

論文の内容の要旨

論文題目 Creation of Photo- and Proton-Responsive Azo-conjugated Metalladithiolene System

(アゾ共役メタラジチオレン系の創製と光・プロトン応答)

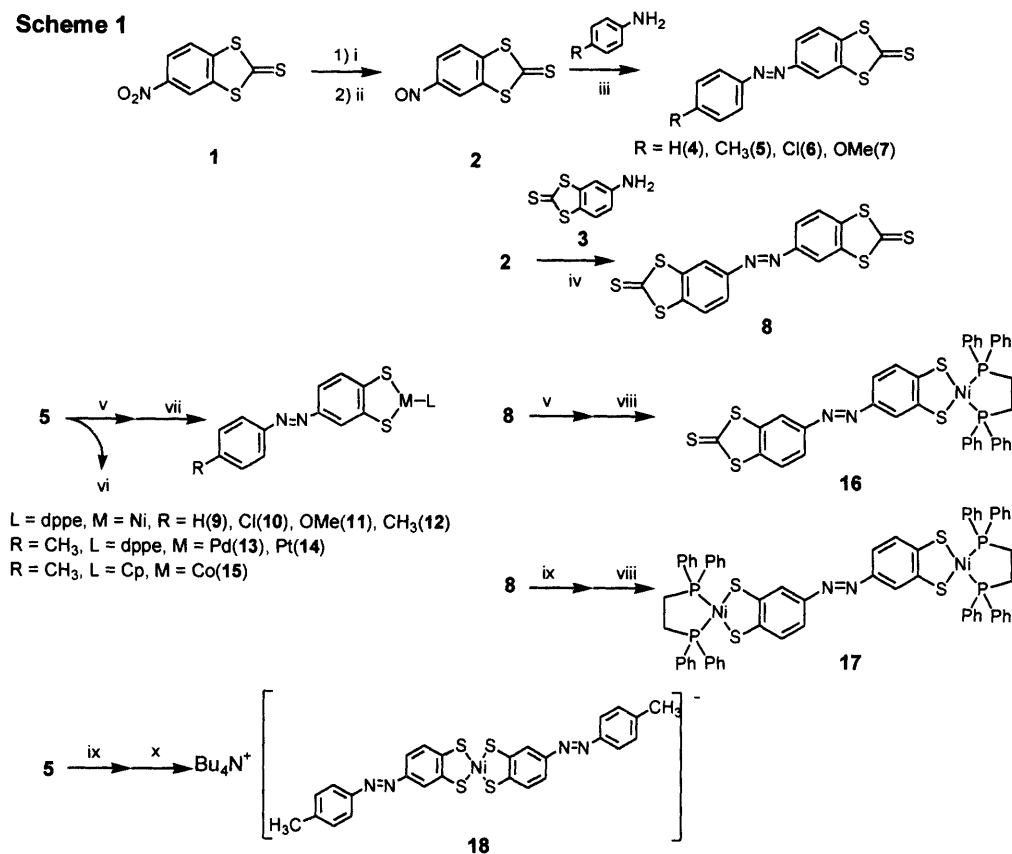
氏 名 二瓶 雅之

アゾベンゼン類は光、熱による可逆な trans-cis 異性化挙動を示すことで知られており、その物性は共役系で連結された置換基の影響を強く受ける。一方遷移金属ジチオレン錯体は芳香属性を有していることから特異な物性、反応性を示す。したがってアゾ共役メタラジチオレン系は、メタラジチオレンとアゾ基との π 共役系を通じた強い電子的相互作用により、新たな物性の発現が期待される。この観点から本研究では、アゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法を確立し、得られた新規錯体群の物性について、系統的に解析することを目的とした。その結果これまでのアゾ化合物には見られない新たな物性の発現を見出した。

【アゾ共役メタラジチオレン系の合成】

本研究において、アゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法を確立した。(Scheme 1) ニトロ化合物 **1** を還元して得られるニトロソ化合物 **2** は、酸化に対して不安定なジチオレート部位を保護した化合物であり、任意のアニリン誘導体との縮合反応により多様なメタラジチオレン配位子前駆体の合成が可能である。そこで配位子前駆体として、アゾベンゼンのパラ位に各種置換基を導入した化合物 **4-7**、及び二核錯体の配位子前駆体となる化合物 **8** をそれぞれ合成した。また、配位子前駆体 **4-7** から dppe-M 錯体 **9-14**、及び CpCo 錯体 **15** を、また化合物 **8** から単核錯体 **16** 及び二核錯体 **17** を、さらにアゾベンゼン部位を二つ有する錯体 **18** をそれぞれ新規合成した。

Scheme 1



Reagents: i, Zn, NH_4Cl , $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; ii, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; iii, CH_3COOH , MeOH ; iv, CH_3COOH , MeOH , CHCl_3 ; v, PhLi , THF ; vi, $\text{S}=\text{C}(\text{Ph})_2$; vii, $\text{dppeMCl}_2(9-14)$, $\text{CpCoCl}_2(\text{CO})$ (5); viii, dppeNiCl_2 ; ix, KOH , $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; x, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Bu_4NBr .

【dppe-M 錯体 9-14 の構造と物性】

分子構造 X線結晶構造解析により Ni、Pd、Pt 錯体 12-14 の構造について明らかにした。Figure 1 に Pt 錯体 14 の構造を示す。その結果、これらの錯体のメタラジチオレン部位の構造は通常メタラジチオレンとほぼ同様であることがわかった。アゾベンゼン部位はトランス構造を有しているが、平面性、アゾ基の二重結合長につ

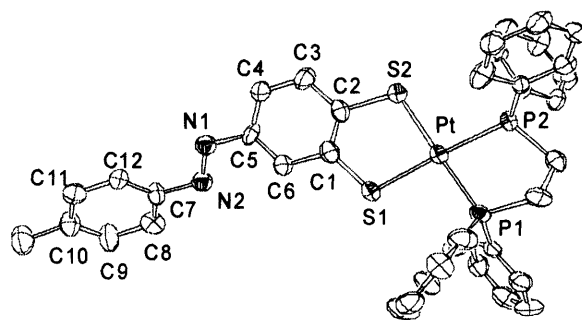


Figure 1. ORTEP plot of **14** with 50% probability ellipsoids.

いては中心金属の種類により大きな違いが見られた。アゾ基の二重結合長は Ni、Pd 錯体(1.25, 1.26 Å) については通常の有機アゾベンゼン化合物(1.23–1.27Å)と同様であるが、Pt 錯体 **14** においては 1.32 Å と非常に長く、二重結合性が弱められていることが解った。また、通常のアゾベンゼン化合物が高い平面性を有しているのに対してアゾ共役メタラジチオレン系、特に Pt 錯体 **14** においてはアゾベンゼン部位が大きくひずんで平面性が失われていることが解った。これらのアゾベンゼン部位の構造の特異性はアゾ部位とメタラジチオレン部位と

の強い電子的相互作用によるものと考えられる。

プロトン応答 アゾ共役メタラジチオレン系は酸添加により、他に観測例のなかったアゾ基への可逆なプロトネーション挙動を示すことを見出した(Scheme 2)。Figure 2 に錯体 12-14 のアセトニトリル溶液、及びこれらに CF₃SO₃H を加えた溶液のスペクトルを示す。各錯体ともに酸添加によるプロトン付加体の生成に伴ってアゾ基の吸収の強度の減少及び、可視領域 600 nm 付近にメタラジチオレン環からアゾ基への配位子内電荷移動遷移に由来する新たな強い吸収が観測された。また、このプロトン付加体は *t*-BuOK の添加による脱プロトン反応を可逆に示すことが解った。この可逆なプロトン応答はアゾ基とメタラジチオレン環との強い電子的相互作用による共鳴安定化によりアゾ基の塩基性が増したことによると考えられる。

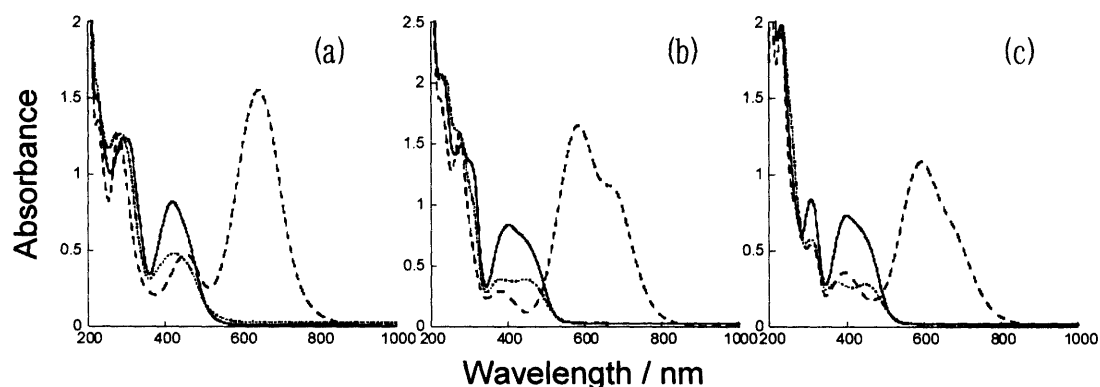


Figure 2. UV-Vis spectra of **12** (a), **13** (b) and **14** (c) in MeCN at 23.3 °C before photoirradiation (trans form) (solid line), after photoirradiation by UV light at 405 nm (dotted line), and upon addition of CF₃SO₃H (dashed line).

異性化挙動 錯体 12-14 はそれぞれ、405 nm

の光照射による trans-to-cis 異性化反応を、また Pt, Pd 錯体 **13**, **14** は 310 nm、Ni 錯体 **12** については 360 nm の光照射による cis-to-trans 異性化反応をそれぞれ可逆に示すことが解った (Figure 2)。ここで有機アゾベンゼン類と異なりアゾ共役メタラジチオレン系においては、cis-to-trans 異性化反応に要する光のエネルギーは trans-to-cis 異性化反応の際より高い。この励起エネルギーの逆転は通常の有機アゾベンゼン化合物には見られないものである。またこれら

の錯体は室温暗所放置により cis-to-trans 異性化挙動を示すことが解った。Table 1 に錯体 12-14 の熱的な cis-to-trans 異性化反応の反応速度定数 *k* を示す。また、各種置換基を導入し

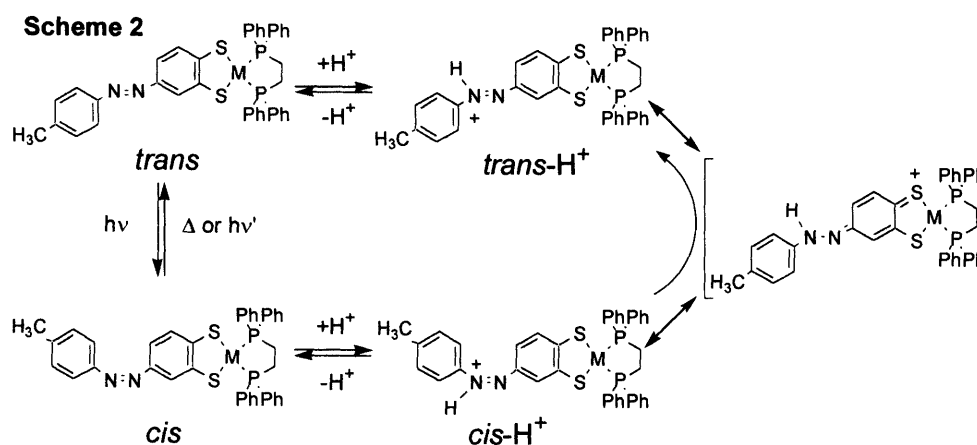
Table 1. Cis-to-trans Thermal Isomerization Rate Constants^{a)} and Proton-catalyzed Isomerization Rate Constants^{b)} of **12-14**

Complex	10 ⁵ <i>k</i> / s ⁻¹	10 ⁵ <i>k</i> _{acid} / s ⁻¹
12	4.4	21
13	4.3	75
14	3.5	510

a) The rate constant *k* was obtained in acetonitrile at 23.3 °C, b) The rate constant *k*_{acid} was obtained in MeCN at 23.3 °C upon addition of 0.01 eq. of CF₃SO₃H.

た Ni 錯体 9-12 の熱的異性化反応速度は置換基の種類に強く依存し、有機アゾベンゼン化合物の異性化に関する置換基定数により説明付けられることを明らかにした。

プロトンを触媒とした cis-to-trans 異性化反応 Pt、Pd、Ni 錯体 12-14 のシス体は、熱的異性化挙動を示す以外に、通常の有機アゾベンゼン化合物には見られないプロトンを触媒とした新規異性化経路を有していることを見出した(Scheme 2)。この異性化の反応速度定数 k_{acid} を Table 1 に示した。その結果通常の熱的異性化反応の反応速度定数 k は中心金属の種類にあまり影響を受けなかったのに対し、 k_{acid} は中心金属の違いに強く依存している。その結果このプロトンを触媒とした異性化はメタラジチオレン部位が還元されにくくなればなるほど通常の熱的異性化に比べて加速されていることが解った。さらにこのメタラジチオレン錯体部位の酸化還元電位と反応速度定数 k_{acid} は指数関数的に比例していることを明らかにした。



【他の錯体の物性】

Co 錯体 15 は可逆な光応答を示すが、trans-to-cis 光異性化反応は他の錯体に比べて抑制されることが解った。これはこの錯体に特徴的な可視領域の LMCT バンドへの励起エネルギー移動によるものと考えられる。また、単核錯体 16 は可逆な光応答を示すのに対して二核錯体 17 においては顕著な光応答は観測されなかった。これは錯体 17 のシス体における配位子間の立体反発による不安定化が原因であると考えられる。錯体 18 においては他の遷移状態への励起エネルギー移動により光に対して明快な応答を示さなかった。しかし、すべての錯体においてプロトンに対しては可逆な応答を示し、錯体 17 は二つのメタラジチオレン環からの強い電子供与より近赤外領域 800 nm に非常に強い吸収を示すことを見出した。また、錯体 18 のプロトン付加体においては近赤外領域まで広がる幅広い吸収を示した。

【結論】 アゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法を確立し、各種アゾメタラジチオレン錯体共役系の合成に成功した。アゾメタラジチオレン錯体は通常の可逆な trans-cis 光応答のみならず、可逆なプロトン応答を示すことが解った。さらに、光とプロトンを組み合わせた新規異性化経路を見出した。さらにアゾ共役メタラジチオレン系の物性を検討し、構造と物性の相関を明らかにした。