

陰イオン部位を持つドナー [EDO-TTF-(CH₃)PO₃H]⁻ の合成(京大低物セ¹, 京大院・理²) ○上中 敬太^{1,2}, 石川 学¹, 中野 義明¹, 矢持 秀起¹Synthesis of a donor with an anion moiety, [EDO-TTF-(CH₃)PO₃H]⁻(LTM, Kyoto Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Kyoto Univ.²)○Keita Uenaka^{1,2}, Manabu Ishikawa¹, Yoshiaki Nakano¹, Hideki Yamochi¹

本研究は、電荷移動錯体中に複数種のドナー分子を共存させることにより、電子状態の自由度を増大させ、外部の刺激によって異種ドナー分子間での電荷の再分配が起きる等の新規な機構に基づく電子相転移を発現させることを目指している。一般に、複数種のドナー分子を含む錯体は結晶構造に乱れを含むが [1]、本研究では乱れを避け、周期構造に基づく新規な物性を発現させるため、Figure 1 に示したように、錯体中の対イオンの位置に第 2 のドナー分子が規則的に取り込まれることを期待し、陰イオン部位を持つドナー分子の合成を計画した。

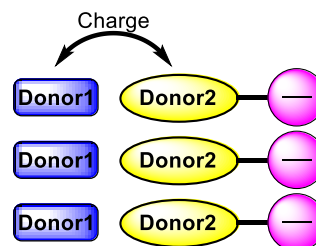
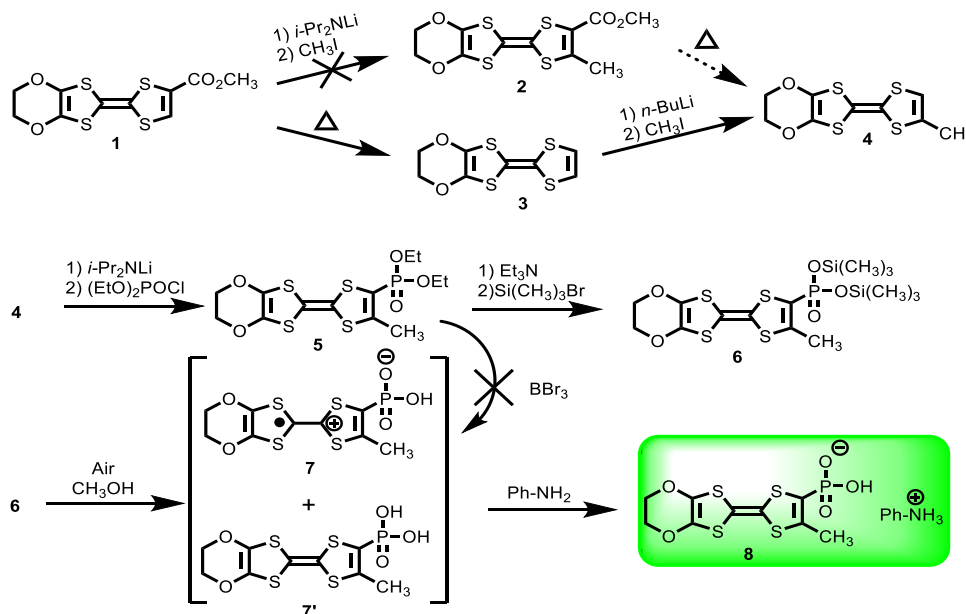


Figure 1. 標的とする錯体の結晶構造と、電荷の再分配の例。

陰イオン部位の候補として、pKa の小さな Brønsted 酸残基に着目した。Brønsted 酸残基はその種類によっては、電解条件下脱離することが報告されている [2]。そこで、本研究では外場への敏感な応答を示す EDO-TTF (3) 骨格に、電解条件に耐えることが報告されているホスホン酸残基と TTF 部分の化学的安定性を保つためのメチル基を導入した、[PhNH₃]⁺[EDO-TTF-(CH₃)PO₃H]⁻ (8) を検討することとした [3, 4]。

本発表では、Scheme 1 に示した 1 を出発原料とした 8 の合成を報告する。この経路での反応生成物の内、6 に対して脱トリメチルシリル反応を行った生成物の元素分析の結果を Table 1 にまとめた。Figure 2a にこの生成物と 8 の IR スペクトルを示した。



Scheme 1. 目的化合物 8 の合成経路。

8 のスペクトルは DFT 計算からの予想とよく一致していたが、6 からの反応生成物は 7 に対する計算結果とは大きく異なったスペクトルを与えた。6 からの反応生成物のスペクトルの内、C=C 伸縮振動の領域に着目すると各実測ピークの位置は TTF 骨格が +1 価と 0 価の場合の間に位置していた。さらに、4000 cm^{-1} に幅広の吸収帯が観測されたことから、この生成物中では TTF 部位が部分酸化状態になっていると予測された (Figure 2b)。

Table 1. 6 からの脱トリメチルシリル反応の生成物の元素分析値 (%)。

| | C | H | S | P |
|--------|-------|------|-------|------|
| Calc. | 30.42 | 2.27 | 36.10 | 8.72 |
| Obs. 1 | 30.43 | 2.47 | 35.81 | 8.39 |
| Obs. 2 | 30.40 | 2.55 | 35.80 | 8.39 |

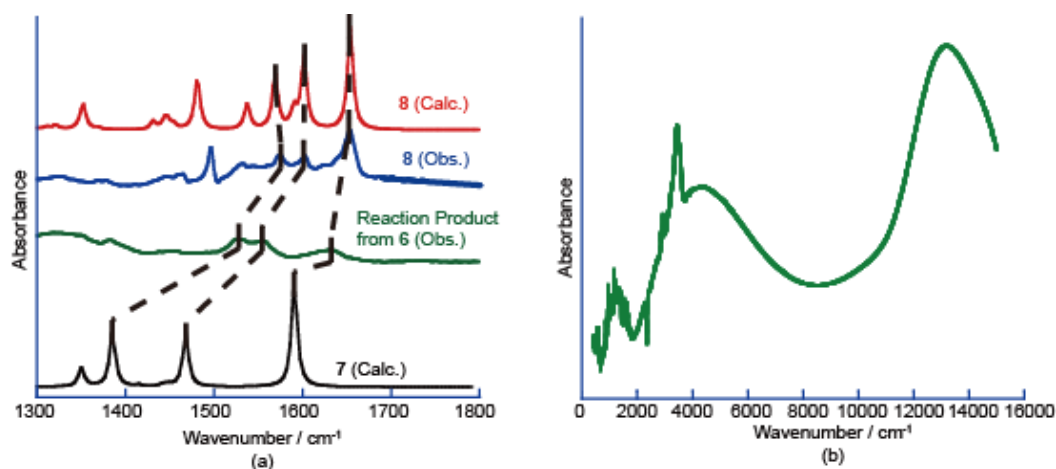
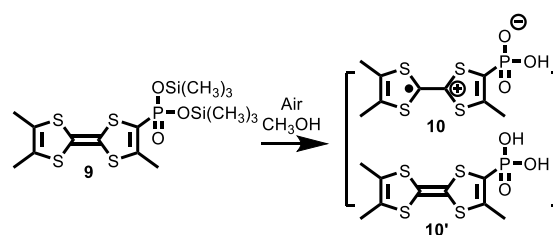


Figure 2. (a) 6 からの反応生成物と 8 の IR スペクトル、及び、(b) 6 からの反応生成物の IR-NIR スペクトル (実測は KBr 法、計算は B3LYP/6-31G(d,p) による)。

この部分酸化状態は、9 についての報告において、9 に対する同様の脱保護基反応で 10 と 10' の混合物が得られたと推定されていることから、今回の 6 からの反応でも双性イオン 7 と中性種 7'



Scheme 2. 化合物 9 の脱保護反応。

の混合物が得られ、部分酸化状態が実現されたと考えられる (Scheme 2) [3]。この 7 と 7' を含む混合物と推定される黒色粉末とアニリンの反応

生成物を、 $^1\text{H-NMR}$ の結果から 8 であると推定した ($^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ from TMS 2.23 (d, $J=2.4$ Hz 3H), 4.30 (s, 4H), 6.49-6.57 (m, 3H), 7.00-7.02 (m, 2H) アミノ基とホスホン酸基由来の H は、[3] に示された類似化合物と同様に確認できなかった)。当日は、8 以外のアンモニウム塩の合成についても報告する。

【参考文献】

- [1] C. S. Jacobsen *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **18**, 905-921 (1978). [2] M. Fourmigue *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5379-5418 (2004). [3] A. Dolbecq *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1275-1282 (1996). [4] M. Chollet *et al.*, *Science*, **307**, 86-89 (2005)