

銀(I) ジアゾフルオレン配位高分子の合成とベイポクロミズム挙動

(近畿大理工¹) ○堤 壮汰¹・Zi Lang Goo¹・竹入 史隆¹・杉本 邦久¹

Synthesis of silver(I) diazofluorene coordination polymers with vapochromic behavior

(Kindai University) ○Sota Tsutsumi, Zi Lang Goo, Fumitaka Takeiri, Kunihiisa Sugimoto

4,5-Diazafluorene derivatives, which possess a chelating site similar to that of 2,2'-bipyridine derivatives, have a longer N-N distance than bipyridine derivatives and exhibit weaker overlap between the nitrogen lone pair and the metal orbitals. These derivatives are expected to exhibit unique structures and properties when used in constructing metal coordination polymers. In this presentation, we report on the synthesis, structure, and vapochromic behavior of a novel silver(I) complex [Ag(cadaf)] (KDU-1), which incorporates a diazafluorene ligand bearing a carboxyl group (9-(4-carboxyanilino)-4,5-diazafluorene = cadaf). KDU-1 was obtained as yellow crystals by reacting AgClO₄ with cadaf. Single-crystal X-ray diffraction analysis of these yellow crystals revealed an interpenetrating structure in which zigzag chains overlap in a crisscross fashion (Fig. 1). Furthermore, it was found that when methanol is present in the pores of the crystal structure, the crystals appear yellow, whereas in the absence of methanol, they appear orange. Structural analysis also showed that immersing the yellow crystals in ethanol replaces the solvent molecules within the crystal structure. In addition, KDU-1 crystals turn orange upon drying and revert to yellow when exposed to methanol vapor. This reversible color change demonstrates that KDU-1 exhibits vapochromism.

2,2'-ビピリジン誘導体と類似のキレート部位を有する 4,5-ジアゾフルオレン誘導体は、ビピリジン誘導体に比べて N-N 間の距離が長く、窒素の孤立対と金属軌道の重なりが小さいため、配位高分子の構築において特異な構造や物性の発現が期待されている。本発表では、カルボキシ基を有するジアゾフルオレン配位子である 9-(4-carboxyanilino)-4,5-diazafluorene (cadaf)を用いた新規な銀(I)錯体[Ag(cadaf)] (KDU-1)の合成、構造及びベイポクロミズム挙動について報告する。KDU-1 は、AgClO₄ と cadaf を反応させることにより黄色結晶として得られた。この黄色結晶について単結晶構造解析を行った結果、ジグザグ鎖が交差するように重なった相互貫入型の構造であることが明らかになった(Fig. 1)。また、結晶構造の空孔内に含まれる溶媒分子は、MeOH を含む場合には黄色、含まない場合には橙色を示すことがわかった。また、黄色結晶は、EtOH 溶媒に浸すことで、結晶構造中の溶媒が置換されることが構造解析により明らかとなった。さらに、KDU-1 の結晶を乾燥させると橙色に変化し、MeOH 蒸気下に静置すると黄色に戻る挙動が可逆的に起こることから、KDU-1 がベイポクロミズムを示すことが明らかとなった。

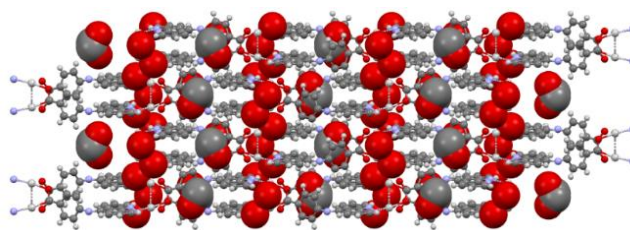


Fig. 1 Packing structure of [Ag(cadaf)] in MeOH