

ローンペア- π 相互作用に基づく新規層状ビスマス配位高分子の合成

(東理大理¹) ○山岡 大隼¹・大坪 主弥¹

Synthesis of a layered type Bi coordination polymer based on the lone pair- π interaction
(¹Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Haruto Yamaoka,¹ Kazuya Otsubo¹

Lone pair- π interaction is the intermolecular interaction between a lone pair of oxygen, nitrogen, and halogen atoms and an π -electron cloud of aromatic ring of a ligand.

This time, we successfully synthesized a novel layered type bismuth (III) coordination polymer $\text{Bi}(\text{PCA})(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) by the reaction of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and H_3PCA (protocatechuic acid: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$). The central Bi_2O_{10} cores are linked by PCA^{3-} to form the 2D layer structure. Each layers is connected in an interdigitated manner by the $6s^2$ lone pair- π interaction and π - π interaction among to the Bi_2O_{10} cores and the PCA ligands as show in Fig 1. Details are presented.

Keywords : Bismuth; Coordination Polymer; Crystal Structure; Electron State; Lone Pair

ローンペア- π 相互作用は、酸素や窒素、ハロゲン原子の持つローンペアと有機分子の芳香環の π 電子雲によって形成される分子間相互作用である⁽¹⁾。Pb(II)や Bi(III)は $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ の電子配置をもち、 $6s^2$ ローンペアが張り出すことで特徴的な配位様式を持つことが知られているが、これらのカチオンのローンペアによるローンペア- π 相互作用が錯体の結晶構造中に見出されるものはない。

今回我々は $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とプロトカテク酸 (H_3PCA : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$) との反応により新規の層状配位高分子 $\text{Bi}(\text{PCA})(\text{H}_2\text{O})$ (**1**)の合成に成功した。Figure 1 に **1** の結晶構造を示す。金属中心である Bi(III)が二核構造となり Bi_2O_{10} コアを形成し、それらが PCA^{3-} によって架橋されることで二次元層状構造が形成されている。この二次元層同士が Bi(III)の持つ $6s^2$ ローンペアと配位子の芳香環の間のローンペア- π 相互作用と、芳香環同士の π - π 相互作用によって交互に結合様式でつながった特異な結晶構造を持つことが明らかとなった。詳細は当日報告する。

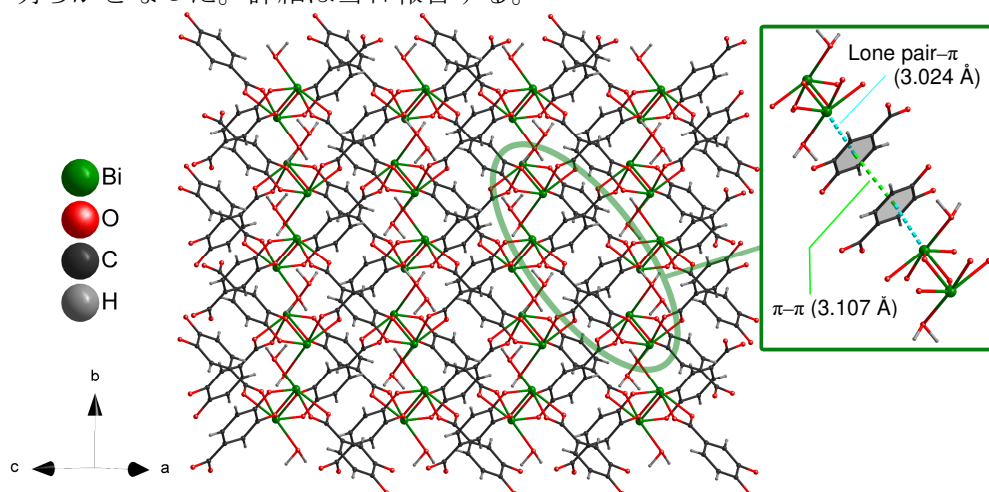


Figure 1. 単結晶 X 線構造解析による **1** の結晶構造 (90 K)

(1) Mooibroek, T. J., Gamez, P., Reedijk, J. *Cryst. Eng. Comm.* **10**, 1501-1515 (2008).