

ニッケル(II)-フェニレンジアミン錯体のレドックス連動型配位子交換挙動の解明

(金沢大院自然¹・金沢大 NanoLSI²) ○野尻 英嵩¹・酒田 陽子^{1,2}・秋根 茂久^{1,2}

Investigation of Redox-Coupled Ligand Exchange Behavior of Nickel(II)-Phenylenediamine Complexes

(¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Hidetaka Nojiri,¹ Yoko Sakata,^{1,2} Shigehisa Akine^{1,2}

The complexation of Ni^{2+} with phenylenediamine derivatives, H_4L^n ($n=1\sim3$), afforded various kinds of neutral Ni^{2+} -phenylenediamine complexes $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^n)_2$ ($n=1\sim3$) in which deprotonated and one-electron-oxidized phenylenediamines coordinate to Ni^{2+} . When a phenylenediamine ligand having different substituents was added to the Ni^{2+} -phenylenediamine complexes, redox-coupled two-step ligand exchange occurred, and the equilibrium was reached in about several hours to several days. Based on this ligand exchange, we successfully obtained porous crystals of $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2$, that has two 2,3-diaminotriptycene, in high yield.

Keywords : Nickel(II) complex, Phenylenediamine, Redox reaction, Ligand exchange, Non-innocent ligand

可逆的な金属配位結合を駆動力として得られる自己集合型金属錯体に、レドックス活性な金属錯体ユニットを導入することができれば、刺激応答性分子への展開が期待される。例えばレドックス活性なユニットである Ni^{2+} -フェニレンジアミン錯体を複数含む多核自己集合型錯体を選択的に得るためには、金属-配位子間の結合・解離が適切なタイムスケールで起こる必要があるものの、この錯体ユニットの配位子交換の詳細について調べた例はほとんどない。そこで本研究では、複数の Ni^{2+} -フェニレンジアミン錯体を合成し、それらの配位子交換挙動について明らかにした。

フェニレンジアミン誘導体 H_4L^n ($n=1\sim3$)と Ni^{2+} の錯形成により、脱プロトン化し1電子酸化されたフェニレンジアミンが2分子配位した中性の Ni^{2+} -フェニレンジアミン錯体 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^n)_2$ ($n=1\sim3$)を合成した。合成した錯体に、異なる置換基を持つフェニレンジアミン配位子を添加したところ、レドックスと連動した二段階の配位子交換が起こり、数時間から数日程度で平衡に達することが分かった。またこの配位子交換を利用することで、直接合成することが困難であった $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2$ の多孔性分子結晶を高純度、高収率で得ることに成功した。この多孔性分子結晶の性質についても併せて報告する。

