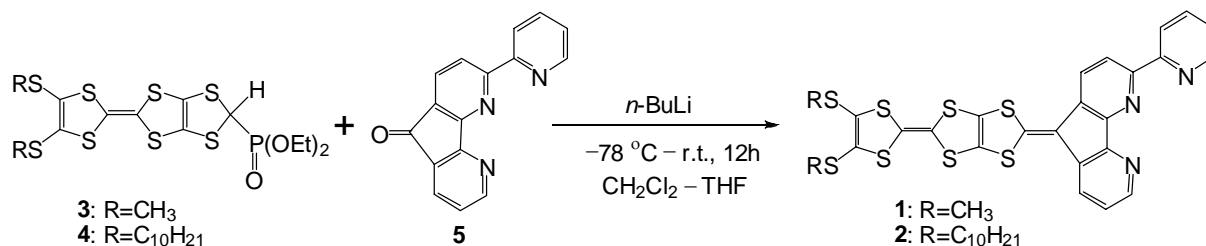


(京大化研) 加藤恵一、佐藤直樹

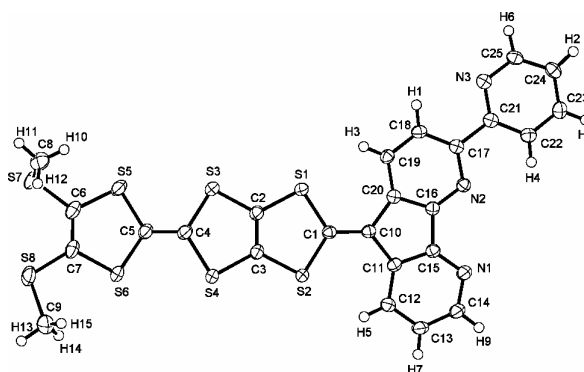
【序】我々は、光により π -d 相互作用を制御しうる新規電子系錯体の創出を目指して、*N,N,N*-三座配位子と 1,3-ジチオール誘導体とを組み合わせた金属配位能をもつドナー性配位子分子を設計・合成し、その特性を調べている [1]。今回、この二つの成分をつなぐスペーサーとして非局在 π 電子系のテトラチアペンタレン (TTP) を用いた分子 **1**, **2** を設計・合成した。これらの分子の構造やドナー性に注目した電子構造を詳細に調べ、安定なカチオンラジカル塩を単離すると共に、アクセプター分子との電荷移動錯体を調製してその性質を調べたので報告する。

【結果と考察】1,3-ジチオールチオン誘導体とホスホン酸エステルケトン誘導体から、亜リン酸トリエチルを用いたクロスカップリング反応でホスホン酸エステル TTP 誘導体 (**3-4**) を合成した。そして、*N,N,N*-三座配位子ケトン体 (**5**) と **3-4** との Wittig-Horner 反応から目的化合物の TTP 拡張型三座配位子 (**1-2**) を合成した (収量約 60%) (図 1)。

図 1. TTP 拡張型三座配位子 (**1**, **2**) の合成スキーム

1 は単結晶 X 線構造解析の結果、チオメチル基を除きほぼ平面的であり、分子間には水素結合 (N \cdots H: 0.275 nm) や硫黄間接触 (S \cdots S: 0.345 nm) が認められた (図 2)。これらの分子間相互作用により層状構造が形成され、四つの分子カラムがクロロホルムを結晶溶媒として取り込んでいる。一方、チオデシル置換体 (**2**) は、¹H-NMR の濃度変化測定で *N,N,N*-三座配位子部位のみに観測された高磁場シフトから、溶液中での π - π 相互作用、水素結合、硫黄間接触が考えられる。キャスト膜についても、電子スペクトルが希薄溶液に比べて形状や立ち上がりの位置が異なることから、分子会合が示唆される。

分子構造と電子構造に関する知見をさらに得るため、分子 **1** と **2** の cyclic voltammetry (CV) 測定を行ったところ、二つの可逆な酸化還元波が得られた。これらは、一電子酸化に伴いカチオンラジカル ($R^{\cdot+}$) が生成し、さらにもう一電子酸化されてジカチオン (R^{2+}) を生成するためと考えられる。分子骨格からはトリカチオン (R^{3+}) の生成が予想できるが、ピリジン環の電子吸引性からこの酸化は測定範囲よりも高電位側で起こりうるため、恐ら

図 2. TTP 拡張型三座配位子 (**1**) の結晶構造

くそれが原因で観測できなかったものと考えられる。

一方、ドナー分子 **1** と **2** に対して酸化力の弱い NOBF_4 の 1.0 当量を用い、化学的酸化によるカチオンラジカル (R^+) の生成を電子スペクトルで追跡した。時間経過と共に $\lambda = 750\text{--}1400\text{ nm}$ に幅の広い吸収 ($\lambda_{\text{max}} \sim 1000\text{ nm}$) が現れ、その強度は 60 min で最大を示したのち減少に転じた (図 3)。この吸収帯は、カチオンラジカル部位と中性の 1,3-ジチオール環部位との間の分子内電荷移動によるものと考えられる。**1** のベンゾニトリル溶液に 0.5 当量の $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ と 2.0 当量の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を加え、室温で 24 時間反応させたところ、カチオンラジカル塩 ($\text{1}^+ \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) が暗緑色の固体として得られた (図 4)。その電子スペクトルが $\lambda = 700\text{--}1400\text{ nm}$ に幅の広い吸収 ($\lambda_{\text{max}} = 1013\text{ nm}$) を示したことから、**1** のカチオンラジカルが安定に単離できたと考えられる (図 3)。

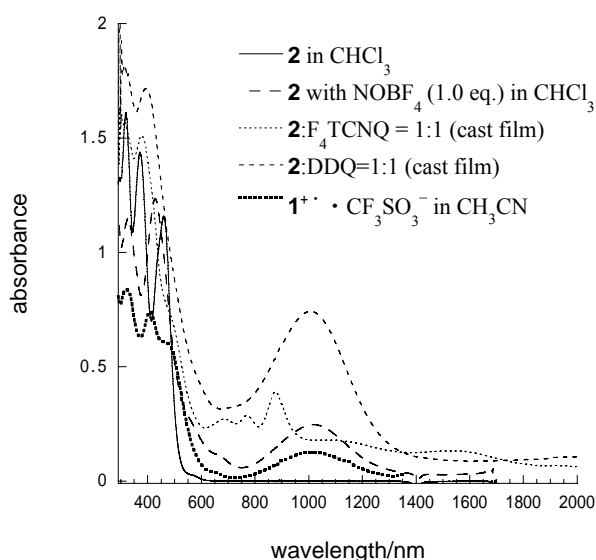


図 3. 各種カチオンラジカルの電子スペクトル

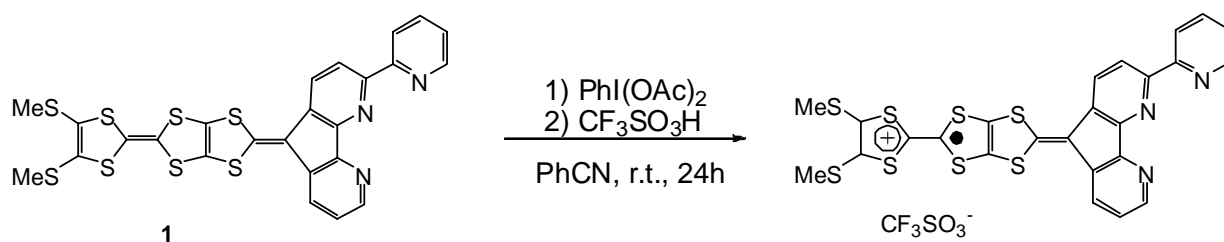


図 4. ドナー分子 (**1**) のカチオンラジカル塩の合成スキーム

ドナー分子 **1**、**2** とアクセプター分子 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 、 DDQ の第一酸化還元電位の差から、これらの錯体は完全電荷移動錯体になることが予想される。そこで、これらの 1 : 1 錯体をキャスト膜として調製し、電子スペクトルを測定したところ、 DDQ 錯体で $\lambda_{\text{max}} = 1008\text{ nm}$ に電荷移動吸収帯を確認した。また、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 錯体では、770 と 877 nm に $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ のアニオンラジカルに帰属される吸収と、1560 nm には分子間の電荷移動と考えられる吸収帯が観測された (図 3)。**2** ($\text{F}_4\text{-TCNQ}$) 錯体の IR スペクトル (Nujol 法) は、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動が 2196 ($b_{1u} \nu_{18}$), 2180 ($b_{2u} \nu_{32}$) cm^{-1} に観測された。中性の $\text{F}_4\text{-TCNQ}^0$ の伸縮振動 (2225 ($b_{1u} \nu_{18}$), 2214 ($b_{2u} \nu_{32}$) cm^{-1}) を基準として見積もると、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ は完全電荷移動状態であることが示唆される。また、**2** (DDQ) 錯体の場合も、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動 (DDQ ; 2252 cm^{-1}) が 2214 cm^{-1} にシフトしており、かつ 1673 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動が消えて 1193 cm^{-1} に $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動が現れていることから、 DDQ がアニオンラジカルになっていると考えられる。以上の結果、分子 **1**、**2** はドナー分子として閉殻無機塩やアクセプター分子と電荷移動錯体を形成し、分子内および分子間で電荷移動相互作用がはたらくことがわかった。

Reference

[1] K. Katoh, T. Sasamori, N. Tokitoh, N. Sato, *Chem. Lett.*, in press.