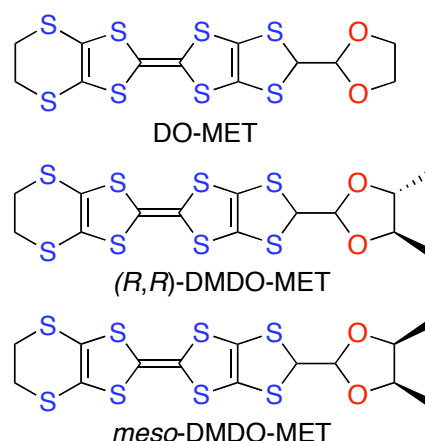


ジメチルジオキソラン環を有する TTF ドナーの合成と性質

(兵庫県大院物質理*, 筑波大院数物**, 首都大院理***) ○久利庸平*, 岡里佳*
 坏広樹*, 中辻慎一*, 山田順一*, 西川浩之**, 菊地耕一***

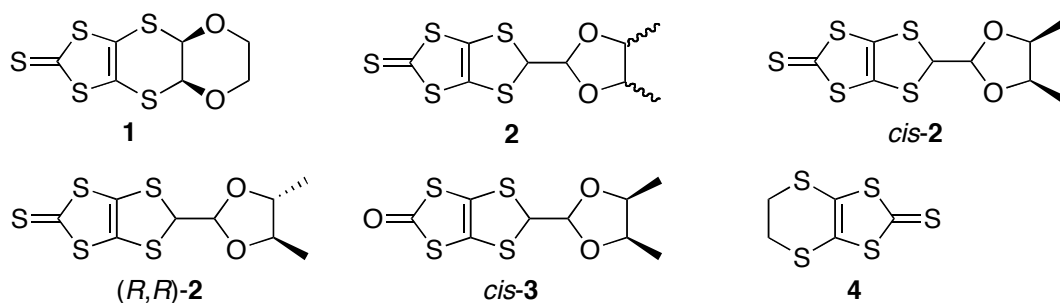
【序】新規な分子性金属や超伝導体の開発を目的としたドナー分子の設計において、ドナー分子の平面性は分子軌道の重なりという点から好都合であると認識されている。しかし、非平面的なドナー分子を用いても、分子間の軌道が重なれば金属性や超伝導性が発現する可能性がある。我々は、この可能性を追求するためにドナー分子に様々な σ 骨格ユニットを取り付けて分子性金属や超伝導体の開発を行ってきた[1]。

例えば、ジオキソラン環が分子平面に対しほぼ垂直に結合した TTF ドナー (DO-MET) から、低温まで金属的性質を示す AsF_6 塩および BF_4 塩が得られることを報告している[2]。今回、ドナー分子における σ 骨格の拡張と金属的な電子構造の発現との関係についてさらに知見を得るために、DO-MET のジオキソラン環に二つのメチル基を導入したキラルな (*R,R*)-DMDO-MET の電荷移動塩の構造を明らかにすると共に、(*R,R*)-DMDO-MET のジアステレオマーである *meso*-DMDO-MET の合成に成功したので発表する。



【結果と考察】

meso-DMDO-MET の合成は、まずジオキサソラン環が縮環したチオン体 **1** に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ の存在下、シス体とトランス体の混合物である 2,3-ブタンジオールを反応させて **2** へ導いた。**2** を *n*-Hex/ CH_2Cl_2 で再結晶すると、二つのメチル基がシスの関係にある異性体 (*cis*-**2**) が優先的(シス:トランス = 7:1~10:1)に得られた。シス体とトランス体の比は、キラルな(2*R,3R*)-ブタンジオールと **1** の $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ による反応で得られる (*R,R*)-**2** の ^1H NMR と比較することにより決定した。次いで、THF-AcOH 混合溶媒中 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ でチオン体をオキソ体とし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製後、EtOH/ CH_2Cl_2 で再結晶すると *cis*-**3** が単一生成物として得られた。この *cis*-**3** とチオン体 **4** を $(\text{MeO})_3\text{P}/\text{toluene}$ 中でクロスカップリングさせることにより *meso*-DMDO-MET を合成した。



これまでに作製した (*R,R*)-DMDO-MET 塩の伝導挙動を Table 1 にまとめる [3]。いずれの塩も半導体的挙動を示した。Table 1 にまとめた塩の内、BF₄ 塩、ClO₄ 塩、AsF₆ 塩の X 線構造解析を行ったところ、これらの塩は格子定数 (Table 2) から同型であることが示唆された。また、それぞれの塩におけるアニオンはかなりディスオーダーしていた。図 1 a に BF₄ 塩のドナー配列を示す。(*R,R*)-DMDO-MET 分子は、ジメチルジオキソラン環の立体障害が最小限になるように、分子の長軸方向にずれながら head-to-head で等間隔 (3.59 Å, ClO₄ 塩 : 3.54 Å, AsF₆ 塩 : 3.51 Å) にスタックしていた (図 1 b)。類似のドナースタック様式は、(DO-MET)₂AsF₆ 塩においても見られる (ドナー分子間の面間距離 : 3.70 Å) [2]。しかし、(DO-MET)₂AsF₆ のドナー配列が“等間隔の β”型”であるのとは異なり、(*R,R*)-DMDO-MET の BF₄ 塩におけるドナー配列は θ 型であった。隣接したスタックに位置する二つのドナー分子が形成する二面角は 124.2° (ClO₄ 塩 : 123.6°, AsF₆ 塩 : 122.9°) であり、ドナースタック間には短い S··S 接触 (< 3.70 Å) が観測された (図 1 a)。一方、ドナースタック内には短い S··S 接触は存在しなかった。これは、おそらくドナー分子の重なりが分子の長軸方向だけではなく短軸方向にもずれているためであり (図 1 c)、この重なりのずれが半導体的挙動をもたらしたと考えられる。

現在、制御電流法により *meso*-DMDO-MET 塩の結晶育成を行っているので、その結果についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1770; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5057.
 [2] *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1770.
 [3] *Trends Org. Chem.*, **2001**, *9*, 115.

Table 1. (*R,R*)-DMDO-MET 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1a}$
I ₃ ⁻	3.0×10^{-2} ($E_a = 79$ meV) ^b
AuI ₂ ⁻	6.3×10^{-1} ($E_a = 130$ meV)
BF ₄ ⁻	2.2×10^{-4} ($E_a = 380$ meV)
ClO ₄ ⁻	3.3×10^{-2} ($E_a = 110$ meV)
PF ₆ ⁻	1.2 ($E_a = 28$ meV)
AsF ₆ ⁻	3.2×10^{-3} ($E_a = 200$ meV)

^a Room-temperature conductivity measured on a single crystal by a four-probe technique unless otherwise noted. ^b Measured by a two-probe technique.

Table 2. (*R,R*)-DMDO-MET 塩の主な結晶データ

	BF ₄ 塩	ClO ₄ 塩	AsF ₆ 塩
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	10.862(7)	10.796(3)	10.79(2)
<i>b</i> /Å	41.497(9)	41.221(4)	41.67(1)
<i>c</i> /Å	5.057(9)	5.055(3)	5.034(9)
<i>V</i> /Å ³	2280(3)	2250(1)	2262(4)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>R</i>	0.050	0.061	0.112
<i>R</i> _w	0.046	0.051	0.090

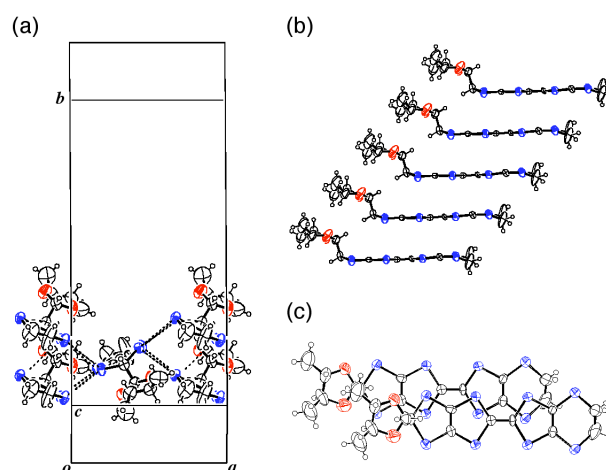


図1. (a) (*R,R*)-DMDO-METのBF₄塩におけるドナー層、破線はS··S接触(< 3.70 Å)を示す、(b) ドナー分子のカラム構造、(c) ドナー分子の重なり様式。