

4P047

(*S,S*)-DMDT-MOT と (*S,S*)-EODM-TTP を用いた 分子性導体の構造と物性

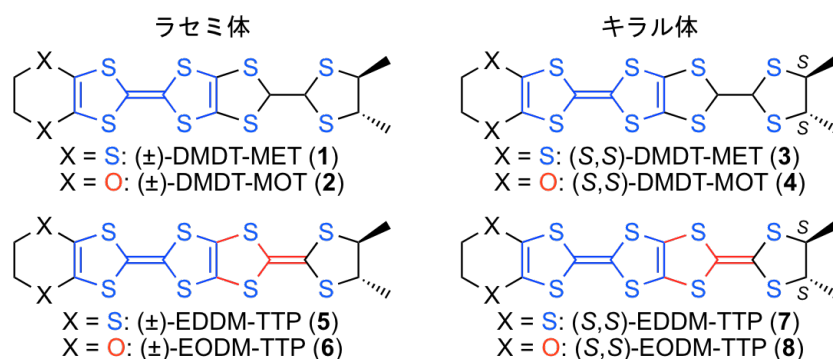
(兵庫県大院物質理) ○太田 真輝, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors

Derived from (*S,S*)-DMDT-MOT and (*S,S*)-EODM-TTP

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

【序】我々は、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分子を用いて、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は、ラセミ体の(±)-DMDT-MET (**1**)と(±)-EDDM-TTP (**5**)を用いた電荷移動塩と、それぞれに相当するキラル体の(*S,S*)-DMDT-MET (**3**)と(*S,S*)-EDDM-TTP (**7**)を用いた電荷移動塩の電気伝導性と構造について報告した[1]。今回、(±)-DMDT-MOT (**2**)と(±)-EODM-TTP (**6**)を用いた電荷移動塩の伝導性・構造と比較するため、キラル体の(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)と(*S,S*)-EODM-TTP (**8**)の合成を成し遂げ、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-MOT (**4**)の合成は、まず、(*S,S*)-ジメチルオキソソ **9** をトリメチルシリル基で保護した **10** に変換し(ii) NaOMe/MeOH, (ii) Me₃SiCl, BF₃·OEt₂ 存在下で **10** とオキソソ **11** を反応させてビルディングブロック **12** へ導いた。次いで、(MeO)₃P によるチオン **13** とのクロスカップリング反応を用いて(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)を合成した。(*S,S*)-EODM-TTP (**8**)は、(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)のDDQ酸化により合成した。

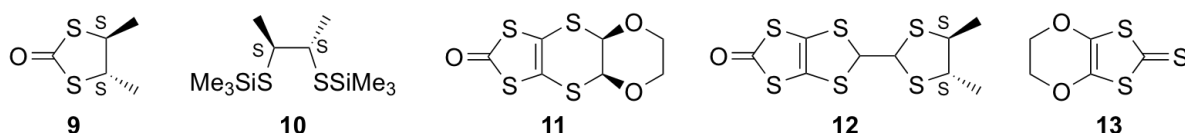


図 1 (a)に、中性状態の(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の分子構造を示す[monoclinic, *P*2₁, *a* = 9.429(6) Å, *b* = 20.941(12) Å, *c* = 10.137(6) Å, β = 109.741(8)°, *V* = 1883.9(19) Å³, *Z* = 4, *R* = 0.0487, *R*_w = 0.1575,

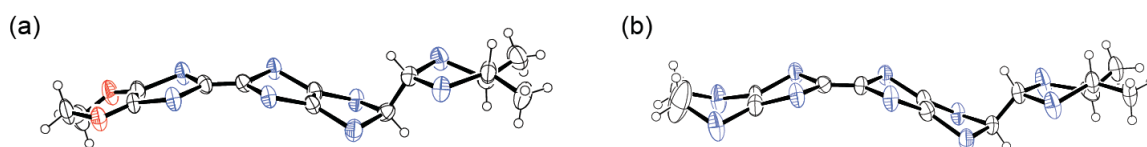


図 1. (a) (*S,S*)-DMDT-MOT(**4**)と(b) (*S,S*)-DMDT-MET(**3**)の分子構造.

Flack Parameter = -0.07(12)]. 中性状態の(*S,S*)-DMDT-MET (**3**)の分子構造(図 1 (b))と比較すると, (*S,S*)-DMDT-MET (**3**)では外側のジヒドロジチン環が折れ曲がっているのに対し, (*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の外側のジヒドロジオキシン環は平面的であることを明らかにした。

溶媒として PhCl と TCE を用いた制御電流電解法により, (*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の I₃⁻ 塩, AuI₂⁻ 塩, BF₄⁻ 塩, ClO₄⁻ 塩, PF₆⁻ 塩, AsF₆⁻ 塩の作製を検討した結果, I₃⁻ 塩と AuI₂⁻ 塩だけが得られた[I₃⁻ 塩(ペレット) : $\sigma_{\text{rt}} < 10^{-6}$ S/cm, AuI₂⁻ 塩(ペレット) : $E_a = 108$ meV]。 π 電子系が拡張された(*S,S*)-EODM-TTP (**8**)の I₃⁻ 塩, AuI₂⁻ 塩, BF₄⁻ 塩, ClO₄⁻ 塩, PF₆⁻ 塩, AsF₆⁻ 塩は PhCl 中で作製することができた。得られた塩の伝導挙動を表 1 にまとめる。いずれの塩も半導体的挙動を示した。このような半導体的挙動は相当する(±)-EODM-TTP (**6**)塩と同様であった(表 2)。

図 2 (a)に[(±)-EODM-TTP]₃BF₄·PhCl·H₂O の結晶構造を示す[triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.715(5)$ Å, $b = 16.684(9)$ Å, $c = 22.775(13)$ Å, $\alpha = 105.572(10)^\circ$, $\beta = 93.943(6)^\circ$, $\gamma = 97.438(8)^\circ$, $V = 3144(3)$ Å³, $Z = 6$, $R = 0.1193$, $R_w = 0.3587$]。この塩のアニオン層には, 結晶育成に用いた溶媒(PhCl)と H₂O が含まれていた。ドナー層には, [(*R,R*)-(*S,S*)]から成る二量体(分子間距離 : 3.59 Å)と[(*S,S*)-(*R,R*)-(*S,S*)-(*R,R*)]から成る四量体(分子間距離 : 3.60 Å, 3.71 Å, 3.60 Å)が存在した。二量体内および四量体内には S⋯S 接触 (< 3.70 Å) が観測されなかったため, 半導体的挙動を示したと思われる。一方, (*S,S*)-EODM-TTP (**8**)の BF₄⁻ 塩の X 線構造解析では, ドナー分子に対する BF₄⁻ アニオンの割合が定まらず精密化が不十分であったが, ドナー分子は θ タイプで配列していることがわかった。

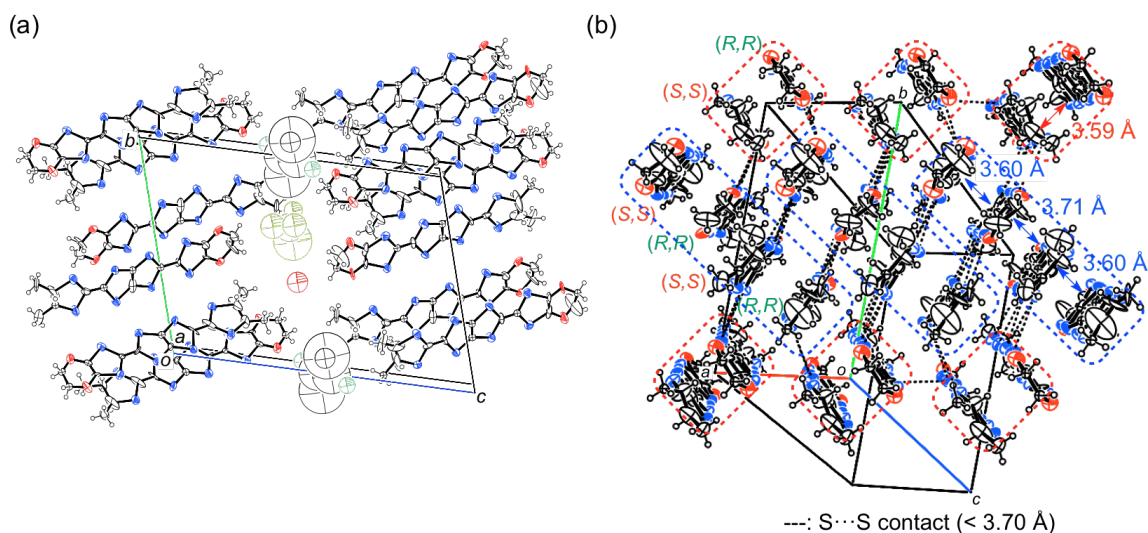


図 2. [(±)-EODM-TTP]₃BF₄·PhCl·H₂Oの(a)結晶構造と(b)ドナー配列.

【参考文献】

- [1] 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 3P042.

表 1. (*S,S*)-EODM-TTP塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
I ₃ ⁻	2.6 ($E_a = 53$ meV) ^b
AuI ₂ ⁻	7.2×10^{-1} ($E_a = 62$ meV) ^b
BF ₄ ⁻	1.1 ($E_a = 66$ meV) ^c
ClO ₄ ⁻	4.0 ($E_a = 59$ meV) ^c
PF ₆ ⁻	5.5 ($E_a = 66$ meV) ^c
AsF ₆ ⁻	1.3 ($E_a = 53$ meV) ^c

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.

^cMeasured on a single crystal.

表 2. (±)-EODM-TTP塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
I ₃ ⁻	4.3 ($E_a = 47$ meV) ^b
AuI ₂ ⁻	6.8 ($E_a = 36$ meV) ^b
BF ₄ ⁻	2.0 ($E_a = 53$ meV) ^b
ClO ₄ ⁻	6.2×10^{-1} ($E_a = 46$ meV) ^b
PF ₆ ⁻	6.8 ($E_a = 23$ meV) ^b
AsF ₆ ⁻	11 ($E_a = 36$ meV) ^b

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.