

2P046

直鎖アルキル基を有する TTP 導体の合成、構造と物性

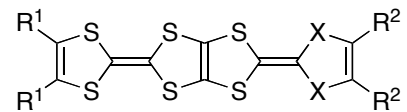
(愛媛大院理工¹, 東大物性研², 京大 ESICB³) ○片山 翔伍¹, 田中 敬太¹, 岡 優佑¹,
白旗 崇¹, 山田 翔太², 上田 颯², 森 初果², 御崎 洋二^{1,3}

Synthesis, structures and physical properties of TTP conductors containing straight chain alkyl groups

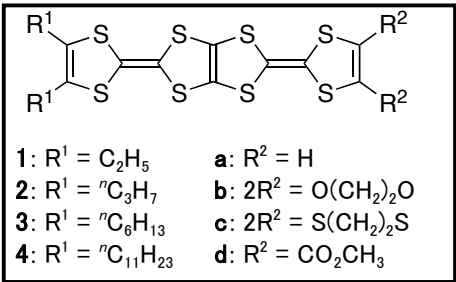
(¹Ehime University, ²ISSP, University of Tokyo, ³ESICB, Kyoto University)

Shogo Katayama¹, Keita Tanaka¹, Yusuke Oka¹, Takashi Shirahata¹, Shota Yamada²,
Akira Ueda², Hatsumi Mori², Yohji Misaki^{1,3}

【序】 これまで当研究室ではテトラチアフルバレン(TTF)を二量化したBDT-TTP誘導体を合成し、様々なCT錯体、ラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行ってきた。その結果、多くの伝導性錯体が二次元的な分子配列をとり低温まで金属的な伝導性を示すことが明らかとなった^[1]。その中で、BDT-TTP系導体のドナー分子配列は置換基の影響を大きく受けることが分かっている。例えば、片側にメチル基を導入したDM-TS-TTPやシクロペンテン環が縮環したCP-TTPはβ型分子配列を与えるのに対し、シクロヘキセン環が縮環したCH-TTPではκ型分子配列を与えることが知られている^[2-4]。本研究では、置換基が分子配列および物性に与える影響に関するさらなる知見を得るために、BDT-TTPに直鎖アルキル基を導入した分子**1-4**を設計した。直鎖アルキル基の導入はBDT-TTP導体のバンド幅を減少させることができるため、金属状態の不安定化による超伝導の発現が期待される。本発表では鎖長を系統的に変化させた新規BDT-TTP誘導体**1a-d**, **2a-d**, **3a-d**, **4a-d**の合成、電解酸化法により得られた新規ドナーのラジカルカチオン塩の伝導性、結晶構造、バンド構造について報告する。



$R^1 = H, R^2 = H, X = S$ (BDT-TTP)
 $R^1 = CH_3, R^2 = H, X = Se$ (DM-TS-TTP)
 $2R^1 = (CH_2)_3, R^2 = H, X = S$ (CP-TTP)
 $2R^1 = (CH_2)_4, R^2 = H, X = S$ (CH-TTP)



【結果と考察】 合成は Scheme 1 に従って行い、ケトン **5-8** と対応するチオン **9b-d** を亜リン酸トリメチルによりクロスカップリングさせることにより **1b-d**, **2b-d**, **3b-d**, **4b-d** を 68~75%の収率で得た。**1d-4d** を脱カルボメトキシ反応させることにより **1a-4a** を 67~83%の収率で得た。

電解酸化法によりラジカルカチオン塩の作製を検討したところ、 $(1a)_2XF_6$ ($X = P, As, Sb$)および $(1b)_2XF_6$ ($X = P, As$)が茶色板状結晶として得られた。それぞれの塩の抵抗率の温度依存性を Fig. 1 に示す。**1a** の PF_6, AsF_6, SbF_6 塩、**1b** の PF_6, AsF_6 塩の室温伝導度はそれぞれ $150\sim 480 S cm^{-1}$ と高い値を示した。得られた全ての塩において室温から低温まで

Scheme 1.

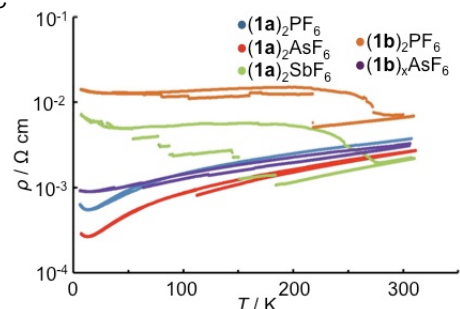
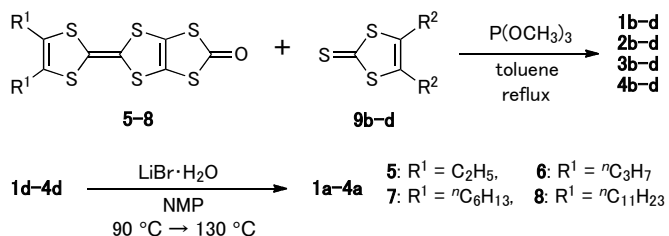


Fig. 1. **1a**, **1b** 塩の伝導挙動。

金属的挙動を示し、その後抵抗値のわずかな上昇が見られた。

1aのPF₆、AsF₆、SbF₆塩、**1b**のPF₆塩のX線結晶構造解析を行った。ドナー：アニオン比はいずれも2：1である。**(1a)₂XF₆** (X = P, As, Sb)は互いに同型であり、**(1b)₂PF₆**はこれらと類似するがドナー分子の重なり様式に相違点がある。**(1a)₂PF₆**、**(1b)₂PF₆**の結晶学データは以下の通りである；**(1a)₂PF₆**: triclinic, $P\bar{1}$ (#2), $a = 7.5398(10)$, $b = 21.465(5)$, $c = 7.2025(12)$ Å, $\alpha = 113.01(3)^\circ$, $\beta = 117.84(5)^\circ$, $\gamma = 66.92(3)^\circ$, $V = 916.8(5)$ Å³, $R = 0.0768$, $wR = 0.1593$, **(1b)₂PF₆**: triclinic, $P\bar{1}$ (#2), $a = 7.756(9)$, $b = 23.427(8)$, $c = 7.155(7)$ Å, $\alpha = 112.52(2)^\circ$, $\beta = 118.861(11)^\circ$, $\gamma = 67.523(16)^\circ$, $V = 1020.0(16)$ Å³, $R = 0.0607$, $wR = 0.1337$ 。**(1a)₂PF₆**の結晶構造をFig. 2に示す。ドナー分子は末端のメチル部位を除いてほぼ平面であり、末端のメチル部位は分子平面に対して同一方向に張り出している。このメチル部位の立体障害を避けるように、head-to-tail様式でa軸方向にカラムを形成しており、ドナーはβ型の分子配列をとっている。

(1a)₂PF₆、**(1b)₂PF₆**において拡張ヒュッケル法を用いて重なり積分値の計算を行ったところ、積層方向の重なり積分値は**(1a)₂PF₆**: $a_1 = 28.1$, $a_2 = 27.0 \times 10^{-3}$, **(1b)₂PF₆**: $a_1 = 17.9$, $a_2 = 24.1 \times 10^{-3}$ であり、**(1b)₂PF₆**は**(1a)₂PF₆**に比べ比較的大きな二量化が見られた。Fig. 4にそれぞれの塩におけるa1の重なり様式を示す。**(1a)₂PF₆**では分子長軸方向のずれ(D_x)が1.64 Åであるが、**(1b)₂PF₆**ではD_xがより大きくなっている(D_x = 4.89 Å)。この結果、**(1b)₂PF₆**のa1が**(1a)₂PF₆**のa1よりも小さくなったと考えられる。一方、カラム間の重なり積分値は**(1a)₂PF₆**: $c = -7.2$, $p = -0.7$, $q = -0.5 \times 10^{-3}$, **(1b)₂PF₆**: $c = -8.3$, $p = 1.8$, $q = 2.3 \times 10^{-3}$ と積層方向より弱い相互作用が存在し、二つの塩で大きな差はみられなかった。重なり積分値を用いてバンド計算を行ったところ、共にβ型によく見られる二次元的なフェルミ面を示した(Fig. 5)。これは金属的な伝導挙動を示すことと一致する。現在アルキル鎖長の違いによる物性への影響を調べており、**1a, b**の塩の他にも**2a-c**のラジカルカチオン塩も得られている。これらの物性についても併せて報告する。

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301.
- [2] M. Taniguchi Y. Misaki, K. Tanaka, T. Yamabe, T. Mori, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1721.
- [3] M. Nishiwaki, K. Nakamura, T. Shirahata, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 452.
- [4] Y. Misaki, T. Miura, M. Taniguchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714.

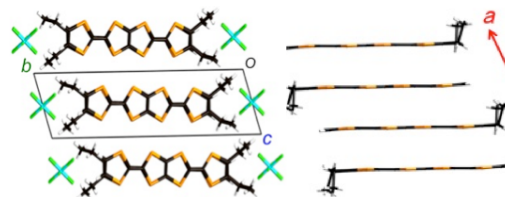


Fig. 2. **(1a)₂PF₆**の結晶構造(左)とドナー分子の積層様式(side view)。

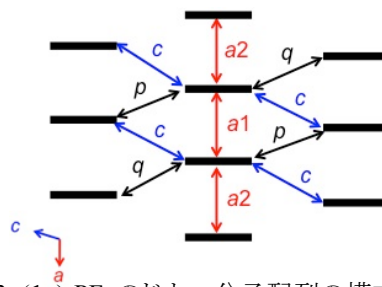


Fig. 3. **(1a)₂PF₆**のドナー分子配列の模式図。

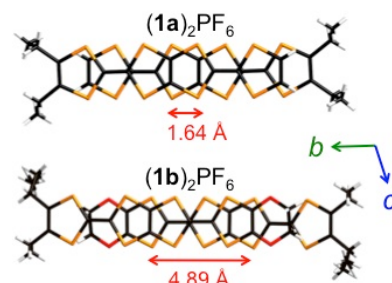


Fig. 4. PF₆塩におけるa1のドナー分子の重なり様式。

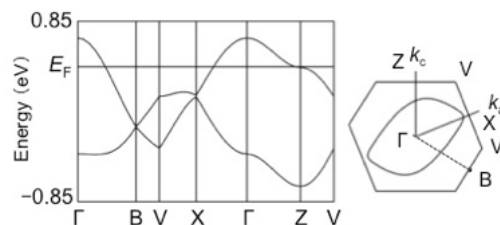


Fig. 5. **(1a)₂PF₆**のバンド構造とフェルミ面。