

キラルなジメチルシクロヘキセン縮環 TTF 系導体の合成と物性

(愛媛大院理工¹・愛媛大 RU:E-USE²) ○藤崎 真広^{1,2}・内藤 綾哉¹・白旗 崇^{1,2}・御崎 洋二^{1,2}

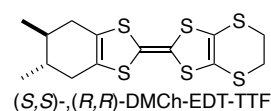
Synthesis and Properties of Molecular Conductors Based on Chiral Dimethylcyclohexene-Fused TTF (¹*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*, ²*Research Unit for Materials Development for Efficient Utilization and Storage of Energy, Ehime University*)

○Masahiro Fujisaki,^{1,2} Naito Ryoya,¹ Takashi Shirahata,^{1,2} Yohji Misaki^{1,2}

Chiral electroactive materials have attracted attention for the effects of electrical magnetochiral anisotropy (eMChA) and chirality-induced spin selectivity (CISS). The combination of tetrathiafulvalene (TTF) with chiral moieties is one of the effective strategies to access chiral electroactive materials. In this presentation, we have focused on the fused 2,3-dimethylcyclohexene (DMCh) ring with chiral carbon atoms and without heteroatoms, which has not been used in the field of molecular conductors, and we synthesized a new chiral TTF derivative. The crystal structure, band structure, and electrical conductivity of the successfully prepared radical cation salts were investigated.

Keywords : *Molecular Conductor; Crystal Structure; Band Structure; Tetrathiafulvalene; Chirality*

キラルな電気活性材料は、電気磁気キラル異方性 (eMChA)¹⁾ とキラル誘起スピン選択性 (CISS)²⁾ の特異な効果により注目されている。テトラチアフルバレン (TTF) 骨格は分子性導体を数多く生み出しているため、TTF とキラル部位の組み合わせは、キラルな電気活性材料を合成する有効な手段の一つである。我々は以前に、不斉炭素をもつ 2,3-ジメチルシクロヘキセン (DMCh) が縮環した TTF 誘導体 (DMCh-EDT-TTF) のラセミ混合物の合成とそのラジカルカチオン塩の物性を報告している³⁾。本発表では光学分割方法を検討し、エナンチオピュアな (S,S)-, (R,R)-DMCh-EDT-TTF の合成に成功したので、そのラジカルカチオン塩の構造と物性を報告する。



(S,S)-, (R,R)-DMCh-EDT-TTF は既知化合物から 8 段階で合成に成功した。電解酸化法により PF₆⁻ と AsF₆⁻ を対アニオンとするラジカルカチオン塩を得た。これらの塩は全て同型であり、ドナーとアニオンの比は 2:1 である。ドナー分子は head-to-tail 型の二量体を形成していた。また、単位格子内に結晶学的に非等価な二つの伝導層 (β型とβ'型) が存在し、それらを交互に繰り返す bilayer 構造をとっていた (Fig. 1)。当日は各塩の構造解析やバンド計算、電気伝導度測定の詳細について発表する予定である。

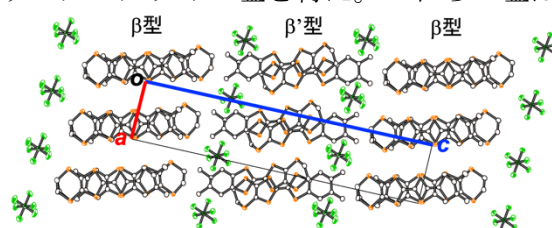


Fig. 1. Crystal structure of [(S,S)-DMCh-EDT-TTF]₂PF₆ viewed along the *b* axis at 100 K. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

1) F. Pop, G. L. J. A. Rikken, N. Avarvari, *et al.*, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3757. 2) A. Stefani, C. Fontanesi, N. Avarvari, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2023**, *159*, 204706. 3) M. Fujisaki, T. Shirahata, Y. Misaki, *et al.*, *Chemistry*, **2024**, *6*, 1509.