

(*S,S*)-DM-MeDH-TTP 誘導体およびラセミ体を用いた  
分子性導体の開発

(茨大院理工) 藤本 正己・芳村 優貴・中西 雄眞・西川 浩之

Development of molecular chiral conductors based on  
(*S,S*)-DM-MeDH-TTP and its racemic derivative

(Ibaraki Univ) Masami Fujimoto, Yuuki Yoshimura, Yuma Nakanishi,  
Hiroyuki Nishikawa,

【序論】対称心がない結晶構造（キラル結晶）を持つ導電性物質は、キラリティに由来する特異な物性の発現が期待されることから注目を集めている。無機物質では重い電子系で、反転対称を持たない構造を持つ超伝導体が、一重項と三重項が混ざった基底状態を持つことが示唆されている。また有機物でも最近、TTF系ドナーに不斉中心を導入したキラルドナーからなるラジカル塩において、電気磁気キラル異方性が報告されている。一方、当研究室では分子性導体において超伝導を発現するためのドナー分子の設計指針として、TTFやTTPに比べ $\pi$ 電子系を縮小した分子の開発を行っている。TTP系ドナーの縮小 $\pi$ 電子系として、MeDH-TTPとそのラジカル塩の作製に成功しているが、この系からは現在までのところ超伝導は見つかっていない。超伝導性の探索のためにこの分子系へのさらなる化学修飾として、立体障害になりうる置換基の導入による分子間相互作用の抑制が考えられる。そのような分子として、MeDH-TTPの1,3-dithiolane環にメチル基を導入した(*S,S*)-DM-MeDH-TTPを合成し、そのラジカル塩の構造と物性について研究を行ってきた。この分子は、立体障害になる置換基の導入という分子設計を満足すると同時に、置換位置が不斉炭素になることからキラルドナーでもあり、対称心が欠如した構造に伴う特異な物性の発現が期待される。[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb, Ta)の構造と物性については既に報告している。キラルドナーからなる伝導体について系統的に研究を行うため、(*S,S*)-DM-MeDH-TTPのメチル基をシクロペンチリデンで置換した新しい誘導体の合成を試みたところ、目的物とは異なる化合物が優先的に生成することが明らかになった。また、キラリティの効果を明らかにするため、(*S,S*)-DM-MeDH-TTPのラセミ体の合成を試みた。

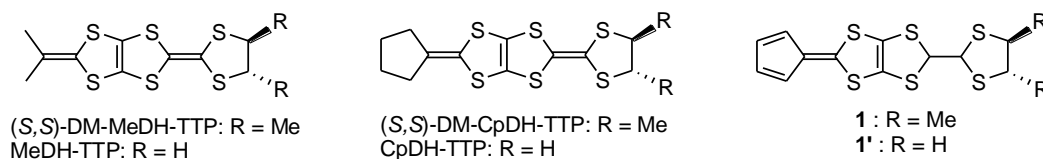
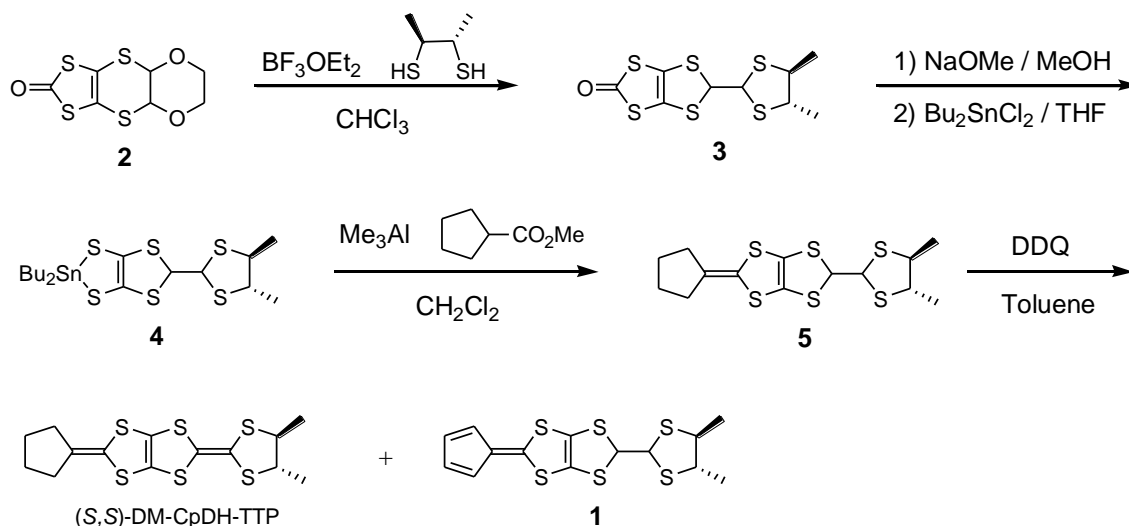


図 1. 縮小 $\pi$ 電子系ドナーとそのキラルドナーおよびジチアフルバレン誘導体

【実験】ラセミ体 (±)-DM-MeDH-TTP の合成は (*S,S*)-DM-MeDH-TTP と同様の合成法で行っているところである。(*S,S*)-DM-MeDH-TTP のシクロペンチリデン誘導体、(*S,S*)-DM-CpDH-TTP の合成も (*S,S*)-DM-MeDH-TTP と同様の合成経路で行った (Scheme 1)。ジオキサソラン環が縮環したケトン **2** から二段階でスズ化合物 **4** とし、**4** を Me<sub>3</sub>Al 存在下、シクロペンタンカルボン酸メチルと反応させ前駆体 **5** を得た。**5** を DDQ で酸化したところ、目的物質である (*S,S*)-DM-CpDH-TTP が得られたが (3%), 主生成物はシクロペンチリデン環が酸化された化合物 **1** であった (15%)。



Scheme 1. (*S,S*)-DM-CpDH-TTP および化合物 **1** の合成

【結果と考察】前駆体 **5** を DDQ で脱水素化する場合、メチル誘導体である (*S,S*)-DM-MeDH-TTP と異なり、反応する水素は 1,3-dithiol 環と 1,3-dithiolane 環の連結部にある水素と、シクロペンチリデン環内にある水素の 2 通りある。シクロペンチリデン環が脱水素した場合、芳香族安定性が得られるため、(*S,S*)-DM-CpDH-TTP よりもジチアフルバレン誘導体 **1** が優先的に得られたものと考えられる。DDQ による酸化反応の条件を最適化するため、不斉炭素がない母体物質 **1'** を合成し反応条件を検討した。前駆体に対して DDQ を 2 当量用いた場合、CpDH-TTP (5%) とジチアフルバレン誘導体 **1'** (7%) とともに得られたが、2 当量用いるとジチアフルバレン誘導体 **1'** (12%) のみ得られた。

ジチアフルバレン誘導体 (**1** および **1'**) は、5 員環と 7 員環からなる非対称フルバレンと等電子構造を有することから構造有機化学的にも興味を持たれる。ジチアフルバレン誘導体 **1'** の酸化還元電位をサイクリックボルタメトリーにより測定した。溶媒にクロロベンゼンを用いたところ、非常に可逆性の悪いボルタモグラムが得られた。SCE に対して +1.2 V に 1,3-dithiol 環の 2 電子酸化によると考えられる酸化波が観測された。また、還元側 (-1.1 V) にも酸化還元波が観測された。母骨格物質であるペンタフルバレンは強いアクセプターで非常に不安定な物質であることが知られている。ジチアフルバレン誘導体 **1'** で観測された還元側のピークも、シクロペンタジエン部位に由来するものと考えられる。