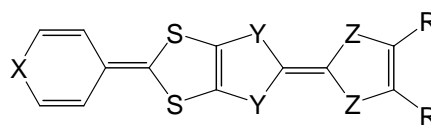


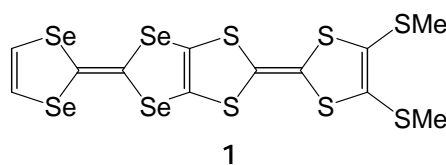
TTF と TSF から成る融合型ドナーの合成と性質

(愛媛大工¹・JST-CREST²)石津謙一¹ 棚橋徹彦¹・宮本久一^{1,2}・御崎洋二^{1,2}

【序】これまでに当研究室では、二分子の TTF が融合した TTP 系ドナーを合成し、その 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、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事を明らかにしている^[1]。更に伝導性錯体におけるバンド巾増大を目指し、ジセレンナジチアフルバレン (STF) と TTF が融合した TTP ドナーや、TTP の末端のジチオール環をピラン環に置換した PDT-TTP 系導体の合成を行ってきた^[2]。また、TTP 骨格中にセレン原子を導入することにより、ラジカルカチオン塩での分子間相互作用の増大し、高い伝導性や、様々な結晶構造が期待される。今回、TSF と TTF が融合したドナー 2-(1,3-diselenol-2-ylidene)-5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-diselena-4,6-dithiapentalene (DSDT-DSDTP) の誘導体 **1** の合成を行い、その電気化学的性質について検討したので報告する。



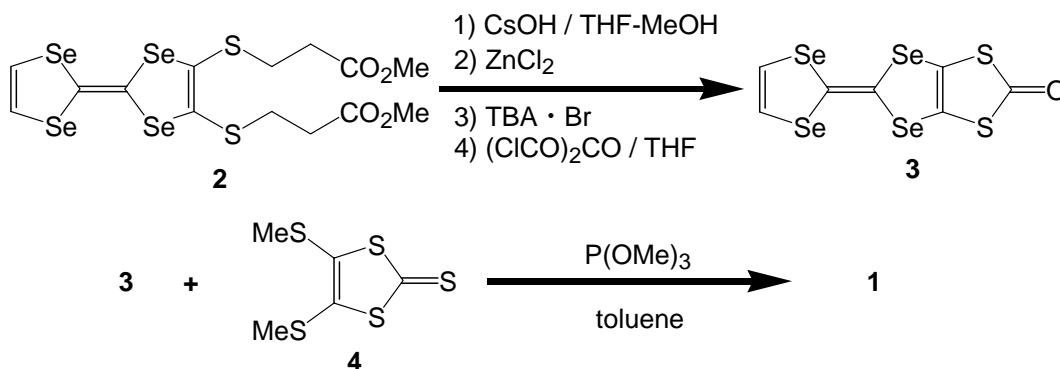
X=S, Y=S, Z=Se, R=SMe : TM-TPDS
 X=O, Y=S, Z=S, R=SeMe : SM-PDT
 X=S, Y=Se, Z=S, R=SMe : TM-TPDT-STP



【結果と考察】

1 は以下の Scheme に従って合成した。**2**^[3,4] に THF-MeOH 中 CsOH を加え脱保護し、ZnCl₂、TBA・Br を加えた後、THF 中トリホスゲンを加えることにより **3** を 46% の収率で得た。次に **3** と **4** 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、**1** が 63% の収率で得られた。

Scheme



次に合成した **1** 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ンメトリーにより検討した。CV の結果を Fig. 1 に示す。4 対の酸化還元波をが観測された。酸化電位を Table に示した。比較のために TTP 誘導体である BTM-TTP の結果も示した。第一酸化電位(E_1)は **1** と BTM-TTP 両者共同じ値(0.05V)を示したが、 E_2 値は、**1** の方が 0.05V 高電位側にシフトしている、この結果は、カチオンラジカル状態における陽電荷は主に TTF 側に分布するが、ジカチオン状態において陽電荷が TSF 側にかなり分布していることを示唆している。

他の誘導体の合成ならびに **1** を用いたラジカルカチオン塩の作成と物性についても当日報告する予定である。

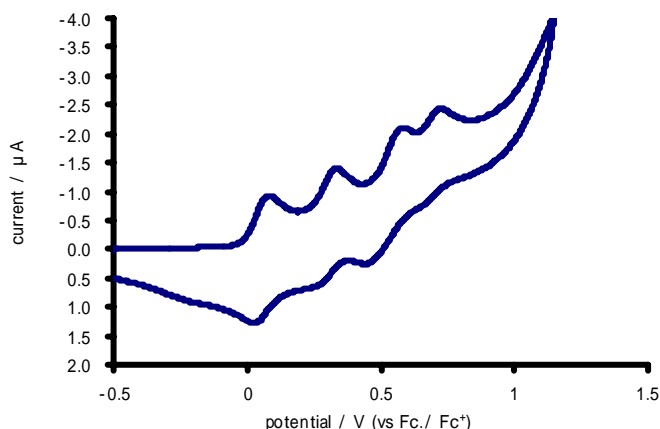
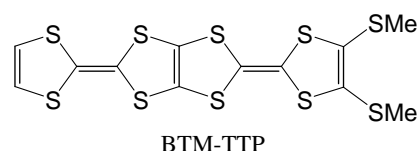


Fig. 1 Cyclic Voltammogram of **1**

Table. Redox potentials of **1** in benzonitrile (V vs. Fc / Fc⁺)

Donor	E_1	E_2	E_3	E_4
1	0.05	0.31	0.54	0.68
BTM-TTP	0.05	0.26	0.57	0.72



【謝辞】

TSF の合成法についてご教授頂いた瀧宮和男助教授(広島大院工)に厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem Lett.*, 1653 (1994).
- [2] Y. Misaki, T. Kaibuki, M. Taniguchi, K. Tanaka, T. Kawamoto, T. Mori, *Chem Lett.*, 1274 (2000); K. Takahashi, T. Nakayasiki, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem Lett.*, 162 (2001); M. Ashizawa, A. Akutsu, B. Noda, H. Nii, T. Kawamoto, T. Mori, T. Nakayasiki, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1449 (2004).
- [3] K. Takimiya, Y. Kataoka, N. Niihara, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.*, **68**, 5217 (2003).
- [4] K. Takimiya, H. J. Jeon, T. Otsubo, *Synthesis*, 2810 (2005).

a, R=Me
b, RR=(CH₂)₄