

新規電子受容性配位子の合成と錯形成の検討

(神戸大院理) ○平野真理, 高橋一志

Development of novel electron-accepting ligands and their complexes

(Kobe Univ.) ○Masatoshi Hirano, Kazuyuki Takahashi

【序】

近年、多孔性で空孔内部の化学的修飾が可能な物質として metal-organic frameworks (MOFs)が注目されている。MOFs は空孔の大きさや化学的性質により分子の特異的な吸着が可能であるため、分子ふるいや触媒としての応用が研究されている [1,2]。本研究では MOFs の構成要素である配位子に酸化還元能を付与することで、酸化還元活性な分子に応答するセンサーに応用可能な MOFs を開発することを目的とした。そこで高い電子受容能を持つ化合物としてキノイド骨格を有する化合物に注目し、錯体の構造を制御するため配位能を持つピリジンまたはピラジンを導入した新規配位子を設計し合成を行った (Fig. 1)。本発表では配位子の合成と酸化還元電位の評価および錯形成の検討について報告する。

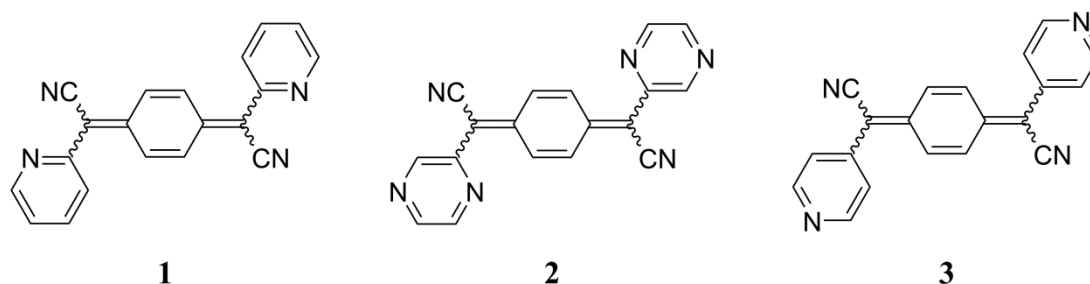


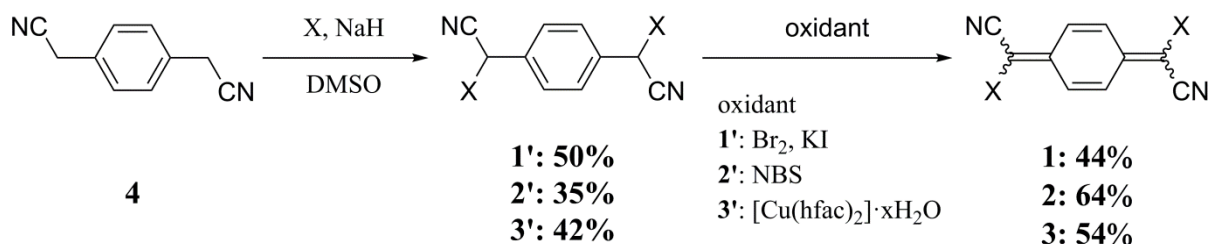
Fig. 1 Molecular structures of electron-accepting ligands

【実験】

配位子 **1-3** は 1,4-フェニレンジアセトニトリルにクロロピリジンまたはクロロピラジンを求核置換反応により導入し、酸化することにより合成した (Scheme 1)。サイクリックボルタンメトリー (溶媒: アセトニトリル、支持電解質: ヘキサフルオロりん酸テトラブチルアンモニウム、掃引速度: 0.1 V/sec)を用いて電子受容能の評価を行った。また、単結晶 X線構造解析は Bruker APEXII Ultra を用いて行った。

【結果と考察】

配位子合成の結果を Scheme 1 に示す。配位子 **1** については文献 [3]を参考に合成した。**2'**の酸化反応は文献の条件ではポリマー化が示唆されたため NBS により合成した。**3'**の酸化反応について様々な酸化剤による酸化反応を検討したが、目的物は得られずシアノ基がカルボニル基に変化した化合物のみ観測された。一方、[Cu(hfac)₂] \cdot xH₂O と混合したところ、目的物が収率 54%で得られた。この酸化反応は配位子 **3'**に特異的な反応であるため、現在反応機構について検討中である。



Scheme 1. Synthesis of electron-accepting ligands

配位子 **1–3** および参照物質である tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の還元電位を Table 2 に示す。配位子 **1, 2** に比べ配位子 **3** の還元電位が低い理由として、配位子 **1, 2** は平面性が高く LUMO の軌道が非局在化するのに対し、配位子 **3** はキノイド部位とピリジン間が大きくねじれているために還元電位が低くなったと考えられる。また配位子 **1, 2** および TCNQ について、ピリジン、ピラジン、シアノ基の順に電子求引性が高くなるために配位子 **1**、配位子 **2**、TCNQ の順に還元電位が高くなったと考えられる。

化合物 **1'–3'** について $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ との錯形成を検討した。化合物 **1'** と $[\text{Mn}(\text{hfac})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ をアセトニトリル中で混合したところ、淡黄色ブロック状結晶が得られた。273 K で単結晶 X 線構造解析を行ったところ、晶系は単斜晶、空間群は $P2_1/n$ であり、格子定数は $a = 3.8811(14)$, $b = 6.813(3)$, $c = 29.161(11)$ Å, $\beta = 93.269^\circ$, $V = 769.819$ Å³, $R_1 = 5.12$ であった。結晶構造中には Mn 錯体は含まれずさらに配位子 **3'** ではなく、配位子 **3** がアンチ配座のみで一次元カラム構造を形成していた (Fig. 2)。面間距離は 3.39 Å と π - π 相互作用が見られ、錯体の伝導パス形成の可能性を示唆していた。

配位子 **1–3** について CuI と混合することにより錯形成能の有無を検討した。配位子 **1** について錯体は生成しなかったが、配位子 **2, 3** において黒色粉末が得られた。本発表では他の金属との錯形成の検討について報告する予定である。

Table 2. Redox potentials (V vs. Fc/Fc⁺)

配位子	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)
1	-0.89	–
2	-0.74	–
3	-1.21	–
TCNQ	-0.48	-0.75

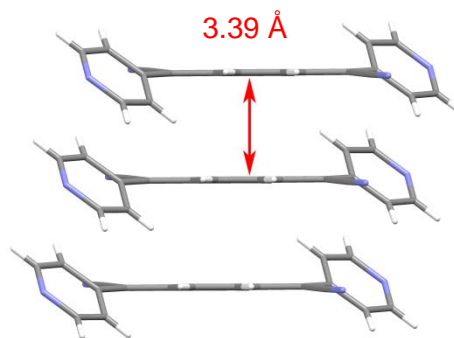


Fig. 2 Crystal structure of **anti-3**

[1] M. Yaghi et. al., *Science*, **2012**, 336, 1018–1023.

[2] P. Li et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2142–2145.

[3] H. E. Katz et. al., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5318–5324.