

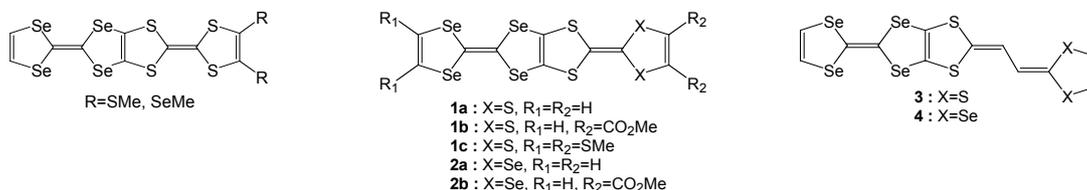
# 1P023 ジセレンジチアペンタレン骨格を有する新規ドナーの合成と性質

(愛媛大院理工<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・東工大理工<sup>3</sup>)

渡邊正樹<sup>1</sup>・○石津謙一<sup>1</sup>・棚橋徹彦<sup>1</sup>・長谷川真士<sup>1</sup>・宮本久一<sup>1,2</sup>・

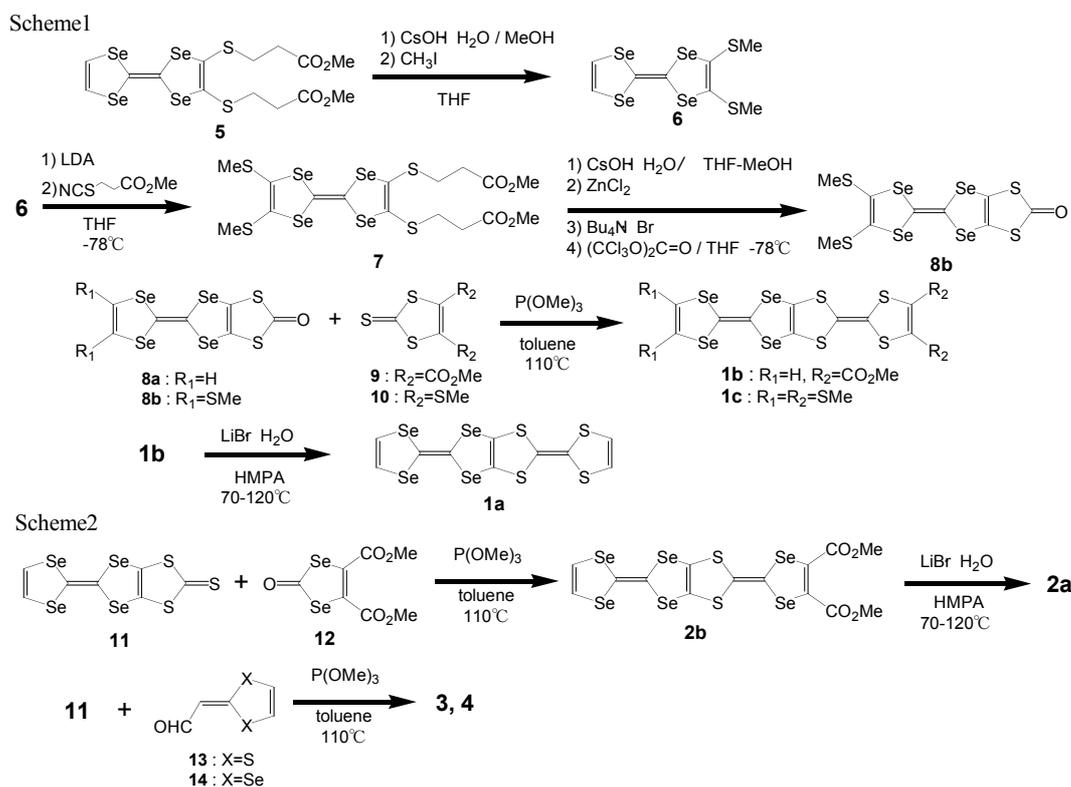
御崎洋二<sup>1,2</sup>・芦沢実<sup>3</sup>・森健彦<sup>3</sup>

【序】これまで当研究室では、多くの TTP 系ドナーの CT 錯体及びラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行い、数多くの伝導性錯体が二次元的な分子配列をとり低温まで金属的な伝導性を示す事を明らかにしてきた。更なる伝導性の向上や超伝導発現を目指した TTP の化学修飾の一つとして TTP 骨格中へのセレン原子の導入は、硫黄原子より強い Se···Se 接触に伴うバンド幅や次元性の増大に期待が持たれる<sup>[1-3]</sup>。我々は昨年の分子構造討論会では下図のような TSF と TTF が融合したジセレンジチアペンタレン(DSDTP)誘導体の合成について報告した<sup>[3]</sup>。今回、それらの無置換体や拡張した DTEDT 誘導体などの新規ドナー**1-4**を合成したので報告する。



## 【結果と考察】

TTP 骨格中への Se 原子の導入は前駆体の TSF が融合した 1,3-ジチオール-2-オン(**8a, b**)またはチオン(**11**)を用いたクロスカップリング反応を用いることで行なった。Scheme1 に **1a-c**、Scheme2 に **2-4** の合成ルートを示す。



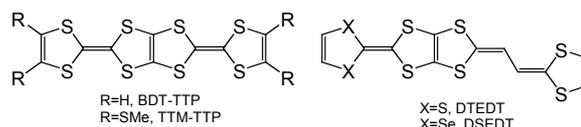
まず **1c** の前駆体 **8b** は、**5** を CsOH·H<sub>2</sub>O で脱保護しメチル化し **6** を得た後、**7** へ変換し、次に THF-MeOH 中、CsOH·H<sub>2</sub>O を用い脱保護し、塩化亜鉛、TBA·Br を加えた後、トリホスゲンを加えることで 17% の総収率で得られた。**1b**、**1c** は既知の **8a** と **9**、前駆体 **8b** と **10** をそれぞれクロスカップリング反応させることにより、それぞれ 79%、57% の収率で得られた。無置換体 **1a** は **1b** を LiBr·H<sub>2</sub>O で脱メトキシカルボニル化反応させることにより 49% の収率で得られた。**2b** は前駆体 **11** と **12** のクロスカップリング反応させることにより 31% の収率で得られた。無置換体 **2a** は **2b** を LiBr·H<sub>2</sub>O で脱メトキシカルボニル化反応させることにより 54% の収率で得られた。**3**、**4** は、**11** と **13** あるいは、**14** それぞれとクロスカップリング反応させることによりそれぞれ 40%、42% の収率で得られた。

合成した **1-4** の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリー法により検討した (Table 1)。いずれも一電子四段階の可逆的な酸化還元波が観測された。**1a** の第一酸化電位 ( $E^1_{1/2}$ ) は、BDT-TTP と同程度であったが、第二酸化電位 ( $E^2_{1/2}$ ) は、**1a** が BDT-TTP よりも 0.07V 高電位側にシフトしていることが分かった。**1b** においても同様に  $E^1_{1/2}$  は、TTM-TTP とほぼ同じ値をとるのに対し、 $E^2_{1/2}$  が 0.08V 高電位側にシフトしていることが分かった。この結果から、ラジカルカチオン状態において、陽電荷は主に TTF 側に分布するが、ジカチオン状態では TSF 部位側の寄与が大きいことが示唆される。その結果、**1a**、**1b** は BDT-TTP および TTM-TTP に比べ、オンサイトクーロン反発が大きくなると考えられる。**3** の  $E^1_{1/2}$  値は、DTEDT、DSEDT の  $E^1_{1/2}$  値に比べ低電位シフトしており、このことからラジカルカチオン状態においてセレン置換によりビニローグ TTF 部位が安定化されていると考えられる。また **3**、**4** との比較により、ラジカルカチオン状態では陽電荷は主にビニローグ TTF 側に分布していることが示唆される。I<sub>3</sub> 及び TCNQ を用いて **3**、**4** の CT 錯体を調製し、それらの加圧形成試料の伝導度を測定したところ、8-36 Scm<sup>-1</sup> の室温伝導度を示した。これらのドナーを用いた錯体ではいずれの場合も活性化エネルギーが低く (0.02-0.04eV)、単結晶試料での金属的挙動が期待される。現在、その他のドナーを用いた電解法による伝導性錯体の作製を行っており、他の物性についても当日報告する予定である。

Table 1 Redox Potentials of **1a**, **1b**, **3**, and **4**<sup>a</sup>

Donor	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2}$	$E^3_{1/2}$	$E^4_{1/2}$	$E^2_{1/2}-E^1_{1/2}$
<b>1a</b>	0.00	0.30	0.56	0.74	0.30
<b>1b</b>	0.08	0.36	0.54	0.72	0.28
<b>3</b>	-0.09	0.06	0.46	0.68	0.15
<b>4</b>	-0.04	0.10	0.47	0.69	0.14
BDT-TTP	-0.01	0.23	0.65	0.83	0.22
TTM-TTP	0.07	0.28	0.56	0.70	0.21
DTEDT	-0.07	0.07	0.41	0.71	0.14
DSEDT	-0.06	0.08	0.45	0.71	0.14

<sup>a</sup>V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, Conditions: PhCN containing 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, rt



## 【参考文献】

- [1] M. Ashizawa, A. Akutsu, B. Noda, H. Nii, T. Kawamoto, T. Mori, T. Nakayasiki, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1449 (2004)
- [2] H. Fujiwara, Y. Misaki, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1565 (2000)
- [3] 石津、棚橋、宮本、御崎、分子構造総合討論会 2006, 2P015