

## 環状炭化水素骨格を導入した新規 TTF 誘導体の合成と性質

(理研) 武藤 豪志、白旗 崇、今久保 達郎

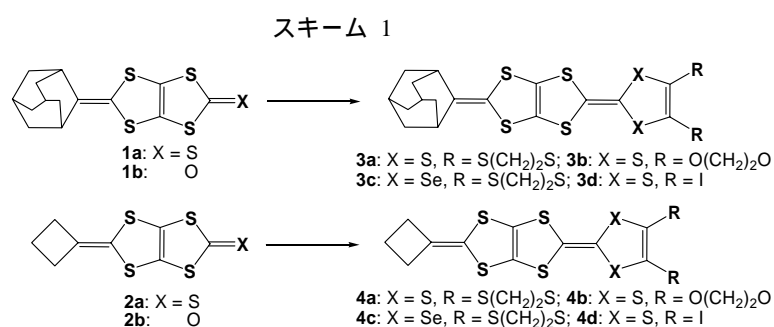
【序】我々は、TTF 骨格に導入したヨウ素原子とヘテロ元素の間で形成される非共有結合的な分子間相互作用（ヨウ素結合）を利用して、有機伝導体結晶の超分子構造と電子物性の制御をめざして研究を行っている。本研究では、ヨウ素結合と相補的な手法として、ドナー分子骨格に剛直な環状炭化水素骨格を導入することによる結晶構造制御について検討を行っている。その理由は、剛直な環状炭化水素骨格の導入が、ドナー分子の電子的な特性を損ねることなく結晶構造制御に寄与するのではないかと考えたからである。前述の目的のために、かさ高くほぼ球状の構造を有する 2-アダマンチリデン (Ad) 基と、対照的に平面的でコンパクトな 1-シクロブチリデン (Cb) 基を導入したドナー分子を設計し、その合成について既に報告している[2,3]。本発表では、電気分解によって得られたカチオンラジカル塩の、単結晶構造解析および電気伝導度測定の結果を中心に報告する。

【実験】ドナー分子の合成は、Misaki らの報告[1]を参考に、以前報告した方法で行い（スキーム 1[2,3]）、質量分析、 $^1\text{H}$  NMR および元素分析により確認を行った。得られたドナー分子（3a~4d）を各種アニオンのテトラブチルアンモニウム塩を含む溶液中、定電流法によって電気分解を行うと、いくつかの組み合わせで結晶性のカチオンラジカル塩が得られた（表 1）。これらの結晶について単結晶 X 線構造解析と電気伝導度測定を行った。

【結果と考察】定電流電気分解による結晶作成では、表 1 に示したドナー - アニオンの組み合わせで結晶性のカチオンラジカル塩が得られた。Cb 基を持つドナー分子（4a-d）では 4d-Au(CN) $_2$ 、および 4a-GaCl $_4$  の組み合わせにおいて、結晶性のカチオンラジカル塩が得

られた。このうち 4a の GaCl $_4$  $^-$  塩について構造解析を行ったところ、興味深いことに、この塩では二分子の 4a が電気分解中に二量化反応により架橋した 1,3-ジチオリウムカチオンを形成することがわかった（図 1）。

一方、Ad 誘導体は表 1 に示したように正四面体、直線、平面型など様々な形状のアニオン種とカチオンラジカル塩を形成した。特にエチレンジチオ基を含む誘導体 3a は、種々の正四面体型アニオンとの間で金属的な伝導性を持つ平板状の単結晶を与えた。これらの塩は 170~180 K 付近で金属-絶縁体転移を示す（表 1, 図 3）。X 線構造解析の結果から、3a-GaCl $_4$  $^-$ 、GaBr $_4$  $^-$ 、InCl $_4$  $^-$  塩のドナー - アニオン比は 3 : 1 であることがわかった。ジヨード TTF 誘導体 3d と I $_3$  $^-$ 、Au(CN) $_2$  $^-$  などの直線型アニオンの形成する塩では、ドナー分子の形成する格子状のチャンネル内にアニオンある



いは溶媒が一次的に配列した特徴的な構造をとることがわかった。図2に(3d)(I<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>の結晶構造を示す。チャンネル構造を持つ塩のうち(3d)(I<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>は比較的高い電気伝導率 ( $\sigma_{\text{rt}} = 15 \text{ S cm}^{-1}$ )を持つことがわかった。また、X線構造解析の結果から、この塩のチャンネル内のアニオンは孤立した I<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンではなく、ポリヨード鎖を形成していることが明らかになった。これらのユニークなチャンネル構造は剛直でかさ高い環状炭化水素基の導入による立体効果が顕著に表れた例であると考えられる。

表1 電気分解によるカチオンラジカル塩の作成.

D	A	S	D:A:S	$\rho_{\text{rt}} / \Omega \text{ cm}$	$T_{\text{MI}}$ or $E_a$
3a	GaCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3:1 <sup>a</sup>	0.05	179 K
	GaBr <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3:1 <sup>a</sup>	0.14	172 K
	FeCl <sub>4</sub>	PhCl	-	0.07	177 K
	InCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3:1 <sup>a</sup>	0.04	179 K
3b	BF <sub>4</sub>	PhCl	1:1:1 <sup>a</sup>	I	
	ClO <sub>4</sub>	PhCl	1:1:1 <sup>a</sup>	I	
3d	Au(CN) <sub>2</sub>	PhCl	1:1:1 <sup>a</sup>	31	268 meV
	Au(CN) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2:1:1 <sup>a</sup>	13 <sup>c</sup>	116 meV
	I <sub>3</sub>	PhCl	1:0.59 <sup>b</sup>	0.07	9 meV
	Pd(CN) <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2:1:1 <sup>a</sup>	1750	203 meV
4a	GaCl <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2:1 <sup>a</sup>	I	
4d	Au(CN) <sub>2</sub>	PhCl	-	0.09	205 meV

D: ドナー分子, A: アニオン, S: 溶媒, I: 絶縁体, a: 構造解析により決定  
b: 元素分析により決定, c: 結晶内の溶媒が一部除かれた試料の数値.

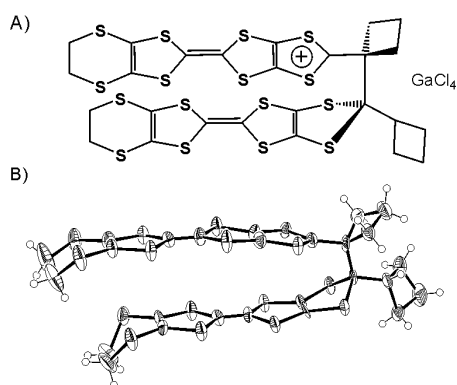


図1 (4a)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の分子構造式(A)および4a二量体のORTEP図(B).

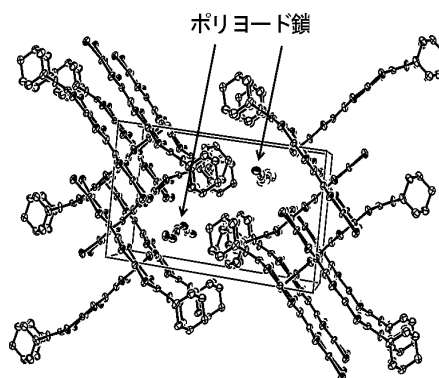


図2 (3d)(I<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>結晶の形成するチャンネル構造.

表2 (4a)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>および(3d)(I<sub>3</sub>)<sub>0.59</sub>の結晶パラメータ.

	(4a) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub>	(3d)(I <sub>3</sub> ) <sub>0.59</sub>
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> S <sub>16</sub> GaCl <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> S <sub>6</sub> I <sub>3.77</sub>
Formula weight	1057.9	889.2
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
<i>a</i> (Å)	9.1263(19)	18.988(4)
<i>b</i> (Å)	12.897(3)	9.606(2)
<i>c</i> (Å)	16.578(3)	18.084(3)
$\alpha$ (°)	89.001(6)	90.0
$\beta$ (°)	80.550(5)	99.625(4)
$\gamma$ (°)	85.870(6)	90.0
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1919.8(7)	2353.1(9)
<i>Z</i>	2	4
<i>R</i> , <i>R</i> <sub>w</sub>	0.1228, 0.2846	0.1039, 0.2805
<i>GOF</i>	1.028	1.025

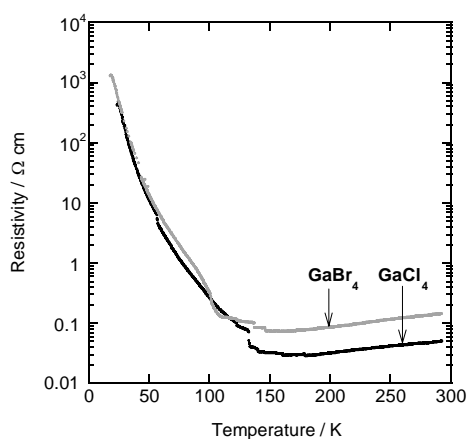


図3 (3a)<sub>3</sub>X (X = GaCl<sub>4</sub>, GaBr<sub>4</sub>)の比抵抗の温度依存性.

#### 【参考文献】

- [1] Y. Misaki *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4321 (1992).
- [2] 今久保、谷藤、白旗、日本化学会第84春季年会, 1PB-031 (2004).
- [3] 武藤、白旗、今久保、日本化学会第85春季年会, 3G4-16 (2005).