

## フッ素置換 TMTTF 誘導体の合成と物性

(長岡技科大)○後藤 脩哉・今久保 達郎

Synthesis and physical properties of fluorine-substituted TMTTF derivatives (*Nagaoka University of Technology*) ○Shuya Goto, Tatsuro Imakubo

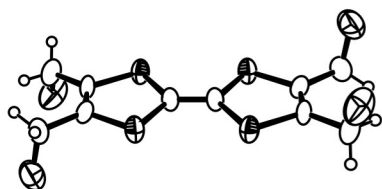
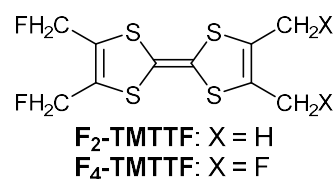
Fluorine has the largest electronegativity among all elements and is also the closest to hydrogen in atomic radius among all main group elements. For the sake of preservation of crystal structure and modification of electronic structure of known organic conductors, we have been working on selective fluorination of the hydrogen atom on the methyl group of tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF), which is one of the basic donor molecules in TTF-based organic conductors. In this presentation, we will report on the development of a synthetic route to the fluorine-substituted TMTTF derivatives, F<sub>2</sub>-TMTSF and F<sub>4</sub>-TMTSF, together with their crystal structure and electronic properties.

Synthesis of F<sub>2</sub>-TMTSF and F<sub>4</sub>-TMTSF has been accomplished by a P(OEt)<sub>3</sub> mediated cross-coupling reaction between 4,5-bis(fluoromethyl)-1,3-dithiole-2-thione and 4,5-dimethyl-1,3-dithiole-2-thione. Figure 1 shows molecular structure and crystal parameters of F<sub>4</sub>-TMTSF. The neutral F<sub>2</sub>-TMTTF has low crystallinity and crystallization conditions for the preparation of single crystals are currently under investigation. Electrochemical properties of these new donors will also be reported on the day of the conference.

**Keywords :** Tetrathiafulvalene; fluorine substitution; organic conductor

フッ素は、全元素中で電気陰性度が最大であると同時に典型元素の中で van der Waals 半径が水素に最も近い元素である。我々は、既知の有機伝導体の結晶構造を維持したまま電子構造を変化させる目的で、TTF 系有機伝導体における基本的なドナー分子の一つである tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF) のメチル基の水素を選択的にフッ素置換した誘導体の研究を進めている。本発表では、TMTTF のフッ素置換誘導体である F<sub>2</sub>-TMTTF および F<sub>4</sub>-TMTTF の合成法の開発と、中性分子の結晶構造および電子物性について報告する。

F<sub>2</sub>-TMTTF および F<sub>4</sub>-TMTTF の合成は、4,5-bis(fluoromethyl)-1,3-dithiole-2-thione と 4,5-dimethyl-1,3-dithiole-2-thione を P(OEt)<sub>3</sub> を用いてクロスカップリングさせることにより行なった。Figure 1 に、F<sub>4</sub>-TMTTF の分子構造と結晶構造パラメータを示す。中性の F<sub>2</sub>-TMTTF については結晶性が低いことから、単結晶育成の条件を検討中である。当日は、これらの新規ドナー分子の電気化学測定の結果についても併せて報告する。



Crystal data for F<sub>4</sub>-TMTTF: *Monoclinic*,  $P2_1/n$ ,  
 $a = 4.119(2)$ ,  $b = 22.370(11)$ ,  $c = 6.849(3)$  Å,  
 $\beta = 95.063(8)$  deg.,  $V = 628.7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  
 $R = 0.0786$ ,  $wR = 0.1809$ ,  $GOF = 1.010$  for  $I > 2\sigma(I)$ ,  
 $R = 0.1341$ ,  $wR = 0.2132$ ,  $GOF = 1.017$  for all data.

**Figure 1.** Molecular structure and crystal parameters for F<sub>4</sub>-TMTTF.