発現するドナー分子に二つのメチル基をトランスで導入したラセミ体とキラル体のドナーを用いて、分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。昨年の分子科学討論会で、金属的電荷移動塩を形成する DT-MET (TTFドナー)と EDDH-TTP (TTF-DT 縮環系ドナー)のトランス-ジメチル体であるラセミ体の(±)-DMDT-MET と(±)-EDDM-TTPを用いた電荷移動塩について報告した[1]。今回、キラル体の(*S,S*)-DMDT-MET と(*S,S*)-EDDM-TTPの合成に成功し、これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(*S,S*)-DMDT-METの合成は、まず、(*S,S*)-ジメチルオキソソ **1** をトリメチルシリル基で保護した **2** に変換し (i) NaOMe/MeOH, (ii) Me<sub>3</sub>SiCl, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 存在下でオキソソ **3** と **2** を反応させてビルディングブロック **4** へ導いた。次いで、(MeO)<sub>3</sub>Pによるチオン **5** とのクロスカップリング反応を用いて(*S,S*)-DMDT-METを合成した。(S,S)-EDDM-TTPは、(*S,S*)-DMDT-METのDDQ酸化により合成した。

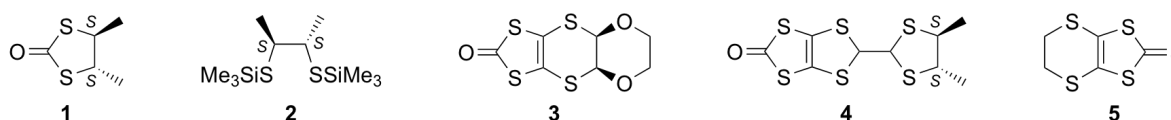


図 1 (a)に、中性状態の(*S,S*)-DMDT-METの分子構造を示す[triclinic, *P*1,  $a = 8.831(2)$  Å,  $b = 9.817(2)$  Å,  $c = 13.938(3)$  Å,  $\alpha = 76.778(15)^\circ$ ,  $\beta = 83.889(19)^\circ$ ,  $\gamma = 66.382(12)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1077.6(5)$  Å<sup>3</sup>,  $R = 0.0493$ ,  $R_w = 0.1662$ , Flack Parameter = 0.02(11)]. X線構造解析に用いた単結晶には、

再結晶溶媒  $\text{CS}_2$  が含まれていた。二つのメチル基の導入は、母体の DT-MET の分子構造[図 1 (b)]に大きな影響を及ぼさなかった。



図 1. (a) (S,S)-DMDT-METと(b) DT-METの分子構造.

溶媒として PhCl と 1,1,2-TCE を用いた制御電流電解法により、(S,S)-DMDT-MET の  $\text{I}_3^-$  塩、 $\text{AuI}_2^-$  塩、 $\text{BF}_4^-$  塩、 $\text{ClO}_4^-$  塩、 $\text{PF}_6^-$  塩、 $\text{AsF}_6^-$  塩を作製し、電気抵抗の温度依存性を調べた(表 1)。(±)-DMDT-MET の  $\text{I}_3^-$  塩は半導体的挙動を示すのに対し(表 2)，(S,S)-DMDT-MET の  $\text{I}_3^-$  塩はペレット状態で金属的挙動を示した。(S,S)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6^-$  塩と  $\text{AsF}_6^-$  塩の X 線構造解析を行ったところ、これらの塩は 3:1(ドナー：アニオン)の組成比で同型構造を有しており、アニオン層に TCE を含んでいることがわかった(図 2 (a))。(S,S)-DMDT-MET と(±)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6^-$  塩は、ともに定温領域で電気抵抗のわずかな上昇を伴った金属的挙動を示すが、ドナー配列に違いが見られた。(±)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6^-$  塩ではドナー分子が head-to-head で均一にスタックしているのに対し(図 2 (b))，(S,S)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6^-$  塩ではドナー分子が head-to-tail で二量化を伴ってスタックしていた。

(S,S)-EDDM-TTP の電荷移動塩の伝導挙動については当日報告する。

表 1. (S,S)-DMDT-MET塩の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
$\text{I}_3^-$	3.3 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 26 \text{ K}$ ) <sup>a,b</sup>
$\text{AuI}_2^-$	$2.7 \times 10^{-2}$ ( $E_a = 76 \text{ meV}$ ) <sup>a,b</sup>
$\text{BF}_4^-$	3.9 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 97 \text{ K}$ ) <sup>a,b</sup>
$\text{ClO}_4^-$	4.9 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 38 \text{ K}$ ) <sup>a,b</sup>
$\text{PF}_6^-$	4.3 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 9 \text{ K}$ ) <sup>c,d</sup>
$\text{AsF}_6^-$	4.0 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 22 \text{ K}$ ) <sup>c,d</sup>

<sup>a</sup>Prepared in PhCl.

<sup>b</sup>Measured on a compressed pellet.

<sup>c</sup>Prepared in TCE.

<sup>d</sup>Measured on a single crystal.

表 2. (±)-DMDT-MET塩<sup>a</sup>の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
$\text{I}_3^-$	$3.4 \times 10^{-4}$ ( $E_a = 46 \text{ meV}$ ) <sup>b</sup>
$\text{AuI}_2^-$	$8.0 \times 10^{-4}$ ( $E_a = 36 \text{ meV}$ ) <sup>c</sup>
$\text{BF}_4^-$	$6.7 \times 10^{-1}$ ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 25 \text{ K}$ ) <sup>c</sup>
$\text{ClO}_4^-$	17 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 90 \text{ K}$ ) <sup>b</sup>
$\text{PF}_6^-$	118 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 15 \text{ K}$ ) <sup>c</sup>
$\text{AsF}_6^-$	161 ( $R_{\text{min}} = \text{ca. } 20 \text{ K}$ ) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Prepared in 10%acetone/PhCl.

<sup>b</sup>Measured on a compressed pellet.

<sup>c</sup>Measured on a single crystal.

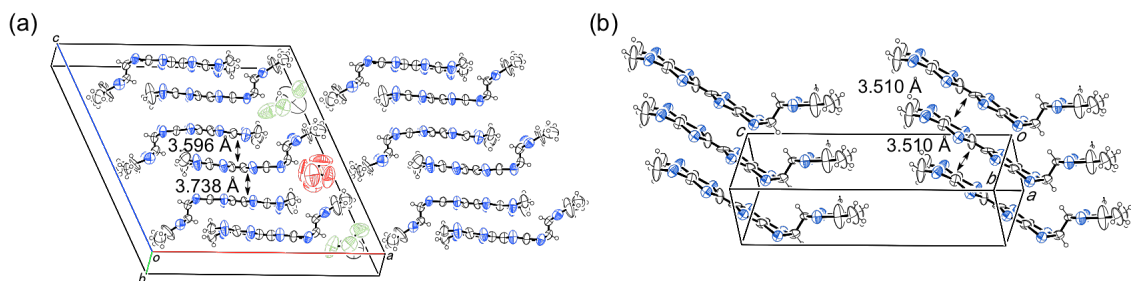


図 2. (a) [(S,S)-DMDT-MET]<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>·TCEの結晶構造. (b) (±)-DMDT-METのPF<sub>6</sub>塩におけるドナー配列.

## 【参考文献】

[1] 第 5 回分子科学討論会 2011 札幌, 3P040.