

1P-047

キノン・ハイドロキノン縮合型クラウンエーテルの 結晶構造および酸化還元特性

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

小林 嵩幸,¹ 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Crystal Structure and Redox Property of Quinone- and Hydroquinone-fused Crown-ethers

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Takayuki Kobayashi,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2}

and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】キノンおよびハイドロキノン縮合型クラウンエーテルは、電荷移動相互作用・水素結合相互作用・イオン認識能を有する多重機能性材料の創成のための有用なビルディングブロックである。これまでに、電荷移動相互作用と水素結合相互作用が共存したキノン結晶における協奏的なプロトン移動と中性ラジカル状態の出現が検討されている。多様な分子間相互作用が設計可能な分子では、多重機能性や新規物性の発現の観点から興味深い分子集合体を形成する可能性を有している。

本研究では、Quinone—Phenol 縮合型 [18]crown-6 (QP18)、Quinone 縮合型 [18]crown-6 (DQ18) および Hydroquinone 縮合型 [18]crown-6 (DH2Q18) を合成し、

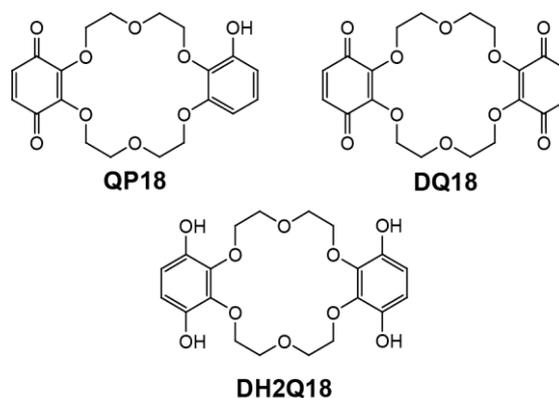


図 1. 本研究で合成した分子。

それらの結晶構造と電気化学的特性の評価を行った。

【実験】DQ18 と DH2Q18 は、文献の方法により、ピロガロールを出発原料として合成した。^{[1], [2]} 新規化合物である QP18 は、Phenol-Phenol 縮合型 [18]crown-6 の酸化条件を短くする事で赤色固体として単離することに成功した。いずれも、単結晶 X 線結晶構造解析により分子構造とパッキング様式の評価を試みた。

【結果・考察】 X 線結晶構造解析により、DQ18、DH2Q18 および QP18 の分子構造を決定したところ、*p*-benzoquinone 部位のキノイド構造と hydroquinone 部位の芳香族環の形成が確認された。また、QP18 では、両者の寄与が観測された。DQ18、

DH2Q18 および QP18 分子の C6-平面間の二面角は、0.0、63.8 および 10.7 °であり、DQ18 の高い平面性が確認できた。[18]crown-6 部位のコンフォメーションは互い類似しており、イオンを包接していないフリーの [18]crown-6 分子と類似していた。

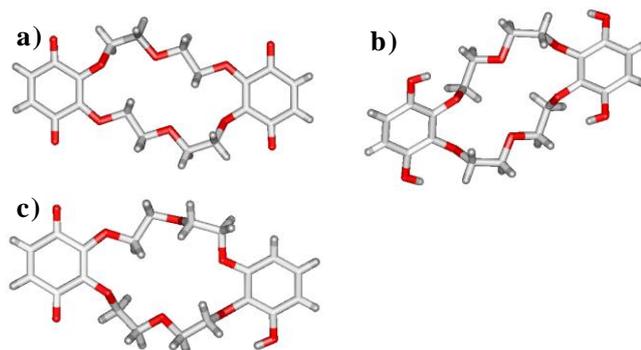


図 2. X 線で決定した a) DQ18, b) DH2Q18, c) QP18 の分子構造。

図 3 は、DQ18 と QP18 結晶のユニ

ットセルの a 軸投影図である。DQ18 では、BQ 部位による a 軸方向への均一な π -スタックとクラウンエーテル部位の積層によるチャンネル構造の共存が確認され。また、QP18 では、キノン部位とフェノール部位が a 軸方向に均一に交互積層する事で弱い電荷移動相互作用を形成していた。結晶の濃い赤色は、弱いドナーであるフェノール部位とアクセプターである p -benzoquinone 部位の電荷移動相互作用に起因される。また、 c 軸方向にはフェノール部位とキノン部位が分子間水素結合を形成していた。一方、DH2Q18 結晶では、クラウンエーテルが H_2O 分子を取り込んで結晶化し、 a 軸方向に水素結合が確認されたが、 π -スタックの形成は確認されなかった。

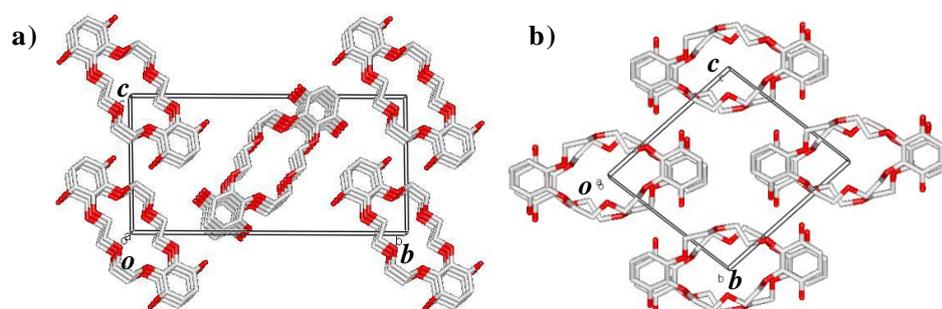


図 3. 結晶 a) DQ18 および b) QP18 のユニットセルの a 軸投影図。

DQ18 の CH_3CN 溶液を用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。溶液中に、 $LiBF_4$ や $NaBF_4$ などの電解質を加える事で、[18]crown-6 部位がイオンを認識した時の電気化学的特性を評価したところ、DQ18 の還元波は正の方向にシフトし、アクセプター性の向上が見られた。当日は、その詳細について報告する。

参考文献

- [1] A. Merz *et al.*, *Synthesis*, **1985**, 626-631.
 [2] T. Oshima *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1235-1240.