

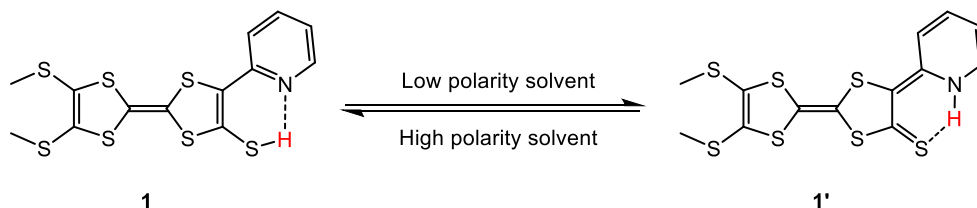
ピリジン環とチオール部位を有する TTF 誘導体における
分子内水素移動に伴う互変異性化

(阪府大院・理) ○奥野凌太, 藤原秀紀

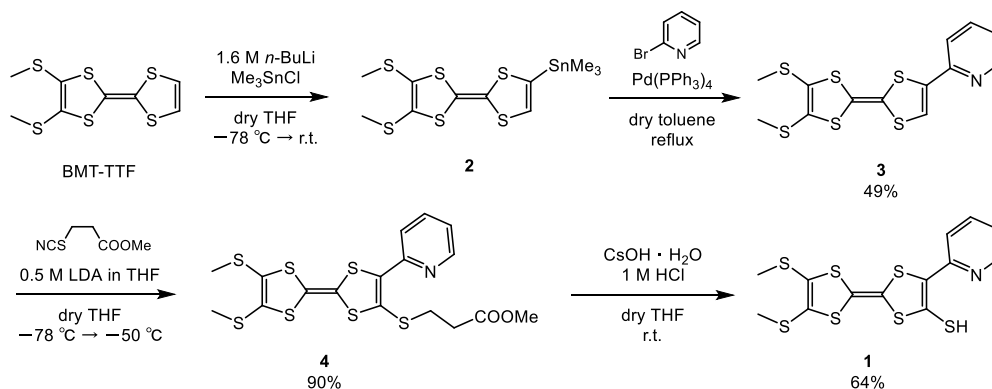
Reversible tautomerism through the hydrogen transfer in the TTF
derivatives with a pyridine ring and a thiole group

(Osaka Prefecture Univ. , Graduate School of Science) ○Ryota Okuno, Hideki Fujiwara

【序】我々は新しい外場応答型分子性導体の開拓の中で、ピリジン環を有する TTF 誘導体の各種チオレート錯体を開発し、その構造と物性を明らかにしてきた。その中で、その配位子であるチオール体 **1** が、溶媒によってその構造と物性が互変異性することを見出した。本発表では、UV-Vis 吸収スペクトルと X 線構造解析、NMR スペクトル、DFT 計算の結果から、ピリジン環とチオールの間の分子内水素移動によって、各種物性が変化していることを明らかにしたので報告する。



【結果と考察】分子 **1** の合成を下の Scheme にしたがって行った。まず、分子 **3** は BMT-TTF のトリメチルスズ誘導体 **2** を 2-ブロモピリジンと Stille カップリングさせることにより収率 49%で得られた。次に、分子 **4** は分子 **3** を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で LDA と反応させてから 3-チオシアネートプロピオン酸メチルを加えることにより収率 90%で得られた。そして、分子 **1** は分子 **4** を THF に溶解させ、水酸化セシウムを加えてから HCl で処理することにより収率 64%で得られた。



分子 **1** を各種溶媒に溶解させた溶液の UV-Vis 吸収スペクトルの測定結果 (図 1) から、用いる溶媒の極性によって吸収スペクトルに大きな変化がみられることが明らかになった。DMSO のような極性の高い溶媒では 420 nm 付近に吸収極大が観測されていたが、 C_6H_6 のような極性の低い溶媒では 420 nm の吸収が消失し、代わりに 550 nm 付近に新たな吸収極大が現れた。これらの溶媒依存性において 480 nm 付近に等吸収点が観測されたので、2 種の化学種間に平衡が存在することが示唆される。

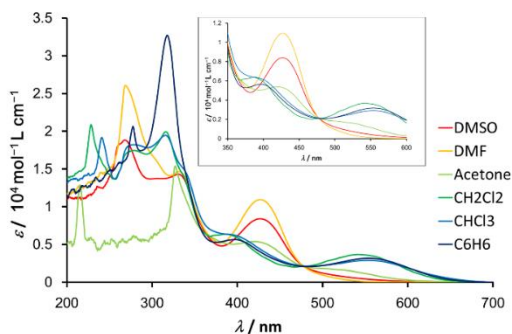


図 1 各種溶媒中における分子 **1** の UV-Vis 吸収スペクトル

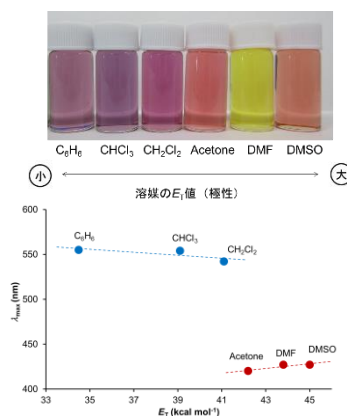


図 2 吸収極大 λ_{max} の ϵ_T 値依存性

また、吸収極大波長の溶媒極性を示す ϵ_T 値依存性を図 2 に示した。 C_6H_6 と CH_2Cl_2 の間の変化と Acetone と DMSO の間の変化は大きく異なることから、 CH_2Cl_2 と Acetone の間で分子構造が変化していると考えられる。溶媒中における構造変化を特定するために C_6D_6 , $(CD_3)_2CO$ を用いて NMR スペクトルの測定を行った。 C_6D_6 中ではピリジン環のプロトンが高磁場側で観測され、芳香族性が崩れていることからチオン部位を持つ構造 **1'** を示唆し、 $(CD_3)_2CO$ 中では芳香族性が復活しているため、チオール部位を持つ構造 **1** となっていると考えられる。

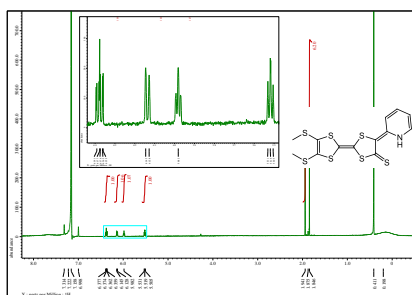


図 3 C_6D_6 中の分子 **1** の NMR スペクトル

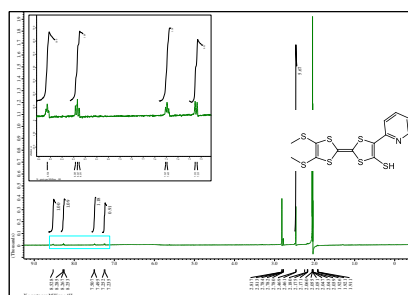


図 4 $(CD_3)_2CO$ 中の分子 **1** の NMR スペクトル

低極性溶媒である CS_2 / Heptane からの再結晶により得られた黒色結晶を用いて X 線構造解析を行った。水素の存在が窒素原子近くに見られ、N-H 結合を有していることが明らかになった。また、図 5 のような結合長を示しており、 C_5-C_6 距離が 1.364 Å と長く、 C_5-S_5 が 1.718 Å と短くなっていることから、極性の低い溶媒中ではチオン部位を持つ **1'** のような構造をとっていることが確認できた。

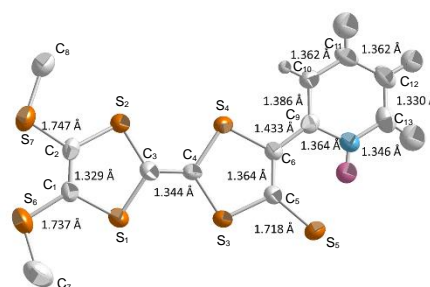


図 5 **1'** の分子構造