

2P041

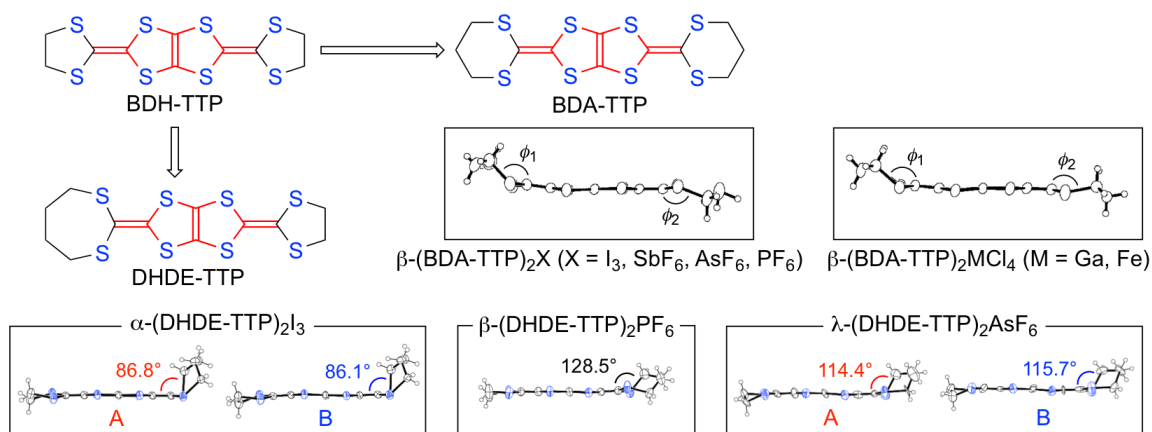
含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた  
分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○西内 麗花, 角屋 智史, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from  
Donor Molecules with a Sulfur-Containing Seven-Membered Ring

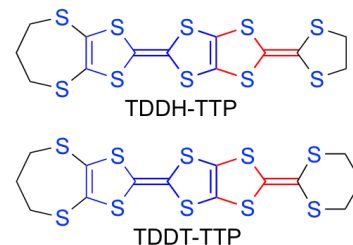
(Univ. of Hyogo) ○Reika Nishiuchi, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、金属状態を発現する BDH-TTP の外側のジチオラン環(含イオウ五員環)をジチアン環(含イオウ六員環)に拡大した BDA-TTP を用いて、常圧・圧力誘起超伝導体の開発に成功している。BDA-TTP 超伝導体[ $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, SbF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub>, GaCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>4</sub>)]では、BDA-TTP のジチアン環がとるイス型配座の多様性が電子相関制御に重要な役割を果たしている[1]。また、

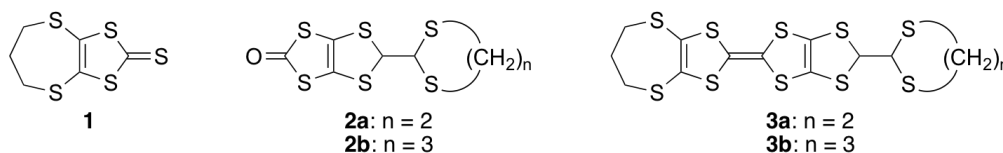


昨年の分子科学討論会では、BDH-TTP の片側のジチオラン環をジチエパン環(含イオウ七員環)に拡大した DHDE-TTP の電荷移動(CT)塩について報告した[2]。これらの CT 塩のうち、I<sub>3</sub> 塩 (metallic > 260 K), PF<sub>6</sub> 塩 ( $E_a = 65$  meV), AsF<sub>6</sub> 塩 ( $E_a = 53$  meV) に含まれる 2 分子あるいは 1 分子の独立した DHDE-TTP のジチエパン環は、様々な立体配座をとることを明らかにしている。

DHDE-TTP に環外(エキソ)二重結合で結合したジチエパン環では、七員環の立体配座の自由度が増すので、CT 塩における DHDE-TTP の立体配座を予測することは難しい。そこで、今回、ジチエパン環が環内(エキソ)二重結合で縮環した  $\pi$  電子拡張型ドナーである TDDH-TTP と TDDT-TTP に着目し、これらの合成と CT 塩の作製・伝導度測定を行ったので発表する。



【実験と結果】TDDH-TTP と TDDT-TTP のビルディングブロックであるチオン体 **1** は、THF 中、



(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Zn(dmit)<sub>2</sub>]と1,3-ジブロモプロパンを反応させて合成した(収率:98%)。この反応では、反応温度と反応溶液の濃度を調整することがポイントである。次いで、チオン体**1**とオキソン体**2a,b**[3](MeO)<sub>3</sub>P-クロスカップリング反応により、TDDH-TTPとTDDT-TTPの前駆体**3a**(77%)と**3b**(58%)へ導いた。これらの前駆体をDDQで酸化してTDDH-TTP(31%)とTDDT-TTP(33%)の合成を成し遂げた。

TDDH-TTPとTDDT-TTPの酸化電位をCV法により調べた(表1)。TDDH-TTPとTDDT-TTPの第1酸化電位( $E_1$ )は同じ値であったが、第2酸化電位( $E_2$ )はTDDT-TTPのほうがわずかに高い値を示した。また、ジチエパン環の立体配座を確かめるために、CS<sub>2</sub>-*n*Hexを用いてTDDT-TTPの単結晶を作製し、X線構造解析を行った。この単結晶にはCS<sub>2</sub>が含まれていた。図1に示すように、TDDT-TTPのジチエパン環は、環外二重結合で結合したジチアン環と同様なイス型配座をとっていることがわかった。

表1. TDDH-TTPとTDDT-TTPの酸化電位<sup>a</sup>

	$E_1/V$	$E_2/V$	$E_3/V$	$E_4/V$	$\Delta E (E_2 - E_1)/V$
TDDH-TTP	0.589	0.897	1.106	1.224	0.308
TDDT-TTP	0.589	0.923	1.204	1.320	0.334

<sup>a</sup> V vs. SCE; 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in PhCN; Pt electrode; rt; scan rate 50 mV/s.

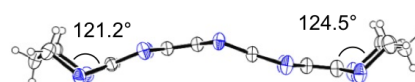


図1. TDDT-TTPの分子構造

TDDH-TTPとTDDT-TTPのCT塩を制御電流電解法で作製し、伝導度測定を行った(表2, 3)。TDDH-TTPのCT塩では、I<sub>3</sub>塩(ペレット)、ClO<sub>4</sub>塩(単結晶)、PF<sub>6</sub>塩(ペレット)、AsF<sub>6</sub>塩(ペレット)が金属的挙動を示し、TDDT-TTPのCT塩では、ClO<sub>4</sub>塩(単結晶)とAsF<sub>6</sub>塩(単結晶)が金属的挙動を示した。また、両者のドナーを用いて得られた半導体的CT塩の活性化エネルギー( $E_a$ )は、いずれも小さな値( $E_a = 10\text{--}39\text{ meV}$ )であった。

表2. TDDH-TTP塩の伝導挙動

Anion	Solvent	$\sigma_{rt}/\text{S cm}^{-1}$
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PhCl	19 (metallic > 220 K) <sup>a</sup>
AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PhCl	14 ( $E_a = 10\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PhCl	6.0 ( $E_a = 14\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PhCl	6.0 (metallic > 180 K) <sup>b</sup>
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PhCl	9.3 (metallic > 230 K) <sup>a</sup>
AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PhCl	16 (metallic > 240 K) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet. <sup>b</sup>Measured on a single crystal.

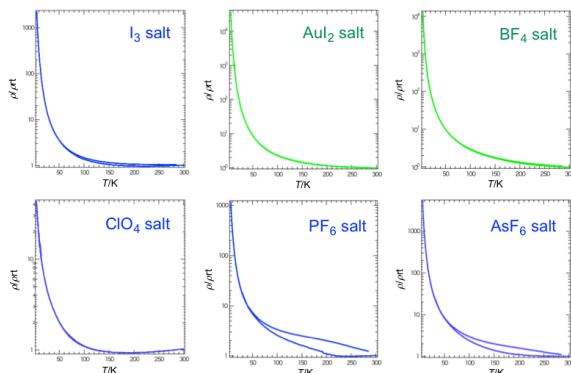
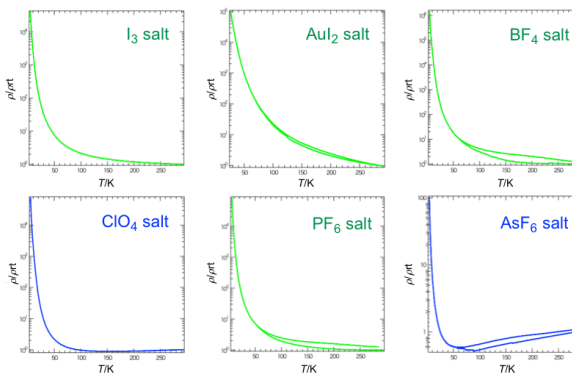


表3. TDDT-TTP塩の伝導挙動

Anion	Solvent	$\sigma_{rt}/\text{S cm}^{-1}$
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PhCl	2.7 ( $E_a = 11\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PhCl	$6.4 \times 10^{-1}$ ( $E_a = 39\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PhCl	9.7 ( $E_a = 14\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PhCl	4.6 (metallic > 150 K) <sup>b</sup>
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PhCl	3.2 ( $E_a = 11\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PhCl	$3.3 \times 10^{-1}$ (metallic > 60 K) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet. <sup>b</sup>Measured on a single crystal.



【参考文献】 [1] J. Yamada, H. Akutsu, *Crystals* **2**, 812 (2012). [2]第9回分子科学討論会 2014 東京, 2P040. [3] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.* **104**, 5057 (2004).