

3P-056

キノン・ヒドロキノン縮合型クラウンエーテルの結晶構造と包接イオン価数に依存した酸化還元特性

(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 Structures and Recognizing Ionic-Valence Dependent Redox Properties of Quinone- 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】キノンおよびヒ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興味深い分子である。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の形成が期待できる。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、これら分子の結晶中の分子配列様式と、イオン認識と連動した酸化還元特性に関する検討を試みた。

【実験】DQ18 と DH2Q18 は、既報により合成した。^[1, 2] また、QP18 は Phenol 縮合[18]crown-6 の酸化反応を制御する事で新規に合成した。これら3種類の分子について、

単結晶を作製し結晶中のパッキング様式を検討した。また、クラウンエーテル部位がアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを包接した際の酸化還元特性の変化を評価した。

【結果・考察】図2は、DQ18 および QP18 結晶のユニットセルの *a* 軸投影図である。DQ18 では、BQ 部位が *a* 軸方向へ均一に face-to-face で π -スタックし、同時にクラウンエーテル部位の均一な積層によるチャンネル構造の形成が見られた。また、QP18

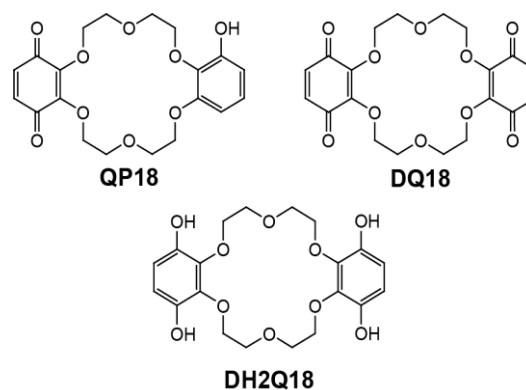


図 1. 本研究で用いた分子。

結晶では、電子アクセプターであるキノン部位と弱い電子ドナーであるフェノール部位が a 軸方向に均一に交互積層する事で、電荷移動相互作用による結晶の形成が確認された。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ていた。ハイドロキノンは π ダイマーを形成していたが、他に有効な分子間相互作用は観測されなかった。

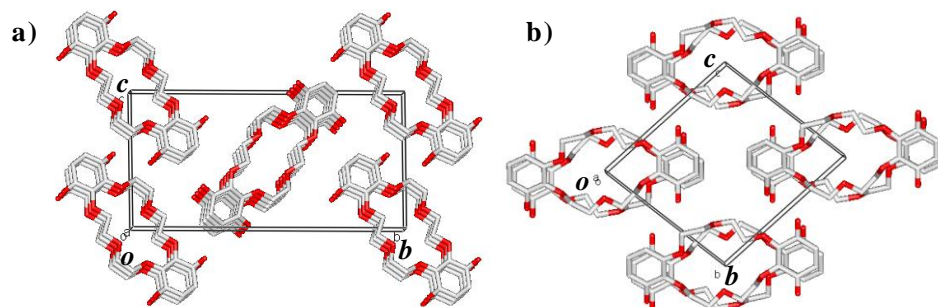


図 2. 結晶 a) DQ18 および b) QP18 のユニットセルの a 軸投影図。

DQ18 の酸化還元特性は、フリーの DQ18 および一価イオンであるアルカリ金属イオンを 10 等量添加した条件で、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法を用いて評価した (vs Ag/AgCl, 0.1 M TBABF₄, Pt, in DMF, scan rate = 50 mV/s)。溶液中に LiPF₆ や NaPF₆ などの各種電解質を添加する事で、ジアニオンラジカルの形成に伴う還元電位が正方向へシフトし、イオンの包接による電子受容性の増大が見られた。K⁺イオンを添加した際の電位の変位量は $\Delta E = +46.6$ mV と最も大きくなり、[18]crown-6 の環サイズに最適なイオン半径である事と一致した。一方、二価イオンであるアルカリ土類金属イオンを添加した場合には、不可逆な第一還元波が観測された。二価イオンの包接により、ジアニオンラジカル体が不安定化していることが示唆される。当日は、QP18 および DH2Q18 についても酸化還元特性の詳細について報告する。

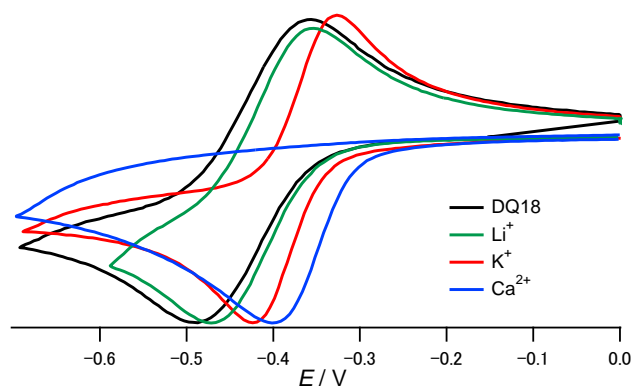


図 3. DQ18 の CV。

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.