

## 2P045

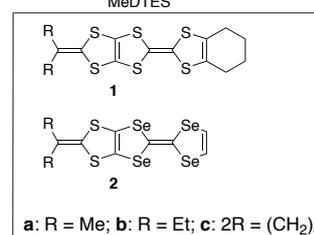
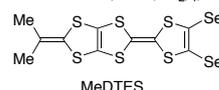
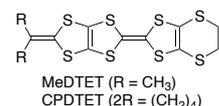
### バンド幅のチューニングを指向した DT-TTF 誘導体の合成と物性

(愛媛大院理工<sup>1</sup>・京大 ESICB<sup>2</sup>) ○古田圭介<sup>1</sup>, 岡 優佑<sup>1</sup>, 白旗 崇<sup>1</sup>,

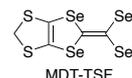
御崎洋二<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Ehime University, <sup>2</sup>ESICB, Kyoto University) ○Keisuke Furuta<sup>1</sup>, Yusuke Oka<sup>1</sup>,  
Takashi Shirahata<sup>1</sup>, Yohji Misaki<sup>1,2</sup>

【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 誘導体は、2 つの TTF が融合した BDT-TTP と同様に二次元的な分子配列を形成し、金属的な挙動を示すラジカルカチオン塩を与えやすいことが知られている。特にエチレンジチオ基が置換した MeDTET 及び CPDTET の塩では、(MeDTET)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>(DCE)<sub>x</sub><sup>[1]</sup>や(CPDTET)<sub>2</sub>(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.72</sub><sup>[2]</sup>が κ 型分子配列を形成し、金属的な挙動を示す。DT-TTF 系ドナーの HOMO は中央の TTF 骨格への寄与が大きいことが知られている。我々はこれまでに金属相と絶縁相の間にある超伝導相の探索を目的として、HOMO の寄与が小さい置換基の硫黄原子をより原子半径の大きなセレン原子に置換した MeDTES の塩において、分子間相互作用を適度に弱められることを見出している<sup>[3,4]</sup>。しかしながら、バンド幅を減らしすぎ



a: R = Me; b: R = Et; c: 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

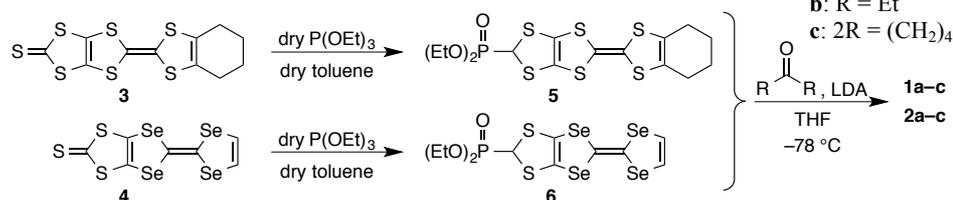


ため、超伝導発現は起こらなかった。よって、更なる緻密なバンド幅のチューニングが必要となる。今回はシクロヘキセン基を立体障害として縮環した新規ドナー(1)に着目し、バンド幅の減少に期待した分子設計を行った。

また、テトラセレナフルバレン(TSF)に 2-アルキリデン-1,3-ジチオール環が縮環した DT-TSF 誘導体(2)に着目した。2a-c においては、DT-TTF 系導体よりもバンド幅が広くなることが予想され、超伝導相の探索には不利となることも懸念されるが、同じ様な分子骨格をもつ MDT-TSF はバンド幅が広いながらも超伝導を示す<sup>[5]</sup>。DT-TSF 系ドナーは MDT-TSF にアルキリデン部位の適度な立体障害を導入した分子であるため超伝導の発現に期待が持たれ、超伝導転移温度の上昇も期待できる。本発表では、1a-c および 2a-c の合成とそれらの電荷移動錯体の構造と物性について報告する。

【結果と考察】化合物 1, 2 の合成は Scheme 1 に従い行った。リン酸エステル体 5, 6 はそれぞれに対応するチオン体 3, 4 をトルエン中、亜リン酸トリエチルを用いて処理することでそれぞれ 40, 38% の収率で得た。リン酸エステル誘導体 5, 6 と対応するケトンとの Wittig-Horner 反応により 1a-c および 2a-c を 45-69% で得た。 Scheme 1

新規ドナーと TCNQ との電荷移動錯体の作製を検討したところ、1a お



よび **1c** の TCNQ 錯体が単結晶として得られた。2 つの電荷移動錯体の結晶学データを以下に示す：  
**(1a)**(TCNQ)<sub>2</sub> triclinic, *P*-1 (#2),  $a = 3.922(3)$ ,  $b = 7.654(5)$ ,  $c = 20.733(14)$  Å,  $\alpha = 96.586(17)$ ,  $\beta = 90.152(15)$ ,  $\gamma = 96.342(19)^\circ$ ,  $V = 614.4(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0892$ ,  $wR = 0.1326$ ; **(1c)**<sub>2</sub>(TCNQ)(PhCl)<sub>2</sub> triclinic, *P*-1 (#2),  $a = 7.685(6)$ ,  $b = 10.800(8)$ ,  $c = 15.660(12)$  Å,  $\alpha = 100.115(19)$ ,  $\beta = 100.748(17)$ ,  $\gamma = 97.387(17)^\circ$ ,  $V = 1239.5(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0.2384$ ,  $wR = 0.4114$ 。

**(1a)**(TCNQ)の結晶構造を Fig. 1 に示す。ドナー分子は一分子独立であるが、非対称型の分子が対称心上に位置しているため、配向の乱れが生じている。それぞれの配向の占有率は 1/2 であり、単位格子中にはドナー分子が一分子存在する。一方、TCNQ も同様に対称心上に位置し、半分子独立であり、単位格子中に TCNQ 分子が一分子存在する。よって、ドナー : TCNQ = 1 : 1 である。ドナー層とアクセプター層は分離積層構造をとり、ドナー分子は  $a$  軸方向に均一に積層してカラムを形成し(Fig. 2)、 $ab$  面に  $\beta$  型の分子配列を形成している。拡張ヒュッケル法を用いて重なり積分値の計算を行うとカラム方向  $a$  に大きな値を示した( $a = -20.9 \times 10^{-3}$ )。カラム横方向  $b$  にも小さいながらも相互作用が見られた( $b = 2.0 \times 10^{-3}$ )。TCNQ の結合長から価数を見積もると -0.44 であった。したがって、ドナー分子から TCNQ 分子への電荷移動量は 0.44 であり、部分電荷移動が起こっていることが示唆される。Fig. 3 に**(1a)**(TCNQ)の抵抗の温度依存性を示す。室温伝導度は 8.6 S / cm であり室温近傍では抵抗値は減少し金属的な振る舞いを示した。247 K で抵抗値の極小を示し、これ以下の温度領域では半導体的な挙動を示した。シクロヘキセン基は立体障害が小さくなりすぎていることが示唆される。一方で、**(1c)**<sub>2</sub>(TCNQ)(PhCl)はドナーが一分子独立、TCNQ が半分子独立で溶媒のクロロベンゼン(PhCl)が半分子独立であった。よって、ドナー : TCNQ : PhCl = 2 : 1 : 1 である。しかしながら、DDA 型の交互積層であるため伝導性は低いと考えられ、室温伝導度は  $1.0 \times 10^{-3}$  S / cm であった。また、電解法により **2a** と直線形アニオン(AuI<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>)とのラジカルカチオン塩の単結晶も得られたので、当日はこれらの構造と物性も発表する。

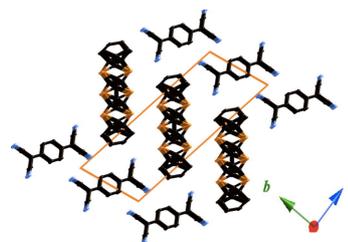


Fig. 1. **(1Aa)**(TCNQ)の結晶構造。

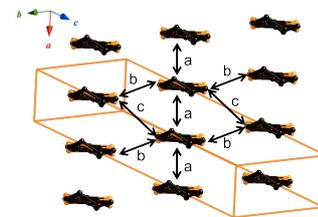


Fig. 2. **(1Aa)**(TCNQ)のドナー層。

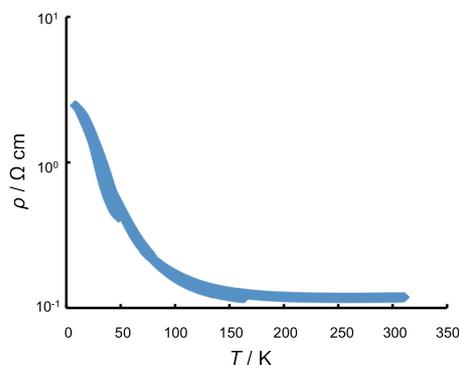


Fig. 3. **(1a)**(TCNQ)の抵抗の温度依存性。

#### 【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] K. Furuta *et al.*, *Crystals*, **2012**, 2, 393. [4] K. Furuta *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2, 393. [5] K. Takimiya *et al.*, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 1122.