

# 1B03

## 両末端にシクロアルケンが縮環した TTP 導体の合成、構造と物性

(愛媛大院理工) ○白旗 崇、原田 優作、河野 秀平、御崎 洋二

### Synthesis, structures and physical properties of new molecular conductors based on bis(cycloalkeno)-TTP derivatives

(Ehime University) ○Takashi Shirahata, Yusaku Harada, Shuhei Kohno, Yohji Misaki

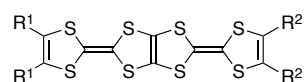
【序】BDT-TTP 系導体は均一な積層構造を持つ  $\beta$  型の分子配列をとり、低温まで金属状態を保持することが知られている [1]。この金属相を不安定化させ、超伝導体を探索するためには BDT-TTP の両末端にアルキル基を導入した分子が有望であるが、合成難易度の高さからこれまでに報告例がほとんどなかった。我々はこれまでに、BDT-TTP 末端の片側にアルキル基が置換したドナーに着目し、分子性導体の構造と物性に関する研究を行ってきた [2]。こ

の研究結果から、ドナー分子の配列様式が置換したアルキル基の立体障害の大きさに依存することを明らかにしている。最近我々は、両末端にメチル基を導入した TMTTP の合成に成功し、TMTTP 塩の構造と伝導性について報告している [3]。TMTTP 塩は BDT-TTP 塩に類似した  $\beta$  型の分子配列をとり、低温まで安定な金属的挙動を示す。そこで今回我々は、TMTTP 塩の金属状態を不安定化するため、両末端にメチル基よりも立体障害が大きいシクロアルケンが縮環した HMTTP, OMTTP, CHCP-TTP (図 1) を合成し、カチオンラジカル塩の構造と物性について検討したので報告する。

【結果と考察】HMTTP, OMTTP, CHCP-TTP の合成はスキーム 1 に従って行った。対応するチオン (1a, 1b) と 30 当量のケトン (2a, 2b) を亜リン酸トリメチルを用いて

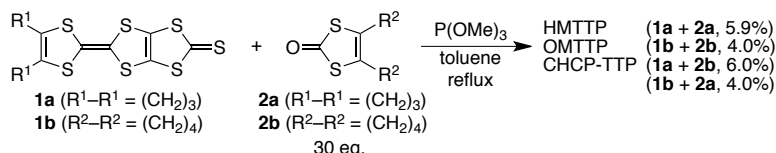
クロスカップリングさせることにより、収率 4.0–6.0% で得ることに成功した。剛直性の高い HMTTP は有機溶媒に対する溶解性が低い、比較的柔軟なシクロヘキセン環が縮環した OMTTP, CHCP-TTP は無置換の BDT-TTP やテトラメチル体の TMTTP よりも有機溶媒に対する溶解性が若干高い。

電解法により、HMTTP, OMTTP, CHCP-TTP のカチオンラジカル塩の作製を検討したところ、OMTTP の Au(CN)<sub>2</sub> 塩、CHCP-TTP の PF<sub>6</sub>, ClO<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub> 塩が単結晶として得られた。これらの塩の組成、結晶学データを表 1 に示



BDT-TTP<sup>[1]</sup> (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H)  
 CP-TTP<sup>[2a]</sup> (R<sup>1</sup> = H, 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)  
 CH-TTP<sup>[2b]</sup> (R<sup>1</sup> = H, 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)  
 TMTTP<sup>[3]</sup> (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>)  
 HMTTP (2R<sup>1</sup> = 2R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)  
 OMTTP (2R<sup>1</sup> = 2R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)  
 CHCP-TTP (2R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 2R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)

図 1. BDT-TTP 誘導体。



スキーム 1. 両末端にシクロアルケンが縮環した TTP 誘導体の合成。

表 1. (D)<sub>2</sub>(X)<sub>x</sub>(solvent)<sub>y</sub> の結晶学データ (T = 100 K)

D	OMTTP	CHCP-TTP	CHCP-TTP	CHCP-TTP
X	Au(CN) <sub>2</sub>	PF <sub>6</sub>	ClO <sub>4</sub>	ReO <sub>4</sub>
solvent	—	PhCl	PhCl	PhCl
<i>x</i>	0.75(1)	0.76(4)	0.76(4)	0.58(4)
<i>y</i>	—	0.56(4)	0.48(4)	0.60(4)
晶系	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
空間群	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	6.422(2)	6.364(3)	6.361(3)	6.369(4)
<i>b</i> / Å	7.803(2)	7.642(3)	7.614(4)	7.641(4)
<i>c</i> / Å	22.054(6)	21.852(8)	21.85(1)	21.83(1)
$\alpha$ / °	82.67(1)	96.62(2)	95.72(2)	96.48(2)
$\beta$ / °	89.79(1)	93.19(2)	93.00(2)	93.20(2)
$\gamma$ / °	76.11(1)	93.59(2)	92.71(3)	93.07(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1063.5(4)	1051.4(7)	1050.3(9)	1052(1)
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0416	0.0806	0.0680	0.1024
$\Delta S / \langle S \rangle^a$	0.20	0.29	0.20	0.26

<sup>a</sup> 参考文献 [4] を参照。

す。OMTTP の  $\text{Au}(\text{CN})_2$  塩において、ドナー分子は一般位置に存在し、アニオンの金原子は対称心上に存在する。D:X = 2:1 とした場合、アニオンの温度因子に異常が見られた。存在割合を最適化したところ、0.75(1) で温度因子と R 因子が良好な値を示した。したがって、この塩の組成は D:X = 2:0.75 である。一方、CHCP-TTP 塩において、ドナー分子は一般位置に存在し、対称心近傍にアニオンと結晶溶媒が乱れて存在する。これら 4 種の塩はいずれも、 $\beta$  型のドナー分子配列を示す (図 2a)。CHCP-TTP の  $\text{PF}_6$  塩において、積層方向の重なり様式  $b_1$  は分子長軸方向のずれが 4.89 Å であり、 $b_2$  (1.32 Å) に比べて大きい (図 2b)。この結果、重なり積分値は  $b_1 = 27.9$ ,  $b_2 = 20.8 \times 10^{-3}$  であり、二量化が起きていると考えられる。二量化の度合いを  $\Delta S / \langle S \rangle$  で見積もると [4]、今回得られた塩の値 (0.20–0.29、表 1) は TMTTP 塩 (0.02–0.03 [2]) の 10 倍であり、二量化の度合いが強くなっている。図 3 に CHCP-TTP の分子構造と X 線結晶構造解析の結果を基に計算した CHCP-TTP の HOMO を示す。シクロペンテン環が縮環した TTF 骨格は比較的平面性が良いが、シクロヘキセン環が縮環した TTF 骨格の末端ジチオール環は 7.3° の角度で折れ曲がっている。その結果、HOMO はシクロペンテン環が縮環した TTF 骨格に偏っている。この結果から、分子内で電荷の不均化が起きている可能性が示唆される。また、このような電荷の不均化は OMTTP 塩でも確認されており、CHCP-TTP 塩よりも顕著になっている。

新たに得られたカチオンラジカル塩の抵抗の温度依存性を図 4 に、伝導特性を表 2 に示す。これらの塩は室温で 4.2–31  $\text{S cm}^{-1}$  の伝導度を示し、温度の低下に伴い抵抗が減少する金属的な振る舞いを示す。低温領域では、それぞれ表 2 に示した温度において抵抗の極小を示し、半導体的な振る舞いに変化した。このような伝導挙動は分子内の電荷不均化・二量化の増大が原因と推測されるが、詳細は不明であり現在検討中である。これらの塩のバンド計算の結果については当日報告する。

【参考文献】 [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] (a) M. Nishiwaki *et al.*, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 452; (b) Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714. [3] 河野他、第 6 回分子科学討論会、2011、3P040. [4] Y. Nogami *et al.*, *J. Phys. IV* **2005**, *131*, 39.

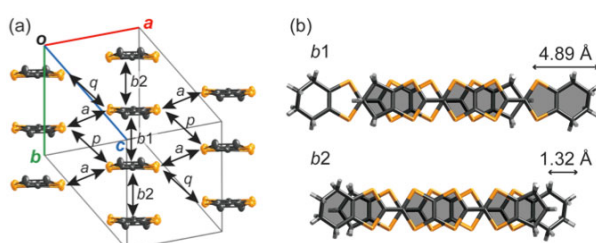


図 2. (a)  $(\text{CHCP-TTP})_2(\text{PF}_6)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.56}$  におけるドナー分子配列及び (b)  $b_1$ ,  $b_2$  の重なり様式。

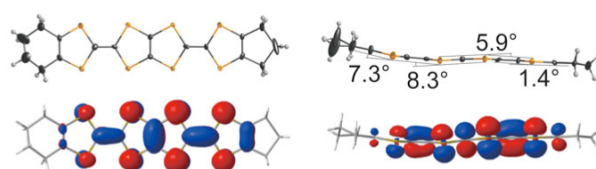


図 3.  $(\text{CHCP-TTP})_2(\text{PF}_6)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.56}$  における CHCP-TTP の分子構造と HOMO.

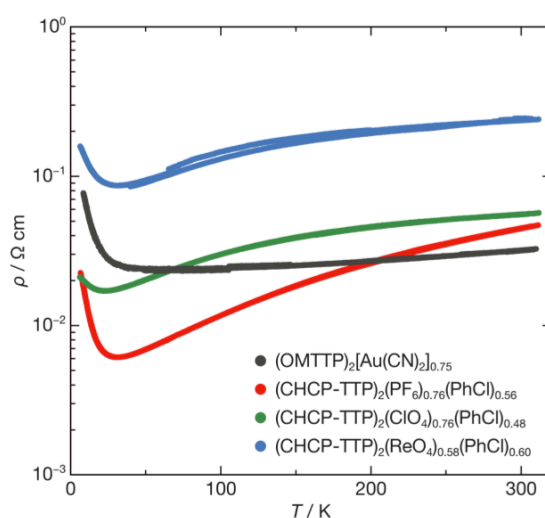


図 4. 抵抗の温度依存性。

表 2. 新規カチオンラジカル塩の伝導特性

	$\sigma_{\text{rt}} / \Omega \text{ cm}$	$T_{\rho \text{min}}^a / \text{K}$
$(\text{OMTTP})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.75}$	31	45
$(\text{CHCP-TTP})_2(\text{PF}_6)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.56}$	22	30
$(\text{CHCP-TTP})_2(\text{ClO}_4)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.48}$	18	24
$(\text{CHCP-TTP})_2(\text{ReO}_4)_{0.58}(\text{PhCl})_{0.60}$	4.2	30

<sup>a</sup> 抵抗が極小となる温度。