

1, 8-ビス[(2-ドデシルアミノトロポン-5-イル)エチニル]-10-ドデシルアントラセン環状二核錯体の合成と酸化挙動

(横浜国大院・環境情報¹、都立大院・理²) ○山田 大雅¹・松原 康太¹・西長 亨²・伊與田 正彦²・大谷 裕之¹

Synthesis and oxidation behavior of macrocyclic dimeric complexes of 1,8-bis[(2-dodecylaminotropon-5-yl)ethynyl]-10-dodecylanthracene (¹ Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, ² Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University) ○Taiga Yamada,¹ Kota Matsubara,¹ Tohru Nishinaga,² Masahiko Iyoda,² Hiroyuki Otani¹

Tropolone and related 2-substituted tropones form chelate complexes with various divalent transition metal ion using the carbonyl oxygen and vicinal substituents. Herein, the synthesis and oxidation behavior of macrocyclic dinuclear 2-monoalkylaminotropon-transition metal complexes **1a** and **1b** prepared from 1,8-bis[(2-dodecylaminotropon-5-yl)ethynyl]-10-dodecylanthracene and divalent transition metal ions were investigated (Figure 1). The cationic species of these cyclic complexes **1a,b** were expected to show unique properties based on the DFT calculations of **1c,d**. Formation of the cationic species of the nickel and copper complexes was confirmed by the UV-vis-NIR spectra, CV data and ESR spectra. The intramolecular interaction between the radical cations in **1a** was observed in the UV-vis-NIR spectra of **1a**²⁺.
Keywords : Macrocyclic metal complexes; Oxidation behavior; DFT calculations; ESR spectra

トロポロンおよび関連する 2-置換トロポンはさまざまな二価遷移金属イオンと平面型 2:1 錯体を形成することが知られている。今回、1, 8-ビス[(2-ドデシルアミノトロポン-5-イル)エチニル]-10-ドデシルアントラセンと二価遷移金属イオンから調製した大環状二核 2-モノアルキルアミノトロポン-遷移金属錯体 **1a,b** の合成およびそれらの酸化挙動について調査した (Figure 1)。

これらの大環状二核錯体のカチオン種ではカチオン構造に独自の特性を示すことが **1c,d** の DFT 計算で示唆された。ここで、各錯体のカチオン種の生成は UV-vis-NIR スペクトル、CV データ、および ESR スペクトルによって確認した。また、ジカチオン **1a**²⁺ とモノカチオン **2a**⁺ の UV-vis-NIR スペクトルの比較から、ニッケル錯体ジカチオン **1a**²⁺ では錯体カチオン種間の分子内相互作用が確認された。

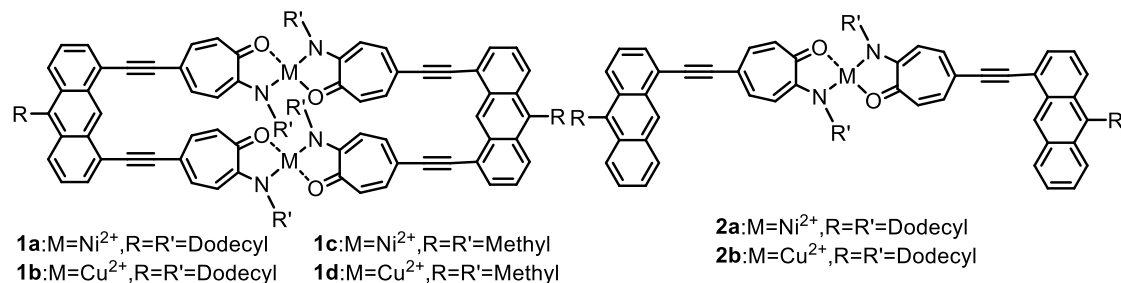


Figure 1. 1,8-Bis(2-aminotropon-5-yl)ethynylanthracene transition-metal complexes **1a-d** and 1-(2-aminotropon-5-yl)ethynylanthracene transition-metal complexes **2a,b**.