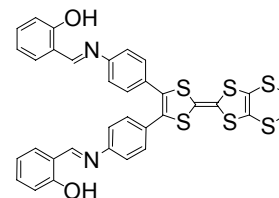


シッフ塩基配位部位を有する TTF 誘導体の合成と性質

(筑波大院数物) ○成田和代, 西川浩之, 大塩寛紀

【序】

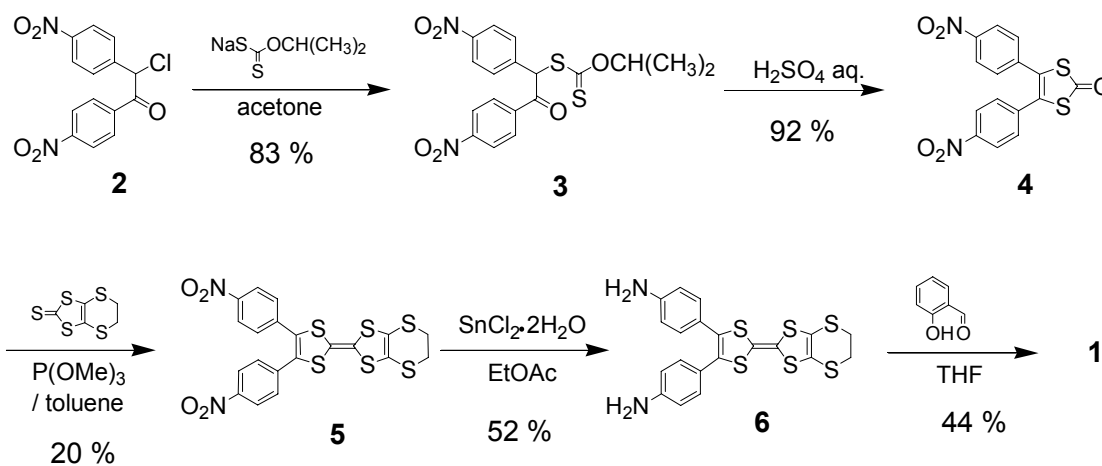
伝導性と磁性が相互作用したd- π 系の研究はBEDT-TTF (= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) やBETS (= bis(ethylenedithio) tetraselenafulvalene)などのTTF誘導体と常磁性の金属イオンを含むアニオンからなるラジカル塩を中心に行われており、強磁性金属、反強磁性超伝導、磁場誘起超伝導体など興味深い物性が見出されている。また近年、金属イオン上の局在スピンの相互作用する新しい分子系として、屈曲したドナー分子 EDT-TTFVO (ethylenedioxytetrathiafulvaleno- quinone-1,3-dithiolemethide)が合成され、そのFeCl₄塩でd- π 相互作用が見出されている[1]。しかしながら、これらの系における伝導電子と局在スピンの相互作用は、対アニオン上の局在スピンと伝導電子が空間的に離れているため比較的弱い。



1

本研究では、常磁性金属上の局在スピンと有機ドナー上の伝導電子間のより強い相互作用の発現を目指して、常磁性金属イオンに直接配位することができる配位部位をもつ新規TTFドナーの合成を目的とした。金属イオンへの配位部位としてシッフ塩基に着目した。シッフ塩基配位子は二座キレート配位構造により、金属イオンと安定な錯体を生成することが知られている。さらに、シッフ塩基配位子は、複数の金属イオンが集積化したクラスター錯体の合成に適した配位子であり、単分子磁石をはじめとする興味深い磁氣的性質を示す物質の合成に用いられている。従ってシッフ塩基配位子を有するTTFドナーを用いることで、伝導性と磁性の配位結合を介した強い相互作用が期待される。本研究では、シッフ塩基配位部位をもつ新規TTF誘導体 (sal-TTF, **1**) の合成を行いその性質について検討した。

Scheme 1



【合成】

新規 TTF 誘導体 **1** の合成はスキーム 1 に従って行った。化合物 **2** を出発原料としてキサントゲン酸ナトリウムとの反応により化合物 **3** とし、化合物 **3** を硫酸で環化させることによって、ケトン体 **4** を良好な収率で得た。ケトン体 **4** を 4,5-エチレンジチオ-1,3-ジチオール-2-チオンと亜リン酸トリメチルを用いてクロスカップリング反応を行うことによって、ニトロ基を有する TTF 誘導体 **5** を 20 %の収率で得た。TTF 誘導体 **5** のニトロ基を塩化スズにより還元することでアミン化合物 **6** を 52 %の収率で得た。さらにアミン化合物 **6** をサリチルアルデヒドと脱水縮合を行うことによりシッフ塩基配位部位を持つ新規 TTF 誘導体 sal-TTF を赤色固体として得た。収率は 44%であった。sal-TTF は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル及び ESI-MS スペクトルにより同定を行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 Hz, CDCl_3 , 25°C): δ 3.31 (s, 4H), 6.90-7.02 (m, 4H), 7.15-7.21 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 7.35-7.41 (m, 4H), 8.59 (s, 2H), 13.0 (s, 2H). MS(ESI-MS): m/z 684(M^+).

【酸化還元電位】

sal-TTF のドナー性を評価するために、サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元電位測定を行った。作用極、対極、参照極はそれぞれグラシーカーボン、白金、飽和カロメル電極を用い、溶媒は塩化メチレン、支持電解質には Bu_4NPF_6 を用いた。得られたサイクリックボルタモグラムを図 1 に示す。TTF 部位に由来する、二段階の準可逆な酸化還元波が $E_1 = +0.486$ V, $E_2 = +0.850$ V (vs. SCE) に観測された。 E_1 と E_2 の差は $\Delta E = 0.364$ V であった。sal-TTF の酸化還元電位を表 1 にまとめた。比較のため BEDT-TTF ならびにフェニル置換体であるテトラフェニル-TTF の酸化還元電位も表 1 にまとめた。sal-TTF 対応する対称体であるシッフ塩基が 4 つ置換した対称体は得られていないので、テトラフェニル-TTF の酸化電位と比較すると、sal-TTF の第一酸化電位は、BEDT-TTF とテトラフェニル-TTF の間の値をとっている。また、オンサイトクーロン反発の目安である E_1 と E_2 の差 ΔE は、BEDT-TTF よりも大きく、テトラフェニル-TTF とほぼ同じ大きさであった。現在、sal-TTF の錯形成能に関して検討中である。

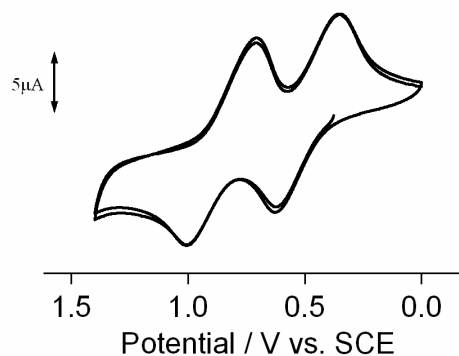
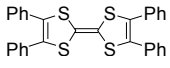


図 1. sal-TTF のサイクリックボルタモグラム

表 1. sal-TTF, BEDT-TTF, tetraphenyl-TTF の酸化還元電位

Compounds	E_1	E_2	ΔE
sal-TTF	0.486	0.850	0.364
BEDT-TTF	0.53	0.77	0.24
	0.41	0.77	0.36

V vs. SCE