ジアザキノイド骨格を有する拡張型 TTF 分子の開発

(阪府大院理) ○溝川 舜介・松田 瞳・酒巻 大輔・藤原 秀紀

Development of extended TTF molecules with diazaquinoid framework (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*)

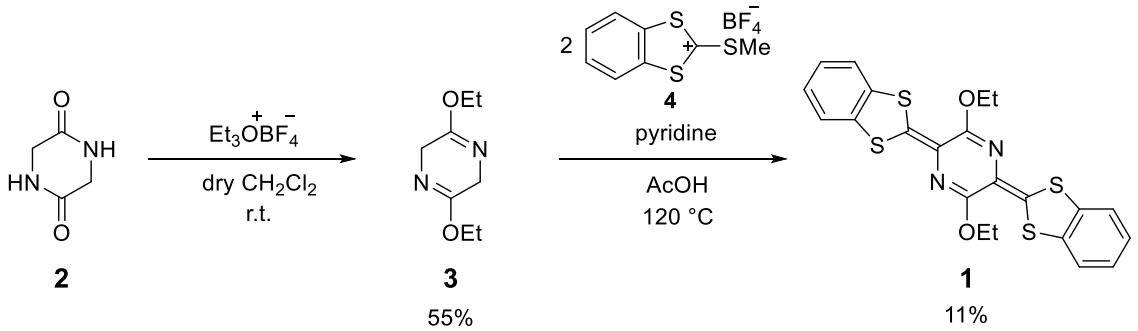
○Shunsuke Mizokawa, Hitomi Matsuda, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara

To realize π–d interaction, we have investigated donor molecules substituted with *N*-heterocycles that can strongly coordinate to magnetic transition metal atoms. In this study, we developed new extended TTF molecules with a diazaquinoid skeleton in the center of the molecule to introduce nitrogen atoms to its π-conjugated system. We report on the synthesis and physical properties of the molecules.

Keywords : π–d interaction; Tetrathiafulvalene; diazaquinoid framework; multi-functional materials; electrochromism

【序】我々は π–d 相互作用の発現を目指し、磁性金属原子へ強く配位可能な含窒素複素環を置換したドナー分子の開発を行ってきた。今回、π–d 相互作用の強化を目的とし、π 共役系内に窒素原子を含むジアザキノイド骨格を有する新規な拡張型 TTF 分子 **1** を開発した。これらの分子の合成およびその各種物性について検討したので報告する。

【結果と考察】グリシン無水物 **2** のカルボニル基をエチル化した後、ベンゾ-1,3-ジチオリウム塩 **4** と反応させることにより、分子 **1** を橙色固体として得た。



合成した分子 **1** の DFT 計算を行ったところ、HOMO の軌道係数は分子全体に非局在化し、中央の複素環内の窒素原子上にまで広がっていた。次に、分子 **1** のサイクリックボルタンメトリーの測定を行ったところ、π 拡張 TTF 骨格に由来する 2 段階の可逆な 1 電子酸化還元波(E_1 = −0.16 V, E_2 = +0.13 V vs. Fc/Fc$^+$)が観測された。電子供与性を低減させるベンゾ置換や N ヘテロ環の挿入にも関わらず、TTF (E_1 = −0.07 V, E_2 = +0.32 V）よりも高い電子供与性を有することが明らかになった。また、段階的に正電位を印加しながら吸収スペクトルを測定したところ、中性状態における黄色（λ_{max} = 480 nm）から、ラジカルカチオン状態の水色（λ_{max} = 628 nm）、ジカチオン状態のピンク色（λ_{max} = 494 nm）への色調変化が観測された。以上のことから、分子 **1** は酸化状態の違いによって鮮やかな色調変化を示すエレクトロクロミック特性を有することが明らかになった。当日は分子 **1** の各種性質や、カチオンラジカル塩の作製と物性についても報告する予定である。

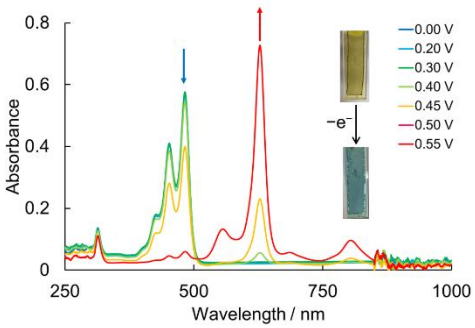


図 1. 分子 **1** の電解吸収スペクトル
(電位 ：0 V → 0.55 V vs. Ag / AgCl)

© The Chemical Society of Japan