ハロゲン置換基が導入された光刺激応答性ウェルナー型金属錯体 の合成

(北大院環境科学 1 、北大院地球環境科学 2 、北大電子研 3) 〇陳 ユン 1 、鄭 キン 2 、高橋 仁徳 3 、中村 貴義 3 、野呂 真一郎 1,2

Synthesis of photo-responsive Werner-type metal complexes with halogen substituents (¹Graduate School of Env. Science, Hokkaido University, ²Faculty of Env. Earth Science, Hokkaido University, ³Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University) OYun Chen, ¹Xin Zheng, ²Kiyonori Takahashi, ³ Takayoshi Nakamura, ³Shin-ichiro Noro^{1,2}

Werner-type metal complexes exhibit interesting host-guest properties.¹ We have synthesized 4-styrylpyridine-coordinated Werner-type metal complexes with photocontrollable host-guest properties. In this study, we prepared Werner-type metal complexes with 4-styrylpyridine with a halogen substituent, 4-(4-bromostyryl)pyridine (4-bspy), which are known to contribute to the flexibility of the assembled structure. [Cd(CF₃SO₃)₂(4-bspy)₄] (1) is coordinated by four 4-bspy ligands and two CF₃SO₃ anions. Focusing on the overlapping between 4-bspy ligands in the crystal of 1, we found the vertical stacking between the 4-bspy ligands with the center-to-center distance of 4.23 Å (Figure), which is similar to Schmidt's upper threshold distance, 4.2 Å, for the [2+2] photodimerization reaction.² The adsorption property and photoreactivity of 1 will be discussed.

Keywords: Werner-type metal complexes, Halogen substituents, Photo-responsive

ウェルナー型金属錯体は興味あるホストーゲスト特性を示す ¹⁾。我々はこれまでホストーゲスト特性の光制御が可能なウェルナー型金属錯体を合成してきた。本研究では、集積構造の柔軟性に寄与することが知られているハロゲン置換基を有する 4-(4-bromostyryl)pyridine (4-bspy)を用いたウェルナー型金属錯体 $[Cd(CF_3SO_3)_2(4-bspy)_4]$ (1)を合成した。1 は 4 つの 4-bspy 配位子と 2 つの CF_3SO_3 配位子が配位した単核構造を形成していた。結晶内における 4-bspy 配位子間構造に着目すると、4-bspy 配位子同士は中央の二重結合間距離 4.23 Å をもって垂直に配列していた(下図)。この二重結合間距離は Schmidt の閾値 4.2 Å に近いことから ²⁾、1 は光反応性を示す可能性が示唆された。当日は、1 の吸着特性と光反応性についても報告する。

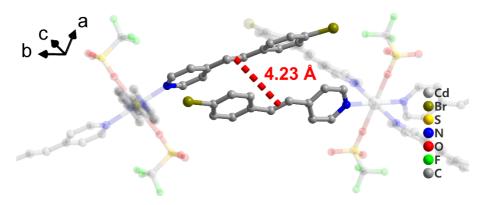


Figure. View of the overlapping of neighboring 4-bspy ligands in the crystal of 1.

1) S. Noro, Y. Song, Y. Tanimoto, Y. Hijikata, K. Kubo, T. Nakamura, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9438. 2) G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647.