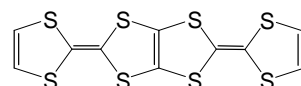


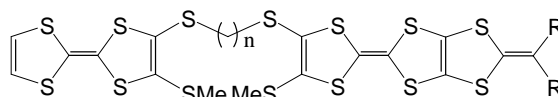
DT-TTF ダイマーの合成と性質

(愛媛大工¹・JST-CREST²)山田智彦¹・棚橋徹彦¹・宮本久一¹・御崎洋二^{1,2}

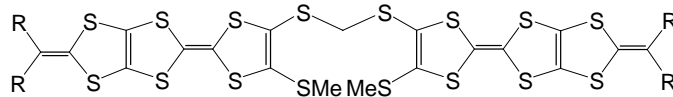
【序】 BDT-TTP のダイマーは、結晶構造を形成する際に平面構造のみならず様々な形をとるため、分子内相互作用による新しい電子構造を持つ物質の発見が期待される。当研究室では、これまでに TTF と BDT-TTP をアルキルジチオ鎖で架橋した非対称ダイマーの酸化還元挙動ならびに電子状態について検討を行ってきた^[1]。しかしながら TTP 骨格を含むダイマーは、溶解度が低く、ラジカルカチオン塩の作製が困難であった。そこで今回、溶解度の向上のために BDT-TTP より 骨格を縮小した DT-TTF 骨格を含む対称ならびに、非対称ダイマー(1-4)の合成を行い、それらの性質について検討したので報告する。



BDT-TTP



1(n=1), 2(n=2), 3(n=3)

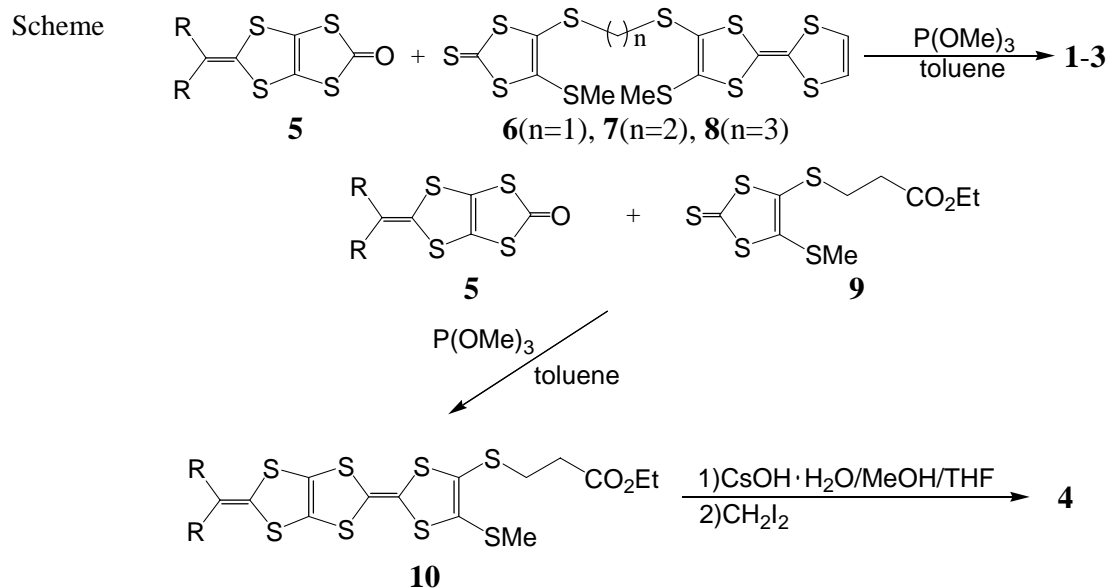


4

a, R=Me
b, RR=(CH₂)₄

【結果と考察】

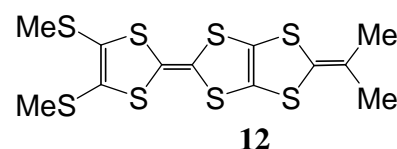
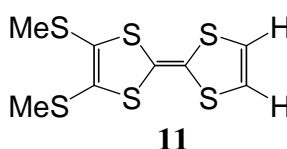
1-3 は下の Scheme のように 5 と 6-8 をトルエン中で P(OMe)₃ を用いてクロスカップリング反応させることにより 20-44% の収率で得られた。一方、4 は 5 とチオレート保護基の付いた 9 を同様にクロスカップリング反応させ、得られた DT-TTF(10) を THF、水酸化セシウム-水和物により脱保護した後、ジヨードメタンと反応させることにより 89-91% の収率で得られた。



次に合成した **1** 並びに **3**, **4** の電気化学的性質をベンゾニトリル中、サイクリックボルタムメトリーにより検討した結果を Table に示した。いずれも 4 対の酸化還元波を示し、各段階のピーク電流値ならびに対応するモノマー (**11**, **12**) の酸化還元電位との比較から **1** の第三段階目は二電子移動過程、残りは一電子移動過程に対応するものと考えられる。一方、**4** については最初の二段階が一電子移動過程で、残りは二電子移動過程に対応するものと考えられる。

Table. Redox Potentials of **1**, **3**, **4** in benzonitrile (V vs. Fc/Fc⁺)

Donor	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
1a	-0.01	0.06	0.44		1.03	—
1b	-0.01	0.06	0.44		1.04	—
3a	-0.01	0.08	0.37		0.98	—
4a	0.00	0.07	0.45		1.02	
4b	0.00	0.08	0.45		1.04	
11	-0.01	0.36	—	—	—	—
12	0.03	0.30	0.98	—	—	—



4 において最初の二電子

移動過程が二つの波に分かれたこと、並びにそれらの E_1 値が **12** よりも低電位シフトし、 E_2 値が高電位シフトしていることから、二つの DT-TTF ユニットが酸化状態において互いに相互作用し、一電子酸化状態においては陽電荷が二つの DT-TTF 間に非局在化することにより安定化されるが、二電子酸化状態は二つの陽電荷によるクーロン反発によりむしろ不安定化されていると考えられる。

これに対し、非対称ダイマーである **1a**, **1b**, **3a** の E_1 値は **11** と等しいことから一電子酸化により生成した陽電荷は主に TTF 側に分布していると考えられる。一方、二電子目の酸化は主に DT-TTF 側が寄与するが、この二つのドナーユニット間では二つの陽電荷がダイマー内に非局在化するためクーロン反発の影響により、 E_2 がプラス側にシフトするのではないかと考えられる。

他の誘導体の合成ならびに **1-4** を用いた分子性錯体の構造と物性についても検討していく予定である。

参考文献

[1] 村上、山中、笛野、御崎、田中、 第 3 4 回構造有機化学討論会要旨集 p252