

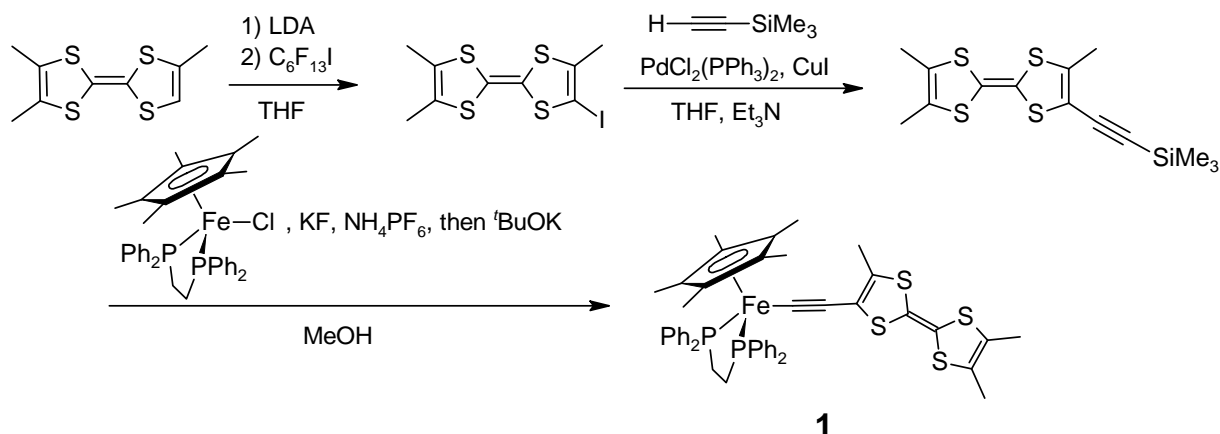
2C11

レドックス活性有機鉄部位を有する TTF 誘導体の合成と性質

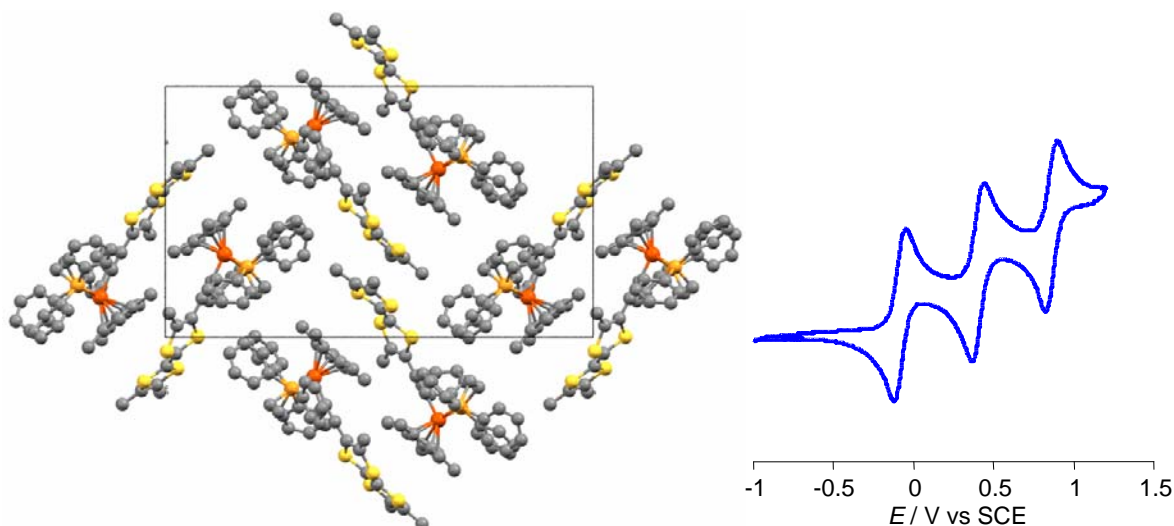
(富山大院理工・Rennes 第一大) ○宮崎 章, 尾久祥之,
Frédéric Justaud, Claude Lapinte, Lahcene Ouahab

分子磁性伝導体の開発を目指して伝導 π 電子系と局在 d 電子系を配位結合により結んだ系が種々報告されているが、金属に伝導部位が直接共有結合した有機金属化合物を用いることによりさらに強い相互作用が期待される。実際 $S=1/2$ スピンを持つ有機鉄ユニット $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^2\text{-dppe})\text{-C}\equiv\text{C-}$ で 1,3 位を置換したベンゼン誘導体では、 10\AA 以上離れた d 電子スピン間に強い交換相互作用 ($2J=+94\text{ K}$) が働いている¹⁾。この点に着目し前回我々は $\text{EDTTTF-C}\equiv\text{C-FeCp}^*(\text{dppe})$ において有機鉄部位の不对電子スピンの π 電子系まで非局在化していることを明らかにした。²⁾ しかしこの錯体は酸化時に TTF 骨格において後続化学反応が生じるため、詳細な物性評価が困難である。そこで今回は新たに $\text{Me}_3\text{TTF-C}\equiv\text{C-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}^*$ (**1**) を設計・合成し、そのレドックス挙動を検討した。

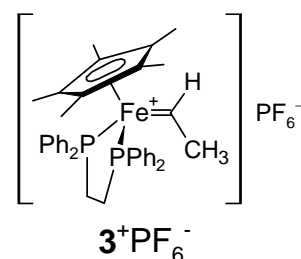
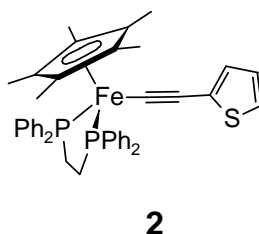
目的化合物 **1** は Me_3TTF および $\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{Cl}$ を出発原料として以下の経路に従って合成し、 $^1\text{H} \cdot ^{13}\text{C} \cdot ^{31}\text{P}$ -NMR、MS、元素分析により同定を行った。



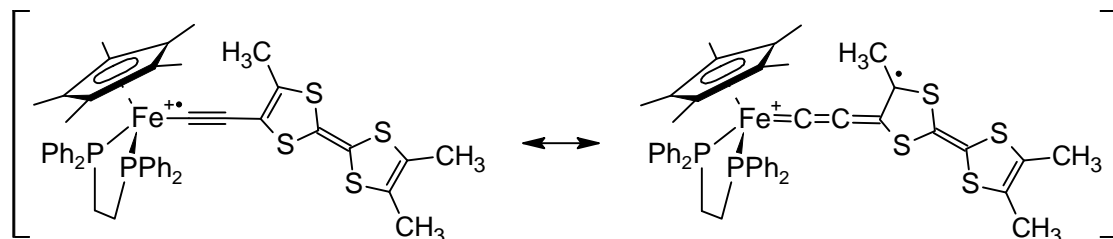
X 線結晶構造解析により得られた中性分子 **1** における原子間結合距離は、通常の中性 TTF 骨格および $\text{FeCp}^*(\text{dppe})$ 部位に典型的な値をとった。隣接分子の TTF 骨格間に近接する $\text{S}\dots\text{S}$ 接触 ($3.734, 3.774\text{ \AA}$) が認められることから、ラジカル塩においても有機鉄部位の嵩高い保護基(dppe)が TTF 部位間の分子間接触に与える立体的影響は少ないと期待される。**1** の CV には 3 つの可逆波 ($E_0' = -0.110, 0.385, 0.840\text{ V/SCE}$) が観測された。第一酸化電位は $\text{FeCp}^*(\text{dppe})$ 部位、第二・第三酸化電位は Me_3TTF 骨格の酸化に相当している。また CV には $\text{EDTTTF-C}\equiv\text{C-FeCp}^*(\text{dppe})$ のような操引速度依存性はないことから、この分子は安定なレドックス挙動を示すことがわかる。



化合物 **1** を THF 中 -60°C において $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{PF}_6$ により酸化することで、ラジカル塩 $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ を濃紫色粉末として単離した。IR 測定による $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動 (1917 cm^{-1}) は、**1** の対応する振動 (2022 cm^{-1}) より低波数シフト



しており、このシフト幅は対照物質 $\mathbf{2}^+\text{PF}_6^-$ (1977 cm^{-1}) と **2** (2044 cm^{-1}) の差と比較して著しく大きい。また 80 K における Mössbauer スペクトルの同位体シフト (IS)・四重極分裂 (QS) の値は、中性分子では **1** (IS = 0.240 , QS = 1.979 mm s^{-1}) と **2** (0.259 , 1.969 mm s^{-1}) はほぼ同程度であったが、カチオンラジカル状態では $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ (0.153 , 1.114 mm s^{-1}) は $\mathbf{2}^+\text{PF}_6^-$ (0.227 , 0.974 mm s^{-1}) よりもむしろビニリデン錯体 $\mathbf{3}^+\text{PF}_6^-$ (0.148 , 1.095 mm s^{-1}) に近い値を示した。これらの結果は $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ は下図に示すようなエチニル型とクムレン型の共鳴状態をとっていることを示唆している。特にクムレン型では鉄部位の酸化によって生じた不対電子が TTF 骨格にまで非局在化していることから、この分子が強い長距離 π - d 相互作用の発現に有利であることを示している。講演では $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ の UV-vis-NIR および ESR 測定の結果についても議論する。



- 1) T. Weyland et al., *Organometallics*, 17, 5569 (1998).
- 2) 宮崎ら, 日本化学会第 88 春季年会 (2008)