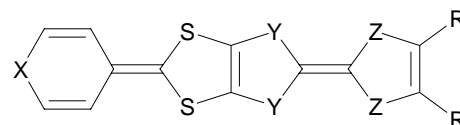


## セレン原子を導入した拡張型 TTP ドナーの合成とその性質

(京大院工<sup>1</sup>・愛媛大工<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) 大仁将揮<sup>1,3</sup>, 二川原賢啓<sup>1</sup>, 御崎洋二<sup>2,3</sup>, 田中一義<sup>1,3</sup>,

【序】我々は二分子の TTF が融合した TTP の更なる次元性の拡大を目的として、TTP の末端のジチオール環をピラン環に置換した PDT-TTP 系導体の研究を行っている。その中で、その骨格中にセレン原子を導入したいくつかのカチオンラジカル塩が、TTP とは異なる多次元的分子配列を有することを明らかにしている。例えば、TM-TPDS の  $\text{AsF}_6$  塩は、テトラチアペンタレン部位とチオピラン環間の side-to-edge の S-S 接触による風車型の三次元的なドナー配列を有し、一方、セレノメチル誘導体の SM-PDT の  $\text{PF}_6$  塩は、edge-to-edge の S-S 接触による二次元のドナー配列を有する。これらのことから、末端の置換基や TTP 骨格中のカルコゲン原子を換えることにより、ドナー配列に大きな違いをもたらすと考えられる。



TM-TPDS : X=S, Y=S, Z=Se, R=SMe  
 SM-PDT : X=O, Y=S, Z=S, R=SeMe  
 TM-PDS : X=O, Y=S, Z=Se, R=SMe  
 TM-TPDT-STP : X=S, Y=Se, Z=S, R=SMe

今回我々は、PDT-TTP 誘導体の更なる知見を得るために、TM-PDS の  $\text{GaCl}_4$  塩の構造と物性について調べた。また、TTP 骨格中にセレン原子を導入することによる分子間相互作用の増大を目的として、TM-TPDT-STP を合成し、その電気化学的性質を検討した。さらに、セレン原子を含んだ PDT-TTP 系導体について風車型、擬 $\beta''$ 型のどちらの分子配列をとる方がエネルギー的により安定であるか、理論計算を用いて調べた。

### 【結果と考察】

(TM-PDS) $\text{GaCl}_4(\text{PhCl})_{0.5}$  の X 線結晶構造解析に成功した(Figure 1)。予期した風車型の分子配列とは大きく異なるものだった。ドナーとアニオンの比は 1:1 であり、ドナーカラム間にはアニオンと溶媒が存在するため、ドナー分子間の side-by-side 相互作用は阻害されていた。また、ドナー分子長軸方向にはドナー分子がずれているために、相互作用は見られなかった。ドナー分子は head-to-tail 型で積層しており、カラム間には 2 種の重なり b1、b2 が存在し、面間距離はそれぞれ 3.44、3.43 であった。カラム内における重なり積分を計算したところ、 $b1=9.35 \times 10^{-3}$ 、 $b2=11.54 \times 10^{-3}$  であった。

また、この塩の伝導度を四端子法により測定した。その結果、 $0.046 \text{ S cm}^{-1}$  の伝導性を有し、半導体的な挙動を示した。活性化エネルギーは 0.087 eV となった。

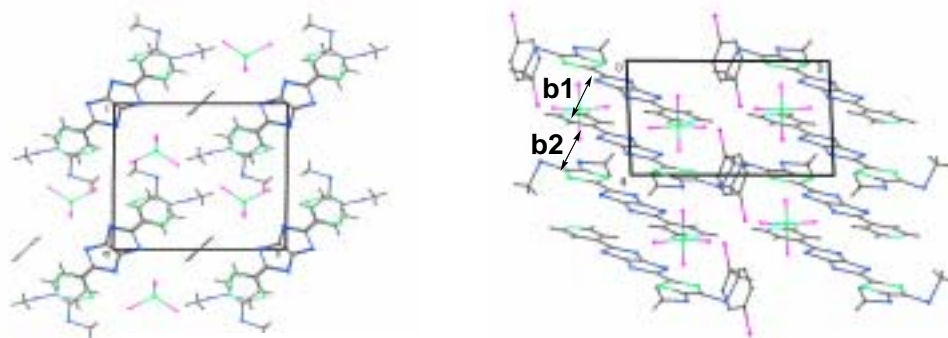
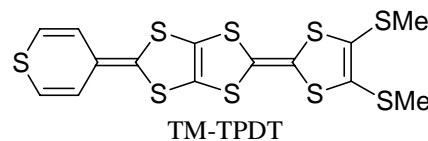


Figure 1 Crystal structure of (TM-PDS) $\text{GaCl}_4(\text{PhCl})_{0.5}$

次に TM-TPDT-STP の合成を下記の Scheme 1 に従って行い、そ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。結果を Table 1 に示す。比較分子として、TM-TPDT の結果も示した。

4 対の酸化還元波が観測され、 $E_1$  の値から、TM-TPDT-STP の方が TM-TPDT よりもドナー性が強いことが明らかとなった。



Scheme 1

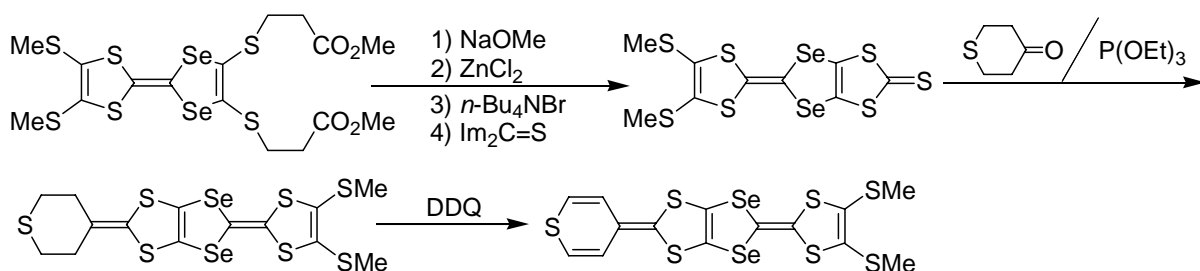
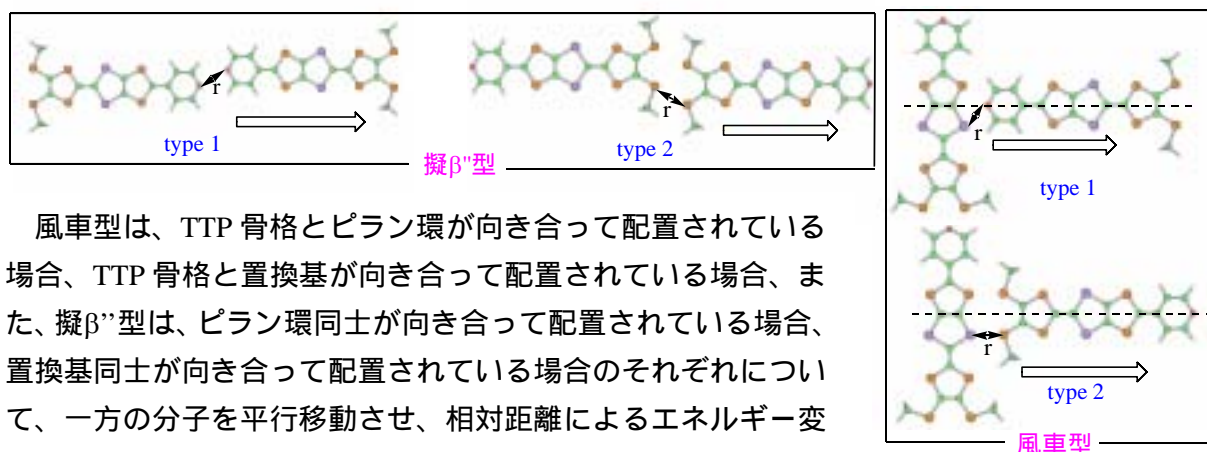
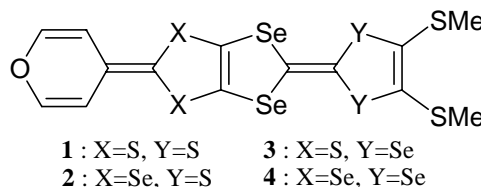


Table 1 Redox potentials in benzonitrile (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)

| donor       | $E_1$ | $E_2$ | $E_3$ | $E_4$ | $E(E_2 - E_1)$ |
|-------------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| TM-TPDT-STP | -0.01 | 0.24  | 0.60  | 0.69  | 0.25           |
| TM-TPDT     | 0.02  | 0.27  | 0.59  | 0.74  | 0.25           |

<sup>a</sup> Irreversible step. Anodic peak potentials.

また、骨格中にセレン原子を含んだ PDT-TTP 系導体 1-4 について、風車型、擬β''型のどちらの分子配列をとる方がエネルギー的により安定であるかを調べるために、Gaussian03 プログラムを用い、UB3LYP/6-31G\*\*法によってドナー分子の構造最適化を行い、相互作用を持つと思われるカラム間の二分子相対距離によるエネルギー変化を計算した。



風車型は、TTP 骨格とピラン環が向き合って配置されている場合、TTP 骨格と置換基が向き合って配置されている場合、また、擬β''型は、ピラン環同士が向き合って配置されている場合、置換基同士が向き合って配置されている場合のそれぞれについて、一方の分子を平行移動させ、相対距離によるエネルギー変化を調べた。その結果、TTP 骨格中にセレン原子を含む PDT-TTP 系導体では、風車型の方が擬β''型よりもエネルギー的により安定となることがわかった。