

## スチリルピリジンを含むナノポーラス亜鉛錯体における[2+2]光環化付加反応の温度依存性

(名大院工) ○中川 岬・日下 心平・Susan Sen・松田 亮太郎

Temperature Dependence of [2+2] Photocycloaddition Reactions in Nanoporous Zinc Complexes Bearing Styrylpyridine (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)

○Misaki Nakagawa, Shinpei Kusaka, Susan Sen, Ryotaro Matsuda

Nanoporous metal complexes (NMCs) with flexible frameworks receive attention as solid-phase reaction fields. The organic ligands are allowed a certain degree of motility because NMCs have nano-space in the solid. In this study, we focused on the reaction control of solid-phase reactions using by incorporating reaction substrates into NMCs. [2+2] photocycloaddition is a reaction that forms a cyclobutane ring between molecules having carbon-carbon double bonds by UV irradiation, which is known to proceed only when the distance between carbon-carbon double bonds is 3.6-4.2 Å in solids. In this work, we synthesized new NMC using 4-styrylpyridine as the ligand. We revealed that the distance between carbon-carbon double bonds of 4-styrylpyridines far exceeds the criteria for [2+2] photocycloaddition by single-crystal X-ray crystallographic analysis. UV irradiation experiment for the NMC was performed at different temperatures, and their reactivity was evaluated by <sup>1</sup>H NMR measurements. As a result, the reaction did not occur at -196 °C, but started to proceed as the temperature was increased, showing the highest reactivity at room temperature. This suggests that the photoreaction was promoted by the proximity of the reaction site due to the increase in ligand mobility caused by the rise in temperature.

**Keywords :** Nanoporous Metal Complexes; Metal-organic Frameworks; Photo Reaction

近年、動的で柔軟な骨格を持つナノポーラス金属錯体(NMCs)が固体反応場として脚光を浴びている。NMCs は金属イオンと有機配位子から構成される結晶性固体で、固体内部に空孔を有する構造であるため、固体内部の分子の構造的自由度が他の固体よりも大きい。そこで我々は反応基質を配位子として NMC に組み込むことで、配位子の局所的な動的挙動による反応基質の立体配置の調整に基づく固相反応の反応制御を目指した。[2+2]光環化付加反応は光照射によって炭素-炭素二重結合をもつ分子間でシクロブタン環を形成する反応であり、固相中において炭素-炭素二重結合間の距離が 3.6-4.2 Å のときに進行すると知られている。今回我々は、4-スチリルピリジンを配位子とする NMC を合成し、単結晶 X 線結晶構造解析により、この NMC における 4-スチリルピリジンの炭素-炭素二重結合間の距離が、[2+2]環化付加反応が進行できる値を大きく上回ることを明らかにした。この NMC に対して、異なる温度で光照射を行い、その反応性を<sup>1</sup>H NMR 測定で評価したところ、-196 °C付近では全く反応が進行しなかったが、温度を上昇させると反応が進行するようになり、室温付近で最も反応性が高いという結果が得られた。このことから、温度上昇による配位子の運動性の増加により反応部位が接近することで光反応が促進されたと示唆された。