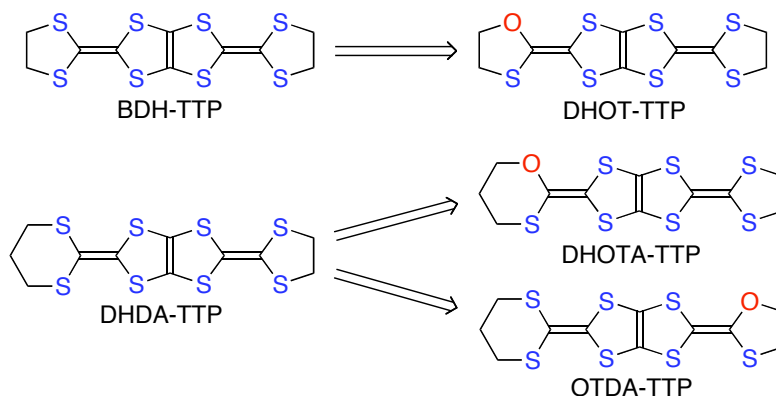


酸素原子を含む新規 BDY ドナーの合成と性質

(兵庫県大院物質理*, 首都大院理**, 阪大院理***) ○平谷なるみ*, 梶田憲一*
 坪広樹*, 中辻慎一*, 山田順一*, 菊地耕一**, 藤本勉***, 安塚周磨***, 村田恵三***

【序】我々は、BDH-TTP の外側のイオウ原子を一つだけ酸素原子で置換した DHOT-TTP 塩において、DHOT-TTP の酸素原子の HOMO の係数値がイオウ原子に比べて極端に小さくなることを見出している[1]。これは、BDH-TTP から分子間相互作用に参与するイオウ原子を一つだけ取り除いたことに相当するので、この置換は分子間相互作用のわずかな減少を意図した化学修飾法として有望である[2]。今回、この置換を DHDA-TTP に施した DHOTA-TTP と OTDA-TTP の合成に成功し、それらの電荷移動塩の物性と構造を明らかにしたので発表する。



【結果と考察】DHOTA-TTP と OTDA-TTP の合成法と酸化電位は、当日述べる。両者のドナーの中性状態における分子構造は、共に DHDA-TTP と同型であった (図1)。

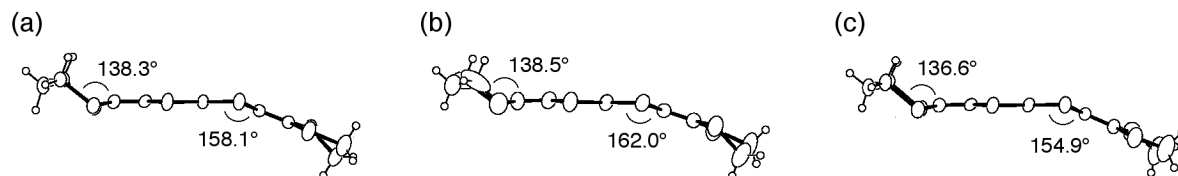


図1. (a) DHDA-TTP (b) DHOTA-TTP (c) OTDA-TTPの中性状態の分子構造.

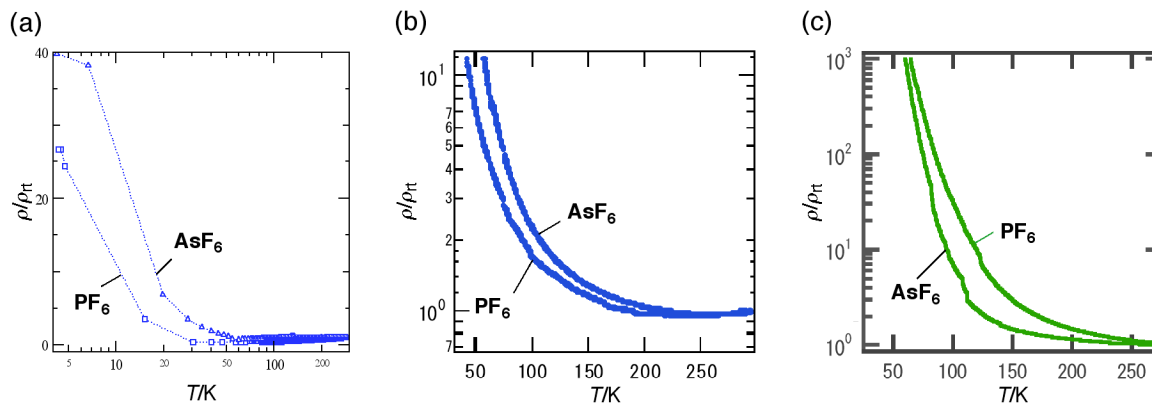


図2. (a) DHDA-TTP (b) DHOTA-TTP (c) OTDA-TTPのPF₆塩とAsF₆塩の伝導挙動.

DHDA-TTP の PF₆ 塩と AsF₆ 塩は、同型構造で β 型のドナー配列を有し、それぞれ 30 K、60 K まで金属状態を保持すること (図 2 a) を報告している[3]。そこで、DHOTA-TTP および OTDA-TTP の PF₆ 塩と AsF₆ 塩の単結晶を制御電流電解法により作製した。DHOTA-TTP の PF₆ 塩と AsF₆ 塩は、それぞれ 250 K、270 K まで弱い金属的挙動を示した (図 2 b)。一方、OTDA-TTP の PF₆ 塩 ($E_a = 17$ meV) と AsF₆ 塩 ($E_a = 5$ meV) は、活性化エネルギーの小さい半導体的挙動を示した (図 2 c)。この AsF₆ 塩の伝導挙動は、高圧下 (> 2 GPa) で金属的になることを見出している。

単結晶 X 線構造解析により、(DHOTA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆) は同型構造で κ 型の塩であることがわかった。図 3 に AsF₆ 塩のドナー配列を示す。この塩における DHOTA-TTP 分子には、末端のトリメチレン基 (-CH₂CH₂CH₂-) の位置的なディスオーダーとオキサチアン環の酸素原子とイオウ原子との間にディスオーダーが観測されたため、小さな $R(R_w)$ 値 [0.052(0.041)] にもかかわらず、さらに詳細に構造を調べることができなかった。

また、(OTDA-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆) も同型であり、ドナー配列は β'' 型であった。PF₆ 塩 (図 4 a) における OTDA-TTP 分子の酸素原子のディスオーダーは無視できるほど小さかった。β''-(DHDA-TTP)₂PF₆ のドナー層 (図 5) における重なり積分値 ($p_1 = 12.6$, $p_2 = 8.64$, $c = 3.05$, $q_1 = 14.9$, $q_2 = 10.6 \times 10^{-3}$) と比較すると、β''-(OTDA-TTP)₂PF₆ ($p_1 = 17.6$, $p_2 = 3.84$, $c = 1.34$, $q_1 = 17.2$, $q_2 = 4.56 \times 10^{-3}$) では、ドナー層内の重なり積分値 p_1 と p_2 の比が大きくなっており、この比較的大きなドナー分子の二量化のために半導体的挙動を示したと考えられる。さらに、比較的小さな c 値と q_2 値から酸素原子が関与している side-by-side 方向の相互作用が弱いことが示唆された。図 4 b に、β''-(OTDA-TTP)₂PF₆ における OTDA-TTP の HOMO を示す。酸素原子の HOMO の係数値がイオウ原子より小さいため、side-by-side 方向の相互作用が弱くなっていると思われる。

【参考文献】

- [1] *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 32.
- [2] *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1126.
- [3] *Chem. Commun.*, **2002**, 1118.

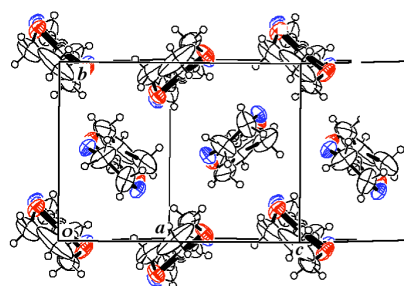


図3. κ-(DHOTA-TTP)₂AsF₆のドナー配列.

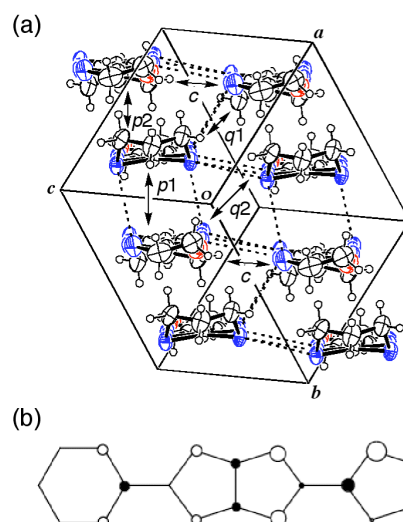


図4. (a) β''-(OTDA-TTP)₂PF₆のドナー配列, 破線はS...S接触(< 3.70 Å)を示す, (b) OTDA-TTPのHOMO.

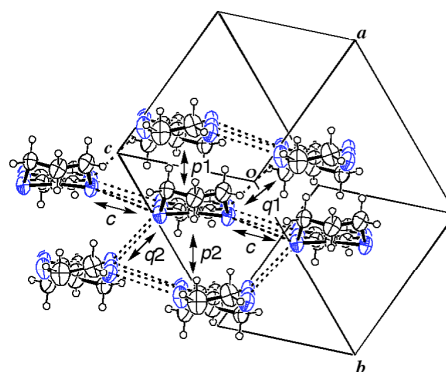


図5. β-(DHDA-TTP)₂PF₆のドナー配列, 破線はS...S接触(< 3.70 Å)を示す.