キノリン類縁体を有する含酸素五座配位子を用いた銅単核錯体の構造と電気化学的特性

（奈良女大理[1]・奈良女大工[2]・奈良女大共生セ[3]）○小池 陽[1]・内田 瑞歩[1]・三方 裕司[1,2,3]

Structure and Electrochemical Properties of Mononuclear Copper Complexes with Oxygen-Containing Pentadentate Ligands bearing Quinoline Analogs

([1]*Faculty of Science*, [2]*Faculty of Engineering*, [3]*KYOUSEI Science Center*, *Nara Women's University*) Hinata Koike,[1] Mizuho Uchida,[1] Yuji Mikata[1,2,3]

Bn-TPEN has five coordinating nitrogen atoms and is often used in enzyme model complexes. In this study, we synthesized N4O1 pentadentate ligands that the amine nitrogen attached to the benzyl group of **Bn-TPEN** was changed to a weakly coordinating oxygen atom and investigated the structure and electrochemical properties of the copper complexes.

Synthesis of copper complexes with oxygen-containing pentadentate ligands, as shown in the **Figure**, primarily yielded complexes with a six-coordinated octahedral structure containing one counter anion. The resulting copper complexes were coordinated with ether oxygen and perchlorate ion along the Z-axis. For ligands with a quinoline in Ar^3 near the oxygen atom, the coordination of the counter anion was prevented due to steric hindrance, thereby shortening the Cu-O bond distance. It was found that the redox potentials are related to the electron donating properties of the ligand, and the maximum wavelength of the absorption spectra depends on the Cu-O bond distance.

Keywords : Quinoline Analogs; Pentadentate Ligands; Copper; Electrochemical Properties

Bn-TPEN (*N*-benzyl-*N*,*N'*,*N'*-tris(2-pyridylmethyl)ethane-1,2-diamine) は 5 つの配位窒素原子を有し、酵素モデル錯体によく用いられる。本研究では、**Bn-TPEN** のベンジル基が結合したアミン窒素を配位力の弱い酸素原子に変え、N4O1 で配位する五座配位子を合成し、その銅錯体の構造および電気化学的特性について検討した。

下図に示すような酸素含有五座配位子を用いて銅錯体の合成を行うと、主としてカウンターアニオンを 1 つ含む 6 配位八面体型の構造を持つ錯体が得られた。得られた銅錯体は、Z 軸方向にエーテル酸素と過塩素酸イオンが配位していた。酸素原子近傍の Ar^3 にキノリンを有する配位子では、立体障害によりカウンターアニオンの配位が阻害され、それによって Cu-O 間の結合距離が短くなった。酸化還元電位は配位子の電子供与性に関与し、吸収スペクトルの極大波長は Cu-O 間の結合距離に依存していることがわかった。

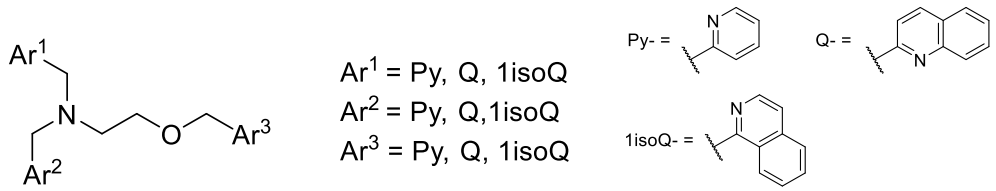

Figure. Structure of ligands.

© The Chemical Society of Japan