

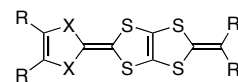
含セレン DT-TTF 類縁体の合成と物性

(愛媛大院・理工) ○古田圭介, 河野秀平, 白旗 崇, 御崎洋二

Synthesis and properties of DT-TTF analogs selenium containing

(Ehime University) Keisuke Furuta, Shuhei Kohno, Takashi Shirahata, Yohji Misaki

【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 誘導体を成分とするカチオンラジカル塩の分子配列は置換基 R 及び R'の影響を受けることが知られている。例えば、R にエチレンジチオ基(A)、R'に比較的立体障害の小さいメチル基(a)やテトラメチレン基(c)を導入した TTF 誘導体 (X = S) **1Aa**, **1Ac** の塩は、(**1Aa**)₃PF₆(DCE)_x^[1]や (**1Ac**)₂(AsF₆)_{0.72}^[2]が κ 型分子配列を形成し、金属的な挙動を示すことが分かっている。また、同じ置換基を導入した DTDSF 誘導体 (X = Se) である **2Aa**^[3], **2Ac**^[4]のカチオンラジカル塩も、構造解析が行われていないものの、低温まで安定な金属を与えることが知られている。一方、我々は R'に比較的立体障害の大きなエチル基(b)を導入した **1Ab**において、(**1Ab**)₂SbF₆が θ 型分子配列を形成し半導体的な挙動を示すこと^[5]、ドナー分子が β 型の分子配列をとる (**1Ab**)(TCNQ) が超伝導を示すこと^[6]を見出している。

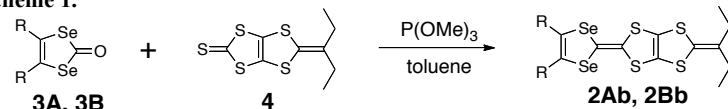


- 1: X = S
 2: X = Se
 A: 2R = -S(CH₂)₂S-
 B: 2R = -Se(CH₂)₂Se-
 C: 2R = -S(CH₂)₃S-
 a: R' = CH₃
 b: R' = CH₂CH₃
 c: 2R' = -(CH₂)₄-

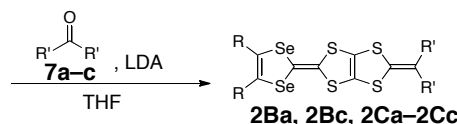
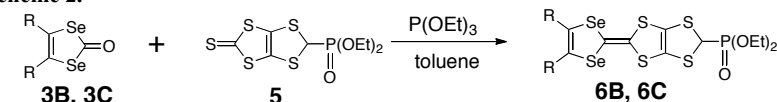
DT-TTF 系ドナーの HOMO は TTF 骨格の寄与が大きいことが知られている。すなわち、HOMO の寄与の小さな置換基 R に立体障害として働くエチレンジセレン基(B)やプロピレンジチオ基(C)を導入することでバンド幅(W)が減少するため、金属状態の不安定化が期待できる。これに対し、HOMO の寄与の大きな TTF 骨格内へ Se 原子を導入した DTDSF 誘導体 (X = Se) においては、W が増大し金属状態の安定化が期待される。我々は、R, R', X を系統的に変えることによって、ドナー分子の配列と W のチューニングを行い、新規超伝導体の開発を目指している。これまでに、R にエチレンジセレン基を導入した TTF 誘導体 **1Ba-1Bc** を合成し、カチオンラジカル塩の物性を検討してきたが、低伝導性の 1:1 塩が多く^[7]、金属的な 2:1 塩の作製条件は限られている^[8]。本研究では、新規 DTDSF 誘導体 **2Ab**, **2Ba-2Bc**, **2Ca-2Bc** を合成し、これら新規ドナーと既知のドナー **1Ba-1Bc** のカチオンラジカル塩の作製を検討した。新規ドナーの合成及び得られた塩の構造と物性について報告する。

【結果と考察】化合物 **2Ab**, **2Ba-2Bc**, **2Ca-2Cc** の合成は Scheme 1, 2 に従って行った。チオン **4** と対応するケトン **3A**, **3B** をトルエン中における亜リン酸トリメチルを用いたカップリングにより、**2Ab**, **2Bb** をそれぞれ 30, 17%の収率で得た。一方、**2Ba**, **2Bc**, **2Ca-2Cc** は、リン酸エステル誘導体 **6B**, **6C** を經由

Scheme 1.



Scheme 2.



する方法で合成した。チオン **5** と対応する **3B**, **3C** をトルエン中、亜リン酸トリエチルを用いてカップリングさせて、**6B**, **6C** をそれぞれ 43, 51%で得た。次いで、**6B**, **6C** と対応するケトン **7a-c** の Wittig-Horner 反応により、**2Ba**, **2Bc** 及び **2Ca-2Cc** が 13-80%で得られた。

電解法により **1Ba-1Bc**, **2Ab**, **2Ba-2Bc**, **2Ca-2Cc** のラジカルカチオン塩の作製を検討した。PhCl (6% (v/v), EtOH) 中で結晶成長をさせた **2Ab** の SbF₆ 塩が、暗褐色板状晶として得られた。結晶学デ

一タは以下の通りである; monoclinic, $P2_1/n$ (#4), $a = 4.955(2)$, $b = 10.981(4)$, $c = 35.387(11)$ Å, $\beta = 90.914(7)^\circ$, $V = 1925.1(10)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0998$, $wR = 0.2480$. この塩は既報の $(1Ab)_2SbF_6$ と同型である。 $(2Ab)_2SbF_6$ におけるドナー分子の構造と結晶構造を Fig. 1 に示す。ドナーは1分子独立で、アニオンは対称心上に位置している。したがって、ドナー:アニオンの組成比は 2:1 である。ドナー分子末端のメチル基は分子平面に対してほぼ垂直に立ち上がっており、同一方向に向けた *syn* 配座をとっている。この末端のメチル基の立体障害を避けるように、分子長軸、分子短軸方向にずれながら、Head-to-Head型の様式で a 軸に沿って積層している。分子長軸方向から見たドナーシートの構造を Fig. 2a に示す。 θ 型に特徴的なヘリンボーン型で配列しており、分子の二面角は 130° である。また、拡張ヒュッケル法によりバンド計算を行うと重なり積分値はカラム内においては $a = 3.8 \times 10^{-3}$ であり、 b 軸に沿った横方向の重なり積分値 ($p = 12.2$, $q = 9.3 \times 10^{-3}$) はカラム内の a よりも大きな値である。フェルミ面を計算すると Fig. 2b のようになり θ 型によくみられる二次元的なフェルミ面を示す。四端子法により測定した $(2Ab)_2SbF_6$ の比抵抗の温度依存性を $(1Ab)_2SbF_6$ の結果^[5] とともに Fig. 3 に示す。 $(2Ab)_2SbF_6$ は室温伝導度 $\sigma_{r.t.} = 83$ S cm⁻¹ を示し、活性化エネルギー ($E_a = 46$ meV) の小さな半導体である。同型の $(1Ab)_2SbF_6$ ($a = 2.2$, $p = 5.8$, $q = 6.5 \times 10^{-3}$, $\sigma_{r.t.} = 13$ S cm⁻¹, $E_a = 0.11$ eV) と比較すると、今回得られた $2Ab$ の塩の方が大きな重なり積分値を示す。室温伝導度は $2Ab$ の塩の方が約 6 倍も大きく、活性化エネルギーも小さくなっている。HOMO の寄与の大きな TTF 骨格に Se 原子を導入したことにより伝導性の向上が達成されたが、金属的な塩を得ることはできなかった。

このほかに $1Ba$ の HSO₄ 塩が得られた。結晶構造解析の結果、1:1 塩であることが示唆された。伝導度測定を行ったところ $(1Ba)HSO_4$ は室温伝導度 ($\sigma_{r.t.}$) が 1.3×10^{-2} S cm⁻¹ で、活性化エネルギー (E_a) が 144 meV の半導体であった。また、 $1Ba$ と I₂Br のラジカルカチオン塩も得られており、既報の $(1Ba)(I_3)(DCE)_{0.25}$ と類似の構造である^[7]。当日はこれらの結晶構造および物性や、その他のドナーの塩・CT 錯体についても併せて報告する。

【参考文献】 [1] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **1993**, 22, 1341. [2] H. Fujiwara *et al.*, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1711. [3] S. Aonuma *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1193. [4] K. Takahashi *et al.*, *Synth. Met.* **2001**, 120, 955. [5] 樋原他、第4回分子科学討論会、2010、3P034. [6] 白旗他、日本化学会第93春季年会、2013、1A3-20. [7] K. Furuta *et al.*, *Crystals*, **2012**, 2, 393. [8] 古田他、日本化学会第93春季年会、2013、1A3-19.

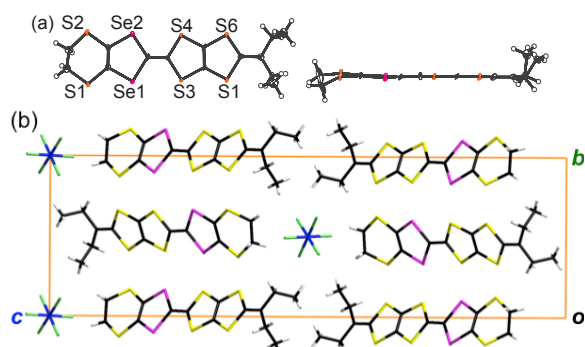


Fig. 1. (a) Top (left) and side (right) views of molecular structure of $2Ab$ in $(2Ab)_2SbF_6$. (b) Crystal structure of $(2Ab)_2SbF_6$ viewed along the a axis.

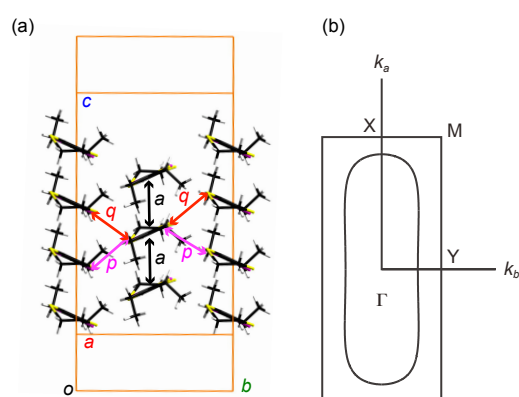


Fig. 2. (a) Donor sheet structure and (b) Fermi surface of $(2Ab)_2SbF_6$

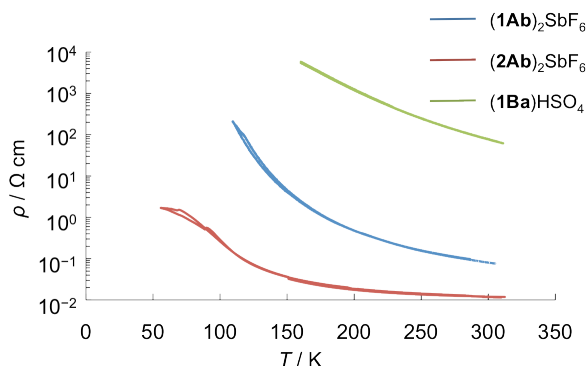


Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity of $(1Ab)_2SbF_6$,^[5] $(2Ab)_2SbF_6$ and $(1Ba)_xHSO_4$.