

4P016 チオピラン環を有する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)

石津謙一・芦沢 実・宮本久一・○御崎洋二

【序】当研究室では二分子のテトラチアフルバレン (TTF)が融合したテトラチアペンタレン(TTP)系ドナーの更なる次元性の増大を目的として、(チオ)ピラン環を導入した(T)PDT-TTP 系導体の研究を行ってきた。その中で、骨格中に Se 原子を導入した TM-TPDS-TTP と AsF_6^- とのラジカルカチオン塩は、テトラチアペンタレン部位とチオピラン環との side-to-edge 相互作用により Fig 1 のような風車型の三次元的なドナー配列を有する^[1]。しかし、side-to-edge 相互作用が弱いために擬一次元導体であった。そこで今回、我々は side-to-edge 相互作用の増大を目的とし、テトラチアペンタレン部位に Se 原子を導入した(T)PDS-STP 誘導体 **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。

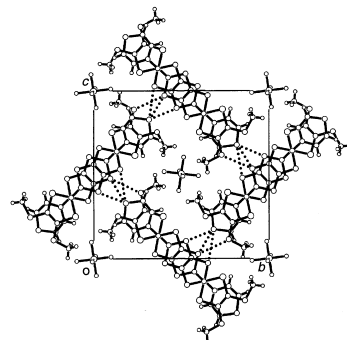
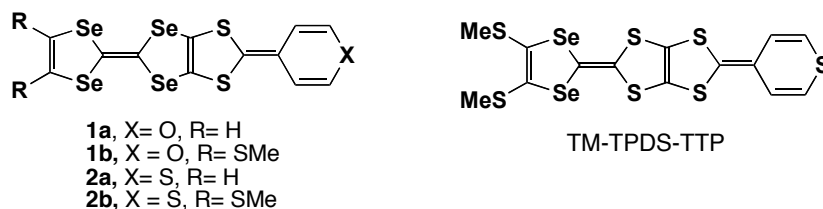


Fig 1. (TM-TPDS-TTP)₂AsF₆の結晶構造



【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-チオン(**4a**, **b**)を用いたクロスカップリング反応により行った。Scheme1 に合成ルートを示す。**4b** は THF-MeOH 中、 $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いて脱保護し、 ZnCl_2 、 $\text{TBA}\cdot\text{Br}$ を加えた後、1-1'チオカルボニルイミダゾールを加えることで 59%の収率で得られた。**5a**, **6a** は既知の **4a** とテトラヒドロ-4H-ピラン-4-オン、4-オキソチアンをそれぞれクロスカップリング反応させることにより、39%、36%の収率で得られた。**5b**, **6b** は **4b** とテトラヒドロ-4H-ピラン-4-オン、4-オキソチアンをそれぞれクロスカップリング反応させることにより、38%、44%の収率で得られた。目的化合物 **1a-b**, **2a-b** は対応する **5a-b**, **6a-b** を 2,3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)を用いて脱水素反応させることに

より、それぞれ 55%、50%、75%、76%の収率で得られた。

PhCl/ EtOH 中、電解法により **2b** と PF₆⁻ のラジカルカチオン塩が得られた。X 線構造解析からドナー：アニオンが 1：1 の組成比であり、結晶学的に独立した二分子のドナーが存在している。ドナーとアニオンがそれぞれ分離して積層し、

side-by-side 相互作用はアニオンと溶媒分子の存在のために阻害されている。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 $a_1(A/B, A'/B') = 24.4 \times 10^{-3}$ 、 $a_2(A/A') = 35.0 \times 10^{-3}$ 、 $a_3(B/B') = 18.5 \times 10^{-3}$ であった。3 種類の重なりが交互に積層しており、ドナー分子は四量化していると考えられる。また分子長軸方向の重なりは、 -1.1×10^{-3} 、 0.0057×10^{-3} とほとんど無視できるほど小さな値であった。この塩の伝導性については現在進行中である。

TCNQ 及び I₃ を用いて **1b**、**2b** 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、0.32-9.1 S cm⁻¹の室温伝導度を示した。これらの錯体の中には活性化エネルギー(0.017-0.03 eV)が低いものもあり、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。

【参考文献】

[1] Y. Misaki, T. Kaibuki, M. Taniguchi, K. Tanaka, T. Kawamoto, T. Mori, T. Nakamura, *Chem. Lett.*, 1274 (2000).

Scheme 1

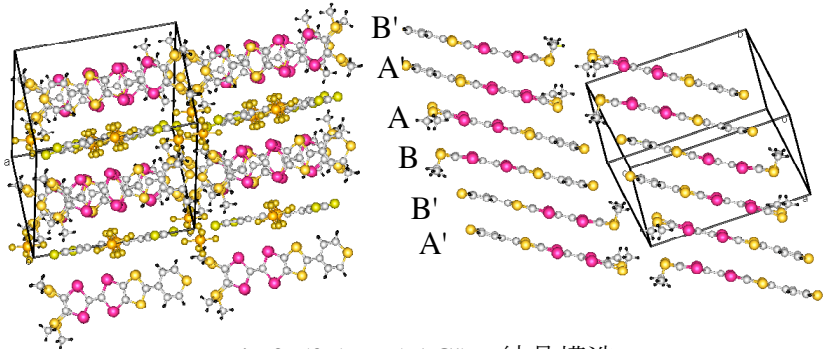
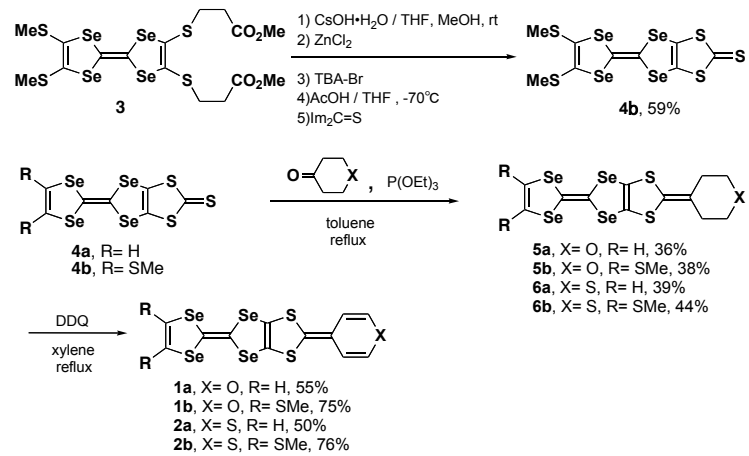


Fig 2. **(2b)PF₆(PhCl)**の結晶構造