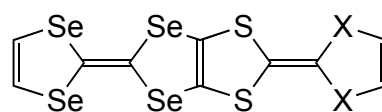


4A08 ジセレナジチアペンタレン(STP)系ドナーの合成と性質

(愛媛大院理工¹・東工大院理工²)

○石津謙一¹・渡邊正樹¹・棚橋徹彦¹・宮本久一¹・
御崎洋二¹・芦沢 実^{1,2}・川本 正²・森 健彦²

【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ことを明らかにしてきた。更なる伝導性の向上や超伝

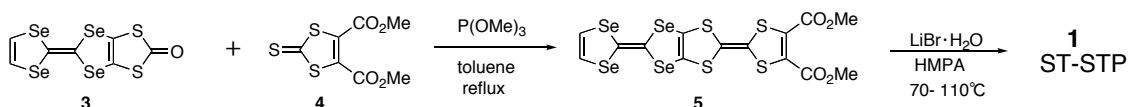


1, X = S, ST-STP
2, X = Se, BDS-STP

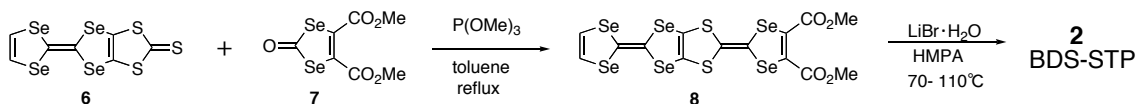
導を目指した TTP の化学修飾の一つとして骨格中への Se 原子の導入があるが、TTP への Se 原子の導入は HOMO の係数が大きく、積層方向への重なりへの寄与が大きい中央のテトラチアペンタレン部位への導入が重要であり、それに伴いバンド幅の増大が期待される。我々は昨年の分子科学討論会ではジセレナジチアペンタレン(STP)誘導体の合成について報告した¹⁾。今回、STP 骨格を有し、Se 原子を四つ、または六つ導入した BDT-TTP 類縁体 **1**, **2** の合成を行い、そのラジカルカチオン塩の構造、物性について報告する。

【結果と考察】Scheme 1 に **1**、Scheme 2 に **2** の合成ルートを示す。**5** は、**3** と **4** をクロスカップリング反応させることにより、73%の収率で得られた。目的化合物 **1** は、**5** を LiBr·H₂O で脱メトキシカルボニル化反応させることにより、48%の収率で得られた。目的化合物 **2** も同様の反応により **8** を 30%、**2** を 54%の収率で得られた。

Scheme 1



Scheme 2



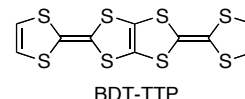
合成した **1**、**2** の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリー法により検討した(Table 1)。

Table 1. Redox potentials of **1**, **2**^a

| Donor | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ | E ₂ -E ₁ |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 1 | 0.00 | 0.30 | 0.56 | 0.74 | 0.30 |
| 2 | 0.04 | 0.29 | | 0.54 | 0.25 |
| BDT-TTP | -0.01 | 0.23 | 0.65 | 0.83 | 0.24 |

^aV vs. Fc / Fc⁺, Measured in Benzonitrile Containing 0.1 M Bu₄NPF₆)

1 と BDT-TTP を比較すると、第一酸化電位(E₁)は同程度であったが、第二酸化電位(E₂)は 0.07V 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 側の寄与が大きいことが示唆される。**1** と **2** の比較からもこのことが示唆される。

PhCl/ EtOH 中、電解法により **1** と ReO₄⁻ のラジカルカチオン塩が得られた。結晶学データは以下の通りである； monoclinic,

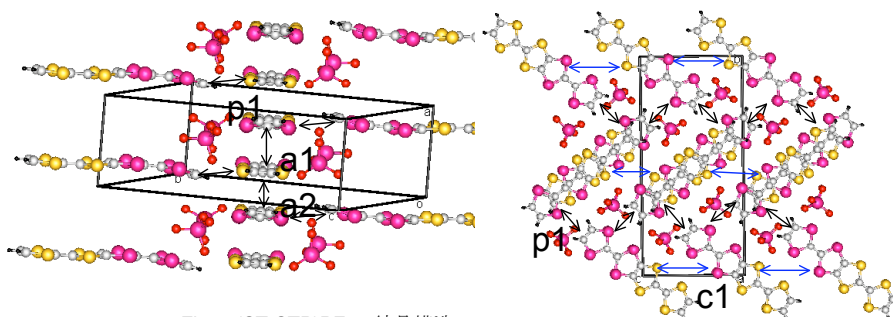


Fig 1. (ST-STP)PF₆の結晶構造

P2₁/ c, a = 6.9891(8) Å, b = 23.237(3) Å, c = 10.8494(11) Å, β = 97.2809(9)°, V = 1747.8(3) Å³, Z = 4, R = 0.059, Rw = 0.078。(**1**)ReO₄ の結晶構造を Fig 1 に示す。ドナー：アニオンが 1 : 1 の組成比であり、ドナー分子は a 軸方向に沿って積層していてβ型配列をとっている。拡張ヒュッケル法による重なり積分の計算を行ったところ、ドナー積層方向の重なりは a1 = 28.2 × 10⁻³, a2 = 33.1 × 10⁻³ であり、ドナー分子はわずかに二量化している。一方、カラム間の重なり積分は、c1 = 2.5 × 10⁻³, p1 = 0.084 × 10⁻³ であった。分子長軸方向のずれが大きいため c1 が小さいと考えられる。伝導度測定を行ったところ、σ_π = 7.7 × 10⁻³ S cm⁻¹, Ea = 0.14 eV で絶縁体であった。

TCNQ 及び I₃ を用いて **1**、**2** の CT 錯体を作製し、それらの加圧形成試料の伝導度を測定したところ、2.3-13 S cm⁻¹ の室温伝導度を示した(Table 2)。これらの錯体はいずれも活性化エネ

Table 2. Electrical properties

| Donor | Acceptor | σ _π / S·cm ⁻¹ | Ea / eV |
|----------|----------------|-------------------------------------|---------|
| 1 | TCNQ | 5.2 | 0.009 |
| 1 | I ₃ | 3.5 | 0.029 |
| 2 | TCNQ | 13 | 0.023 |
| 2 | I ₃ | 2.5 | 0.041 |

ルギーが低く(0.009-0.041 eV)、単結晶試料での金属的挙動が期待される。現在、これら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。

【参考文献】 [1] 石津、渡邊、棚橋、長谷川、宮本、御崎、芦沢、森、分子科学討論会 2007, 1P023