4Pp128 新規ドナー チオピラニリデン・エチレンジオキシ ジチオール分子の合成とその錯体作成 (京大院理) 〇添田雅也、萩原潤、矢持秀起、斎藤軍治

【序】BEDO-TTF (BO) 分子は 5 員環硫黄原子を用いた分子短軸方向への分子間硫黄…硫 黄接触と、末端エチレンジオキシ基を用いた積層方向への弱い水素結合形成によって、錯体 中で自己凝集構造を構築する能力を持っている。このため、BO 錯体は金属状態が低温まで 安定である。しかし、錯体中で BO 分子は分子長軸方向における相互作用をほとんど示さな い。そこで、対成分との相互作用の向上を目指して、BO 分子の部分構造をもち、かつチオ ピラン環をもつ新規ドナー、チオピラニリデン・エチレンジオキシジチオール (TP-EDOT) 分子を合成した。今回この TP-EDOT の合成、精製、および、その PF₆塩の構造と物性につ いて検討したので報告する。

【実験と結果】エチレンジオキシ-1,3-ジチオール-2-チオン(<u>1</u>)とテトラヒドロ-4H-チオピラン -4-オン(<u>2</u>)を、P(OMe)₃存在下ベンゼン中でクロスカップリングさせ、49 %の収率で黄白色 針状晶のテトラヒドロ TP-EDOT(<u>3</u>)が得られた。<u>3</u>をキシレン中 DDQ を用いて脱水素し、 64 %の収率で黄白色粉末の TP-EDOT(分解点 146.5 ~ 149.3 °C)が得られた。



<u>3</u>は比較的安定であり、また、この反応条件下で、<u>2</u>同士のホモカップリング反応が起きないことから、<u>3</u>は容易に単離できた。一方、TP-EDOT はその合成条件下、同時に分解反応を起こすので、反応は出来るだけ短時間で行う必要があった。TP-EDOT はアセトン、クロロホルム、酸に対しては不安定で、これらの溶媒中では、数分以内に分解した。一方、エタノール、メタノール、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリル、アセトニトリル中では加熱条件下でも安定であった。また、TP-EDOT は一部分解物を含む状態となっても、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製しなおすことが可能であった。

TP-EDOT と関連物質の酸化還元電位を表 1 にまとめた。**TP-EDOT** の酸化還元電位の大きさは **TTF** や BO に比べて小さく、**TMTTF** と同程度であった。

表1 サイクリックボルタメトリー法による酸化還元 電位(vs SCE)

ドナー	$E_{1/2^1} \ \text{/} \ V$	$E_{1/2^2}$ / V	$\Delta E / V$
TP-EDOT	0.27	0.60	0.33
TMTTF	0.29	0.65	0.36
TTF	0.37	0.76	0.39
BEDO-TTF	0.43	0.69	0.26

 $\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_{1/2^1} \cdot \mathbf{E}_{1/2^2}$

TP-EDOTの錯体を、(Bu₄N)X(X = **PF6、SbF6、BF4、ClO4**)の存在下、定 電圧電解法により作成した。**PF6**塩につ いて、緑色と紫色の2種類の生成物が得 られた。あまり大きくない電流値(約0.5 μ A)で1ヶ月以内に電解を停止すること により、紫色の針状結晶を選択的に得る ことができた。これ以上長い期間、ある いは、高い電流値で電解を行うと、緑色の結晶が紫色の結晶と混ざって生成することがわかった。

単結晶構造解析によって PF₆塩の紫色結晶の結晶構造を決定した(Crystal Data: monoclinic, C2/m, Z = 8, a = 16.024(3), b = 23.029(3), c = 7.005(3) Å, β = 103.90(2) °, V = 2509(1) Å³)。組成はドナー: アニオン=2:1であった。拡張ヒュッケル法により、ドナー分子同士の重なり積分を算出すると、分子間相互作用は3次元的であった。しかし、どの方向についても重なり積分の絶対値は小さかった。また、ドナー分子のチオピラン環にある硫黄原子同士の分子長軸方向への相互作用も見られた(図1のs8に対応する分子間でのS…S接触)。これらの分子間相互作用の結果、計算上は3次元的なフェルミ面が得られた(図2)。



図1 PF_6 塩のc軸投影図

影をつけたドナー分子は z = 0 の平面上にあり、影をつけてないドナ ー分子は z = 0.5 の平面上にある。重なり積分の値はそれぞれ、 $s1 = 4.03 \times 10^{-3}$ 、 $s5 = -1.92 \times 10^{-3}$ 、 $s6 = -3.45 \times 10^{-3}$ 、 $s8 = 3.96 \times 10^{-3}$ であ った。



図2 PF₆塩のフェルミ面

れらの構造と物性について調べていく。

この錯体の分子積層方 向(c軸方向)の電気伝導 度は、室温で 10⁻⁴ S cm⁻¹ 程度であり、8~50°Cの 範囲で、半導体的挙動が 観測された。

【考察】PF6塩はバンド計 算からは、3次元的な複雑 なフェルミ面を持つ。し かし、積層方向の伝導度 は金属的な挙動を示さな かった。バンド幅に比べ、 オンサイトクーロン反発

(U) が大きいことが、その原因であると考えられる。本錯体中での
TP-EDOT分子間の重なり積分は、BO 錯体中でのドナー分子間重なり積分の4分の1程度の大きさである。また、Uの目安

であるΔE は、TP-EDOT の方が BO より 0.07V 大きい。

今後は、PF₆塩については、磁化率の測定 等を通じて、電子がどのように局在化してい るかを検討していく。同時に、積層方向以外 の方向における伝導度測定も、試みる。また、 他のカチオンラジカル塩の単結晶作成と、そ