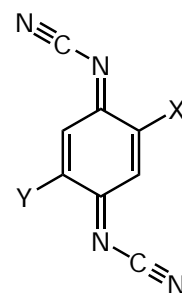
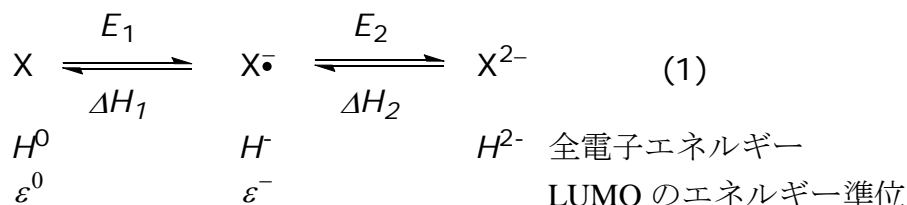


2C10

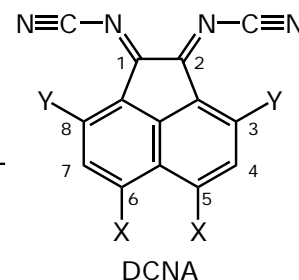
アセナフテン系 π アクセプター分子 DCNA を用いた金属錯体の合成と物性
(大阪電通大・院工) ○鎌田吉弘, 荒木将茂, 青沼秀児

シアノイミノ(=N-C≡N)基の配位能を持つ π アクセプター分子として DCNQI が知られており、分子性導体(DCNQI)₂Cu は銅への配位を介した π -d 相互作用によって特異な物性を示す^[1]。DCNQI は *para* 位にシアノイミノ基をもつ。これに対して我々は新しい π -d 相互作用系の実現を目指し、*ortho* 位にシアノイミノ基をもつ π アクセプター分子としてアセナフテン骨格をもつ DCNA を合成した^[2]。DCNA は DCNQI と比較して対称性が低く、新たな電子構造の実現が期待できる。無置換の DCNA はアクセプター性が低いいため、アクセプター性の向上を目指し、ハロゲン置換体を合成してきた。今回、そのアニオンラジカル塩による分子性導体を合成した。また、DCNA を架橋二座配位子とする磁性金属錯体についても報告する。

[π アクセプター性の評価] 種々のハロゲン置換 DCNA を対応するアセナフテンキノンをシアノイミノ化することにより合成した^[2, 3]。DCNA は式(1)のような二段階の酸化還元平衡である。 $E = -\Delta G/nF$ において ΔS が同程度である場合、 E と ΔH との間には直線的な相関が期待できる^[2]。 $\Delta H_1 = H^- - H^0 \cong \varepsilon^0$, $\Delta H_2 = H^{2-} - H^- \cong \varepsilon^-$ として、 E_1 と E_2 の相関を調べた。その結果、PCM 法を用いて溶媒効果を考慮することにより、 E_1 , E_2 ともに MO 計算で見積もった ΔH との間に良好な直線関係が得られた(表 1)。 E_1 に関しては $\Delta H_1 = H^- - H^0$ として算出した場合と $\Delta H_1 \cong \varepsilon^0$ と近似した場合では大きな差は認められなかった。また、ヨウ素置換の効果を検証するため、まず DCNQI のヨウ素置換体での E_1 , E_2 と ΔH_1 , ΔH_2 との相関を調べた。ヨウ素原子のみを CEP-121G 基底系を適用し、他の典型元素には 6-31G(d,p)基底系を用いることで、HF, B3LYP 法ともに実験値と計算値との間に良好な相関を示した。このうち、HF 法で得られた関係式を用い



DCNQI



DCNA

表1. 計算方法による相関係数 r の比較

	PCM ^a	E_1 vs. ε^0	E_1 vs. ΔH_1	E_2 vs. ε^-
UHF	6-31G(d,p)	なし	-0.993	-0.928
	6-31G(d,p)	あり	-0.996	-0.995
	6-31G(d,p) ^b	なし	-0.992	-0.990
	6-31G(d,p) ^b	あり	-0.996	-0.998
	CEP-121G	なし	-0.981	-0.983
UB3LYP	6-31G(d,p)	なし	-0.995	-0.759
	6-31G(d,p)	あり	-0.987	-0.995
	6-31G(d,p) ^b	なし	-0.991	-0.993
	6-31G(d,p) ^b	あり	-0.993	-0.997

^a SCRF=(PCM, Solvent=acetonitrile) ^b ヨウ素原子には CEP-121G を適用

表2. DCNA誘導体のCV法で測定した実験値と *ab initio*-MO法による計算値の比

化合物			実験値 ^a			計算値 ^b		
	X	Y	E_1 / V	E_2 / V	$\Delta E / V$	E_1 / V	E_2 / V	$\Delta E / V$
DCNA	H	H	-0.464	-1.190	0.729	-0.487	-1.225	0.738
DF-DCNA	F	H	-0.416	-1.150	0.730	-0.447	-1.175	0.728
DCI-DCNA	Cl	H	-0.360	-1.080	0.720	-0.351	-1.071	0.720
DCI-DCNA-Cl ₂	Cl	Cl				-0.345	-0.811	0.466
DBr-DCNA	Br	H	-0.351	-1.070	0.722	-0.339	-1.044	0.705
DI-DCNA	I	H				-0.327	-1.035	0.708
DCI-DCNA-F ₂	Cl	F				-0.327	-1.090	0.764
DI-DCNA-F ₂	I	F				-0.306	-0.972	0.666
DMe-DCNQI	Me	Me	-0.229	-0.870	0.644	-0.190	-0.831	0.641
MeI-DCNQI	Me	I	-0.028 ^c	-0.633 ^c	0.605 ^c	-0.004	-0.622	0.618
DI-DCNQI	I	I	0.182 ^c	-0.448 ^c	0.630 ^c	-0.164	-0.458	0.622
CII-DCNQI	Cl	I	0.192 ^c	-0.438 ^c	0.630 ^c	-0.179	-0.458	0.636

^a V vs Ag/AgNO₃ in 0.1M TBAP/CH₃CN. ^b UHF/6-31G(d,p), ヨウ素原子にはCEP-121Gを適用, SCRF=(PCM, Solvent=acetonitrile). ^c S.Hünig et al., *Synthetic Metals*, **1991**, 41-43, 1781; S.Hünig et al., *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 335 を換算して使用。

て予想した E_1 と E_2 を表 2 に示した。既知の化合物に関して平均誤差 0.02V の精度で実験値を再現している。また、この結果から、5,6-位へのヨウ素置換及び3,8-位へのフッ素置換がアクセプター性向上に有効であることが分かった。また、3,8-位への塩素置換が E_1 と E_2 の電位差 ΔE の減少に有効であることが示唆された。これらの化合物の合成について現在取り組んでいる。

[アニオンラジカル塩の作製] 無置換 DCNA を LiClO₄ 共存下で電解還元すると黒色針状晶が得られ、その電気伝導率はおよそ 10⁻⁵S/cm であった。同様に CuI 共存下での電解還元法によって黒色粉末が得られた。両者の IR スペクトルにおける C≡N および C=N の伸縮振動の低波数シフトから、DCNA 上の電荷は約 0.5- であると考えられる。

[M(hfac)₂錯体の作製] [M(hfac)₂](M=Mn, Co, Ni, Cu)と DCNA を CHCl₃ 中でリフラックスすることにより、金属錯体の作製を行った。各生成物の IR スペクトルにおける C≡N の伸縮振動の高波数シフトから、末端のシアノ基が金属に配位していると考えられる。

【参考文献】

- [1] R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 515 and references cited therein.
- [2] S. Aonuma, E. Fujiwara, T. Kanzawa and Y. Hosokoshi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2008**, 132, 012027.
- [3] 荒木将茂, 鎌田吉弘, 青沼秀児, 本分子科学討論会, 3P048.
- [4] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.