

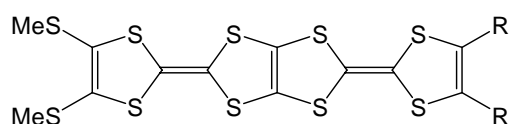
2P016

アルキルチオ基で置換されたジセレンナジチアペンタレン(STP)系ドナーの合成と性質

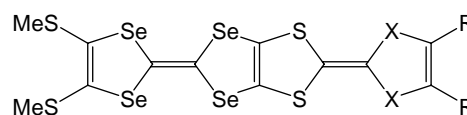
(愛媛大院理工¹・東工大院理工²)

○ 渡邊 正樹¹・石津 謙一¹・和田 成統¹・宮本 久一¹・御崎 洋二¹・芦沢 実^{1,2}・森 健彦²

【序】テトラチアペンタレン(TTP)やその誘導体は、分子性導体の伝導成分分子としてこれまで合成され、その 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、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が明らかされてきた。TTP のテトラキスメチルチオ体である TTM-TTP の I₃ 塩は 1:1 塩にもかかわらず高い伝導度を示し、また TTM-TTP の片側がエチレンジチオ基に置き換わった TMET-TTP はその多くのラジカルカチオン塩がθ型の半導体を与える。TTF と TSF を融合させた ST-STP は硫黄原子をセレン原子に置換することにより S 原子より強い Se · · Se 接触が得られ、バンド幅の増大が期待できる。これによって更なる伝導性の向上や、超伝導性の発現などが期待できる。今回ドナー分子 **1a**, **1b**, **2** を合成し、その性質を検討したので報告する。



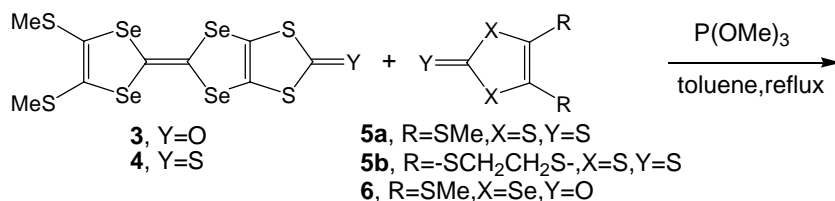
TTM-TTP R=SMe
TMET-TTP 2R=-SCH₂CH₂S-



1a(TTM-ST-STP). R=SMe,X=S
1b(TMET-ST-STP). 2R=-SCH₂CH₂S-,X=S
2(TTM-BDS-STP). R=SMe,X=Se

【結果と考察】**1a**, **1b**, **2** は Scheme1 に従って合成した。**3** と **5a**, **5b** を **4** と **6** をそれぞれ toluene reflux 中 P(OMe)₃ を用いてクロスカップリング反応をすることにより **1a**, **1b**, **2** をそれぞれ 72%,59%,20%の収率で得た。

Scheme1



1a,1b,2

合成した **1a**, **1b**, **2** の電気化学的性質を CV 法により検討した。結果を Table1 に示す。比較のため TTM-TTP, TMET-TTP, TTF, TSF の酸化還元電位も Table. 1 に示した。**1a**, **1b** と TTM-TTP, TMET-TTP をそれぞれ比較すると、第一酸化還元電位はほぼ同じであるが、第二酸化還元電位は **1a**, **1b** は TTM-TTP, TMET-TTP の値より高電位側にシフトし

Table. 1 Redox potentials of **1a,1b** and **2** in benzonitrile (V vs Fc/Fc⁺)

Donor	E ¹	E ²	E ³	E ⁴	ΔE
1a	0.08	0.36	0.54	0.72	0.28
1b	0.07	0.36	0.56	0.72	0.29
2	0.13	0.38	0.57	0.72	0.25
TTM-TTP	0.07	0.28	0.56	0.70	0.21
TMET-TTP	0.07	0.29	0.58	0.75	0.22
TTF	-0.09	0.36			
TSF	0.07	0.40			

ている。TTF と TSF では、TTF のほうがドナー性が高いことから、**1a**, **1b** のラジカルカチオン状態のときは TTF 部位から、ジカチオン状態のときは TSF 部位から酸化されていると考えられる。また **2** に関しては、第一酸化電位が **1a** と比べると高電位にシフトしている。これは **1a** の TTF 部位にもセレンを導入したためであると考えられる。

1a,1b をいくつかのアニオンと電解酸化法によってラジカルカチオン塩を作製したところ、**1a** の PF₆, AsF₆ においてラジカルカチオン塩の単結晶を得ることができたので、X 線結晶構造解析を行った。これらの塩は (TTM-ST-STP)X(PhCl), (X=PF₆, AsF₆) の組成を持っていて、同型構造をしている。ドナー分子は積層方向に強く二量化し、side-by-side 方向への相互作用はアニオンと結晶溶媒である PhCl によって阻害されている (Fig. 2)。伝導度は室温で 10⁻¹ S cm⁻¹ であり共に半導体的挙動を示した (E_a=0.09 eV, 0.14 eV)。 (Table. 2)

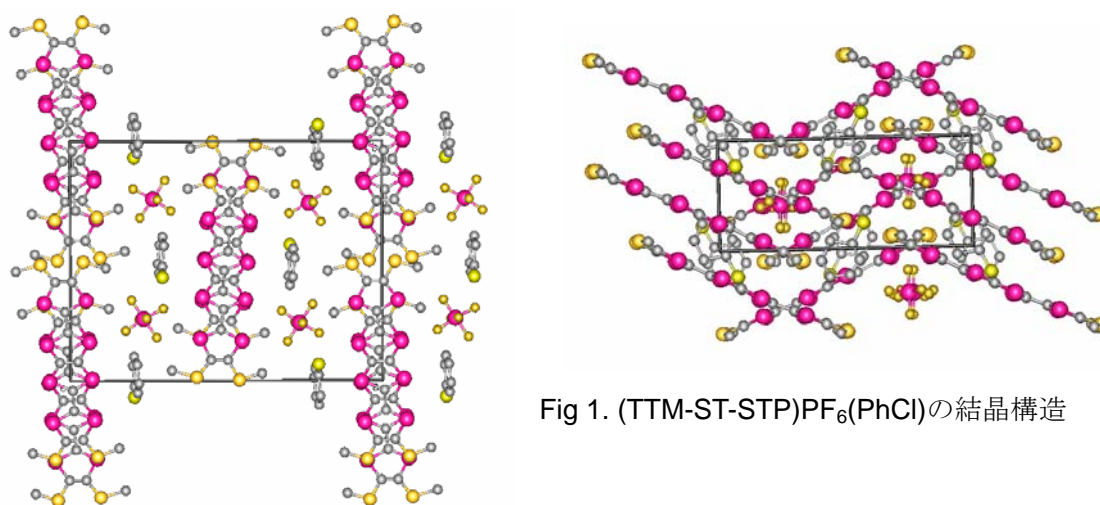


Fig 1. (TTM-ST-STP)PF₆(PhCl)の結晶構造

得られた他のラジカルカチオン塩と CT 錯体の伝導度も Table 2 にまとめた。これらはいずれも半導体的挙動を示した。それらのうち **a**-TCNQ, **1b**-I₃ の加圧成形試料は低い活性化エネルギー (E_a=0.03 eV) を示すことから単結晶試料では金属的挙動が期待できる。

Table 2. Electrical properties of CT complex and radical cation salts based on **1a** and **1b**

Donor	Acceptor	$\sigma_{rt} / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	E _a / eV
1a (TTM-ST-STP)	PF ₆	0.31 ^a	0.09
1a (TTM-ST-STP)	AsF ₆	0.57 ^a	0.14
1a (TTM-ST-STP)	GaCl ₄	4.2 ^a	0.06
1a (TTM-ST-STP)	TCNQ	16 ^b	0.03
1b (TMET-ST-STP)	PF ₆	4.9 ^a	0.06
1b (TMET-ST-STP)	I ₃	11 ^b	0.03

※a. 単結晶試料で測定, b. 加圧成形試料で測定