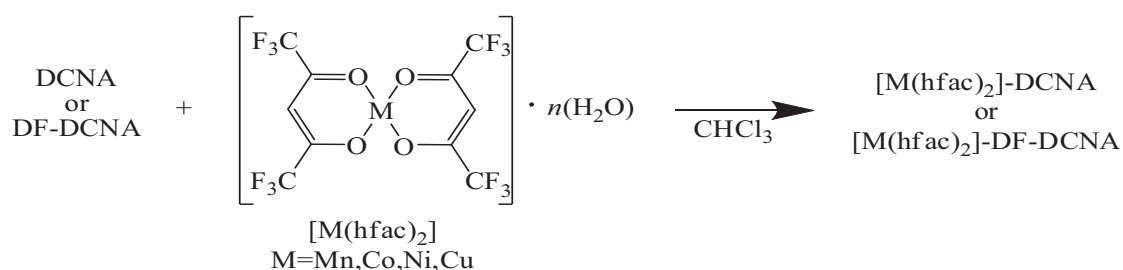
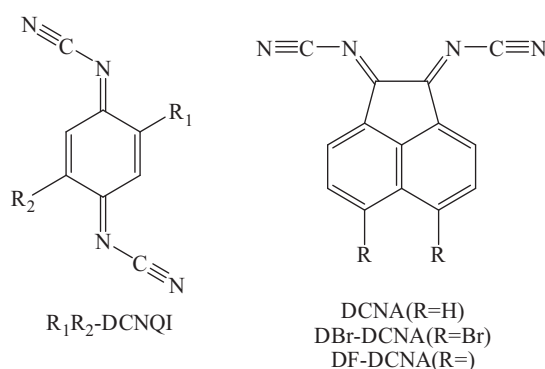


## 二座配位子 DCNA およびその金属錯体の合成と物性

(大阪電通大・工) ○鎌田吉弘, 青沼秀児

**[序]** シアノイミノ基の配位能を併せ持つ  $\pi$  共役系分子として DCNQI が知られており、分子性導体(DCNQI)<sub>2</sub>Cu は銅塩との配位を介した  $\pi$ -d 相互作用によって特異な物性を示す。DCNQI はパラ位にシアノイミノ基をもつ二座配位子である。これに対してオルト位にシアノイミノ基をもつ二座配位子としてアセナフテン骨格をもつ DCNA を合成した。ハロゲンの導入により、アクセプター性の向上を試み、DF-DCNA や DBr-DCNA を合成した<sup>[1]</sup>。本研究ではこれらの二座配位子を用いた金属錯体の作製とその物性や構造について報告する。

**[結果と考察]** ヘプタンとの共沸によって配位水を取り除いた[M(hfac)<sub>2</sub>](M=Mn, Co, Ni, Cu)と DCNA を CHCl<sub>3</sub> 中でリフラックスすることにより、金属錯体の作製を試みた (Scheme 1)。各生成物の IR スペクトルにおいて、DCNA または DF-DCNA のシアノイミノ基の伸縮振動( $\nu_{\text{CN}}$ )が約 30~60cm<sup>-1</sup> 高波数側にシフトしていることから、錯体ができているものと考えられる (Table 1)。

Scheme 1. [M(hfac)<sub>2</sub>]-DCNATable 1. [M(hfac)<sub>2</sub>]-DCNA錯体とその  $\nu_{\text{CN}}$ (cm<sup>-1</sup>)

		[M(hfac) <sub>2</sub> ]			
		Mn	Co	Ni	Cu
DCNA	赤色針状晶	黄色粉末	褐色粉末	緑色粉末	緑色粉末
	2181	2243	2247	2245	2249
DF-DCNA	赤褐色粉末	黄緑色粉末	黄褐色粉末	黄緑色粉末	濃緑色粉末
	2187	2212	2222	-	2224

[Cu(hfac)<sub>2</sub>]-DCNA の UV-Vis スペクトルは、DCNA の n-π\*遷移(455nm)と[Cu(hfac)<sub>2</sub>]の d-d\*遷移(508nm)がそれぞれ 600~800nm 付近にゆるやかなピークとしてシフトしており、このことから錯形成を示唆している。そのスペクトル解析から、[Cu(hfac)<sub>2</sub>]:DCNA=2:1 と推定された。[Cu(hfac)<sub>2</sub>]-DCNA は Fig. 1 のように二つのシアノイミノ基が別の[Cu(hfac)<sub>2</sub>]に配位しているような構造であると考えられる。SQUID による磁化率測定の結果についても検討中である。

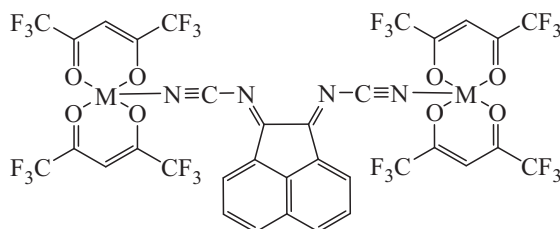


Fig. 1. [Cu(hfac)<sub>2</sub>]-DCNA

また、DCNA を用いた伝導性アニオンラジカル塩の作製も試みた。LiClO<sub>4</sub> 共存下での電解還元法によって黒色針状晶が得られた。その室温比抵抗は  $\rho_{RT}=3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  であった。IR スペクトルの低波数シフトから、アニオンラジカル塩はできているものと考えられる。

DBr-DCNA および DF-DCNA を用いたアニオンラジカル塩の作製には現在成功していない。そこで、さらなる結晶性およびアクセプター性の向上を目指して他のハロゲン置換体の合成を試みている。分子軌道計算で求めた LUMO のエネルギー準位  $\epsilon_{LUMO}$  は DCNA のアクセプター性の指標とすることができる<sup>[1]</sup>。GAMESS<sup>[2]</sup>を用いて RHF/6-31G で見積もった  $\epsilon_{LUMO}$  の値から DCI-DCNA および DCI-DCNA-Br<sub>2</sub> はこれまで合成してきた DBr-DCNA や DF-DCNA よりも高いアクセプター性が期待できる (Table 2)。現在、対応するハロアセナフテンからの合成方法について検討中である。

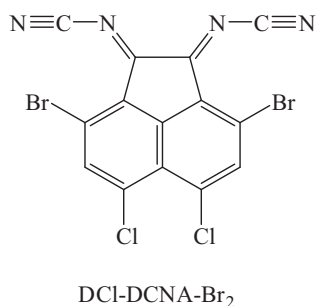


Table 2. RHF/6-31Gで求めたLUMOのエネルギー準位

	$\epsilon_{LUMO} / \text{eV}$
DCNA	-0.245
DF-DCNA	-0.588
DBr-DCNA	-0.601
DCI-DCNA	-0.664
DCI-DCNA-Br <sub>2</sub>	-0.697

### 【参考文献】

- [1] S. Aonuma, E. Fujiwara, T. Kanzawa and Y. Hosokoshi, J. of Phys. : Conf. Ser. 132 012027(2008)  
 [2] M. W. Schmidt et al., J. Comput. Chem. 14, 1347-1363(1993)