

混合原子価配位子を含むレドックス活性 Cr(III)錯体とキラルカチオンの複合化

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○水谷 友裕¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹

Hybridization of Redox-active Ligand-based Mixed-valence Cr(III) Complexes with Chiral Cations
(¹Faculty of Science and Engineering, Chuo University, ²PRESTO/JST)

○Tomohiro Mizutani,¹Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

The conversion of chirality by electrochemical redox can be applied to next-generation 3D displays and optical encryption communications, but the research examples are limited. Here we report the synthesis of Cr(III) complexes with mixed valence ligands and its chiral recognition ability. A Cr(III) complex with cinchonidium cation (cinH⁺), (cinH)[Cr^{III}(Cl₄SQ)₂(Cl₄Cat)] (Cl₄SQ = 3,4,5,6-tetrachloro-*o*-semiquinonato, Cl₄Cat = 3,4,5,6-tetrachlorocatecholato) has been synthesized by the reaction of [Cr^{III}(Cl₄SQ)₃] with cinHCl in CH₂Cl₂. The detailed physicochemical properties will be presented.

Keywords : Chromium Complex; Redox-active Ligand; Chirality Recognition; Tris Octahedral Complex; Electrochemical Transformation

電気化学的なレドックスによるキラリティーの変換は次世代のディスプレイや光暗号通信等への応用が期待されているが研究例は未だ限定的である。一方、 Δ -トリステトラクロロカテコラートホスフェート (Δ -TRISPHAT)はシンコニジウムカチオン(cinH⁺)等のキラルカチオンを認識することが報告されている (Fig. 1a)。¹ このようなトリス型ホストにレドックス能を付与することで、動的なレドックス変換に伴うキラル認識能の発現とそれに同期したキラリティーの変換が期待される。そこで本研究では、配位子上で多段階のレドックス活性を示すトリスジオキソレン Cr(III)錯体 (Fig. 1b)を用いたレドックス駆動型キラル認識能の発現を検証した。

[Cr^{III}(Cl₄SQ)₃]と cinHCl を CH₂Cl₂ 中で反応させた結果、系中の Cl イオンが電子ドナーとして働き、混合原子価配位子の存在に由来する IVCT 吸収帯を持つ (cinH)[Cr^{III}(Cl₄SQ)₂(Cl₄Cat)]を与えた。得られた生成物は 1,2-ジクロロエタン中で cinHCl とは異なる CD スペクトルを示したことから、キラルな Cr(III)錯体として得られたことが示唆された (Fig. 2)。当日は (cinH)[Cr^{III}(Cl₄SQ)₂(Cl₄Cat)]を用いた電気化学的なレドックスによるキラリティーに関して詳細を報告する予定である。

1) J. Lacour, C. R. *Chimie*. **2010**, 13, 985.

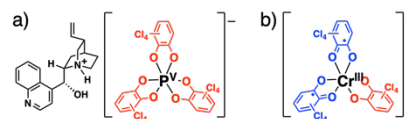


Figure 1. (a) (cinH)[Δ -TRISPHAT]及(b) [Cr^{III}(Cl₄SQ)₂(Cl₄Cat)]⁻

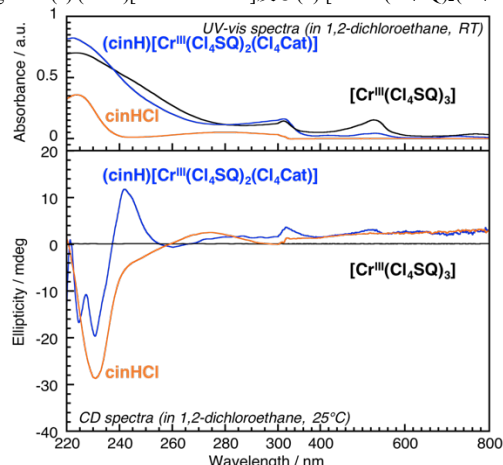


Figure 2. (cinH)[Cr^{III}(Cl₄SQ)₂(Cl₄Cat)]⁻ (—), [Cr^{III}(Cl₄SQ)₃]⁻ (---)及び cinHCl (---)の 1,2-ジクロロエタン中における UV-vis スペクトル(上)及び CD スペクトル(下)