

## 電子受容性を有する架橋配位子を用いた金属錯体の合成と性質

(神戸大理<sup>1</sup>・神戸大院理<sup>2</sup>) ○石野 圭一郎<sup>1</sup>、澤田 真緒<sup>1</sup>、高橋 一志<sup>1,2</sup>

Synthesis and properties of metal complexes of bridging electron-accepting ligands  
(<sup>1</sup>Faculty of Science, Kobe University, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Kobe University) ○Keiichiro Ishino,<sup>1</sup> Mao Sawada,<sup>1</sup> Kazuyuki Takahashi<sup>1,2</sup>

Recently porous coordination polymers have attracted attention due to their applications such as gas absorption and catalyst. In this study, we designed and synthesized novel phenyl-ring inserted bridging electron-accepting ligands **2** and **3** to obtain coordination polymers with large pores. We investigated their redox properties and prepared their metal complexes.

Ligands **2** and **3** (Fig. 1.) were synthesized by Knövenagel condensation from the benzophenone derivative and malononitrile and by Suzuki-Miyaura coupling from 1,2-di(4-bromophenyl)-1,2-dicyanoethylene and 4-pyridylboronic acid, respectively. On the cyclic voltammetry measurement, we observed reduction waves for ligands **2** and **3**, indicating they are electron-accepting ligands. An iron complex was obtained by the mixture of ligand **3** and [Fe(NCS)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]. The crystal structure of the complex revealed that a two-dimensional coordination network [Fe(NCS)<sub>2</sub>(**3**)<sub>2</sub>] was formed and the networks were stacked along the *b* axis, giving large one-dimensional channels.

**Keywords:** bridging ligands, redox active ligands, metal complexes, electron acceptor

酸化還元活性な架橋配位子から成る金属錯体が細孔を持つことで、ガス吸着などの細孔による機能に加え、電子移動に基づく新たな機能性が期待される。先行研究<sup>1)</sup>の電子受容性配位子 **1** (Fig. 1.) とその構造異性体にベンゼン環を導入し、細孔の拡大を狙った誘導体 **2** と **3** (Fig. 1.) を新規の電子受容性配位子として設計した。2つの配位子の合成、電気化学的特性の評価、金属錯体の合成を行った。

配位子 **2** は対応するベンゾフェノン誘導体とマロノニトリルを Knövenagel 縮合させることで得た。配位子 **3** は 1,2-ジ(4-ブロモフェニル)-1,2-ジシアノエチレンと 4-ピリジンボロン酸の鈴木・宮浦カップリング反応により得た。CV 測定か

ら配位子 **2** は 1 段階の不可逆な還元波、配位子 **3** は 1 段階の可逆な還元波と 1 段階の不可逆な還元波を示し、いずれも電子受容性を持つことが分かった。配位子 **3** と [Fe(NCS)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] を配位子交換反応させることで、プレート状の茶色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析により配位子 **3** が鉄(II)イオンを架橋する 2 次元配位高分子 [Fe(NCS)<sub>2</sub>(**3**)<sub>2</sub>] であることが明らかになった(Fig. 2.)。この 2 次元構造は積層することで巨大な 1 次元のチャンネルを形成していた。

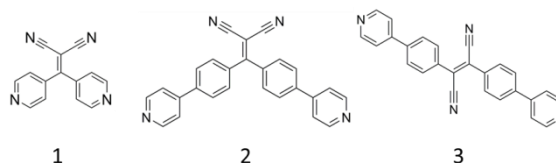


Fig. 1. Structures of bridging electron-accepting ligands

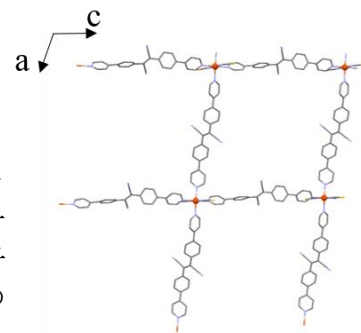


Fig. 2. Crystal structure of [Fe(NCS)<sub>2</sub>(**3**)<sub>2</sub>]

1) 岡井ら、日本化学会第 95 春季年会 1F6-05