

ジシアノメチルラジカルを導入したフェロセン誘導体の合成と動的共有結合特性

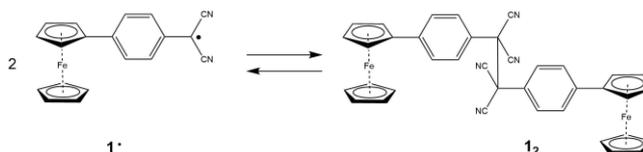
(阪府大院理) ○石本 実里・酒巻 大輔・藤原 秀紀

Synthesis and dynamic covalent property of dicyanomethyl radical-substituted ferrocene derivatives (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Misato Ishimoto, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara

Covalent bonds that undergo reversible bond formation and cleavage are called dynamic covalent bonds. They are expected to be applied for self-healing materials. So far, molecules with dicyanomethyl radicals conjugated with electron donor units have been reported to exhibit reversible dynamic covalent bonding property. In this study, we synthesized a ferrocene derivative with a dicyanomethyl radical and investigated its structure, electronic properties, and dynamic covalent bonding property.

Keywords : ferrocene, organic radicals, electrochemistry, thermochromism, dynamic covalent bond

【序】結合開裂を可逆的に繰り返す共有結合は動的共有結合と呼ばれ、分子の自己修復性材料などへの応用が期待されている。これまでに、ジシアノメチルラジカルを電子ドナー性分子に連結することで、可逆性の高い動的共有結合が実現できることが示された。本研究では電子ドナーとしてフェロセンに着目し、ジシアノメチルラジカルを導入したフェロセン誘導体を合成し、その構造、電子的性質および動的共有結合性について検討したので報告する。



【結果と考察】目的分子であるラジカル $1\cdot$ は *p*-bromophenylferrocene と malononitrile とのパラジウム触媒を用いたカップリング反応の後、塩基存在下フェリシアン化カリウムによって酸化することにより合成した。X線構造解析により、 $1\cdot$ は固体中では二量体 1_2 として存在していることが明らかとなった。 1_2 の重トルエン溶液は室温でシャープな NMR シグナルを与えたが、昇温に従ってシグナルのブロード化が見られた。 1_2 のトルエン溶液の温度可変 ESR 測定において、室温では極めて弱いシグナルが観測され、昇温に従ってシグナル強度は増大した(Figure 1)。 1_2 のトルエン溶液の温度可変 UV-vis 吸収スペクトルより、昇温につれて 600 nm 付近のラジカル $1\cdot$ 由来と考えられるピークの増大が観測された(Figure 2)。これらの結果を用いた van't Hoff plot より、 1_2 の結合開裂に伴う熱力学的パラメータ (ΔH_{diss} , ΔS_{diss}) をそれぞれ $\Delta H_{\text{diss}} = 78.55 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{diss}} = 103.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と算出することに成功した。

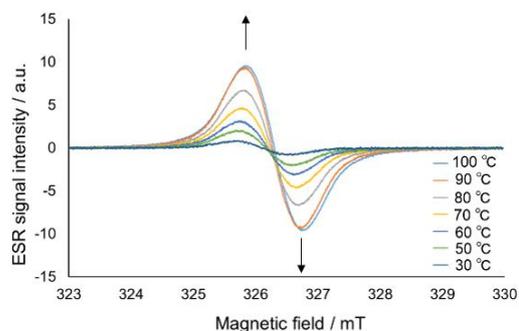


Figure 1. 1_2 のトルエン溶液の温度可変 ESR スペクトル

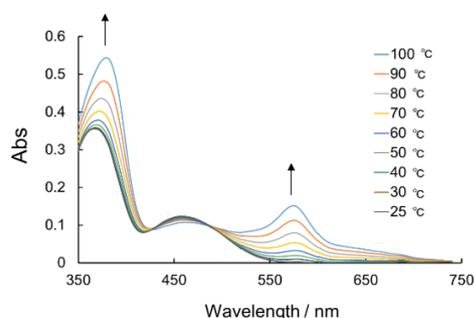


Figure 2. 1_2 のトルエン溶液の温度可変 UV-vis 吸収スペクトル