

3P049

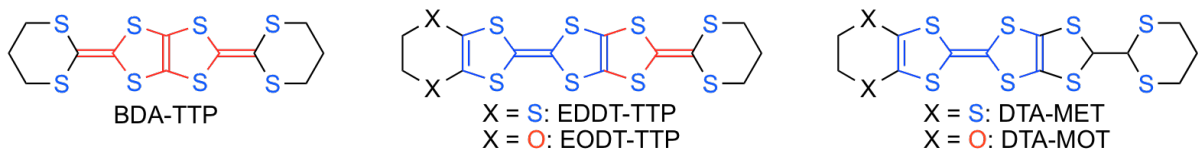
ジチアン環を有する TTF-DT 縮環型ドナーと  
TTF ドナーの合成と性質

(兵庫県大院物質理) ○八軒 佑斗, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

Synthesis and Properties of Fused TTF-DT and TTF Donors  
with a Dithiane Ring

(Univ. of Hyogo) ○Yuto Hachiken, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、ジチアン環をもつ BDA-TTP が様々なアニオンと超伝導体を形成することを見出している[1]。ジチアン環はいす型配座をとり、このいす型配座の構造的多様性が超伝導を発現するための電子相関制御に重要な役割を果たしている。一方、ジチアン環をもつ TTF-DT (1,3-dithiole-2-ylidene)縮環型ドナーである EDDT-TTP は、ペレット状態で金属-絶縁体転移を示す様々な電荷移動塩を形成するが[2]、まだ単結晶の作製に成功していない。そこで、EDDT-TTP 塩の単結晶作製を検討した。また、ドナー分子のエチレンジチオ基をエチレンジオキシ基で置換する方法は、電子相関を弱める化学修飾として有望である。これを踏まえて、EDDT-TTP および半導体的電荷移動塩を形成する DTA-MET [3]のエチレンジオキシ類縁体 EODT-TTP と DTA-MOT の合成を行った。



【実験と結果】EDDT-TTP, EODT-TTP, DTA-MOT を構築するためのビルディングブロック **1** は、オキソソ **2** を  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  存在下で 1,3-プロパンジチオールと反応させて合成した。**1** とチオン **3** および **4** との  $(\text{MeO})_3\text{P}$  によるクロスカップリング反応を用いて、DTA-MET と DTA-MOT を合成した。さらに、DTA-MET と DTA-MOT を DDQ 酸化して EDDT-TTP と EODT-TTP の合成を成し遂げた。

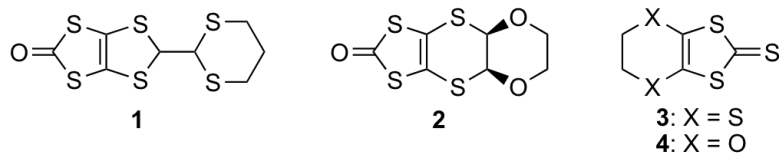


図 1 (a)と(b)に中性状態の EDDT-TTP 分子と DTA-MOT 分子の構造を示す[EDDT-TTP: monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 6.511(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.765(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.726(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.100(8)^\circ$ ,  $V = 1876(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0726$ ,  $R_w = 0.2051$ , DTA-MOT: monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 25.690(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3856(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.056(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.555(3)^\circ$ ,  $V = 3642.1(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.045$ ]. EDDT-TTP の

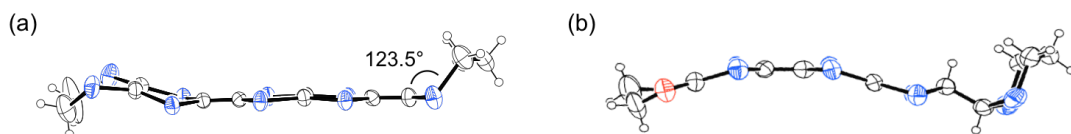


図 1. (a) EDDT-TTP と (b) DTA-MOT の分子構造.

構造は、ジチアン環がいす形配座をとっているため非平面的であり、また、DTA-MOT 分子は、湾曲した MOT 骨格がジチアン環のいす形配座のアキシアル位に結合しているため、かさ高い構造をもつことを明らかにした。

制御電流電解法により EDDT-TTP の  $\text{Au}_2$  塩、 $\text{BF}_4$  塩、 $\text{ClO}_4$  塩、 $\text{PF}_6$  塩、 $\text{AsF}_6$  塩の作製を TCE 中で行うと単結晶が得られないことを踏まえて、これらの塩の作製を  $\text{PhCl}$  中で行った。これらの塩のうち、 $\text{AsF}_6$  塩の X 線構造解析に成功した [triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.5445(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9700(18)$ ,  $c = 18.062(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.557(13)^\circ$ ,  $\beta = 82.681(14)^\circ$ ,  $\gamma = 77.015(12)^\circ$ ,  $V = 1008.9(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0746$ ,  $R_w = 0.2492$ ]。この塩の結晶構造を図 2 (a) に示す。ドナー分子は、ジチアン環が向き合って二量体を形成し、head-to-tail でスタックしていた。ドナー配列は  $\beta$  タイプであった (図 2 (b))。重なり積分を計算したところ [ $p_1 = 24.3$ ,  $p_2 = 14.5$ ,  $a_1 = -8.66$ ,  $a_2 = -0.28$ ,  $a_3 = -2.77 (\times 10^{-3})$ ]、スタック内の重なり積分値は常圧超伝導体  $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のスタック内重なり積分値 [ $p_1 = 14.8$ ,  $p_2 = 5.31 (\times 10^{-3})$ ] よりも大きく、また、 $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  における二量化の程度 ( $p_1/p_2 = 1.68$ ) は、 $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  の二量化の程度 ( $p_1/p_2 = 2.79$ ) に比べて小さかった。これは、BDA-TTP が両側にいす形配座のジチアン環をもつのに対し、酸化状態の EDDT-TTP では片側のジヒドロジチン環が平面性を帯び、分子間立体障害が少なくなったためと思われる。 $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のバンド幅 (図 3 (a)) は  $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のバンド幅 (図 3 (b)) に比べて広くなり、 $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のフェルミ面は閉じていた。

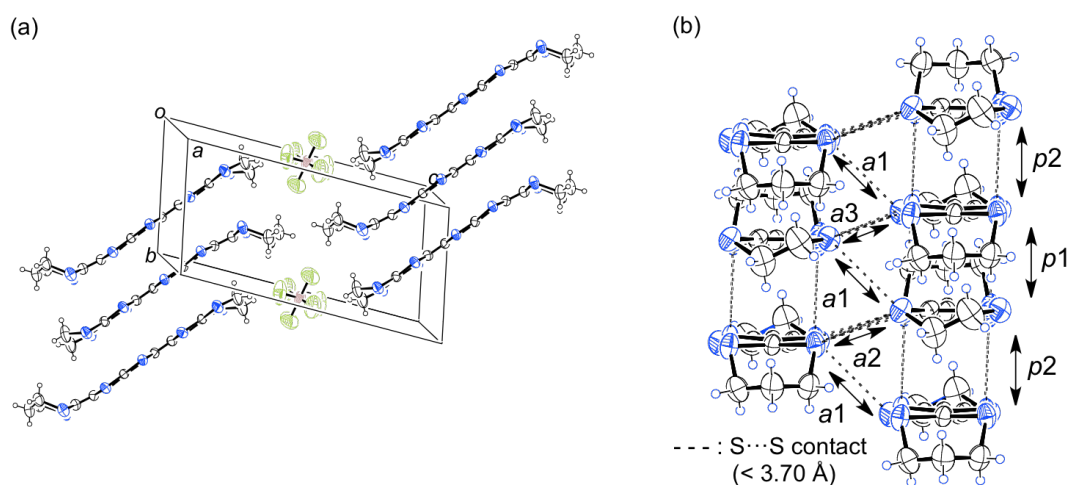


図 2.  $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  の (a) 結晶構造と (b) ドナー配列。

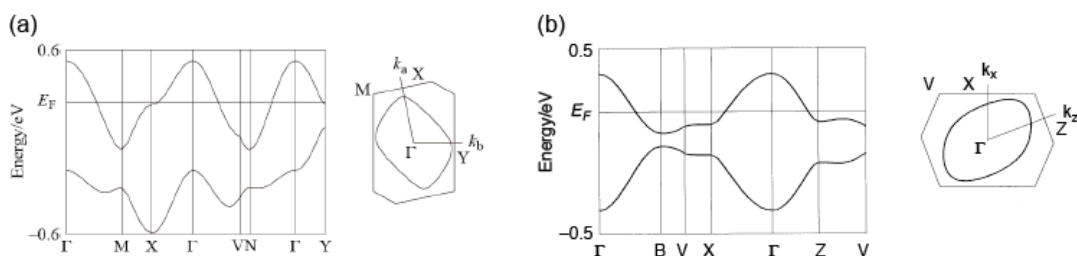


図 3. (a)  $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  と (b)  $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のバンド構造とフェルミ面。

#### 【参考文献】

- [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057 (2004); J. Yamada *et al.*, *Crystals*, **2**, 812 (2012).
- [2] J. Yamada *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 53 (1997).
- [3] J. Yamada *et al.*, *Chem. Lett.*, **30**, 86 (2001).