

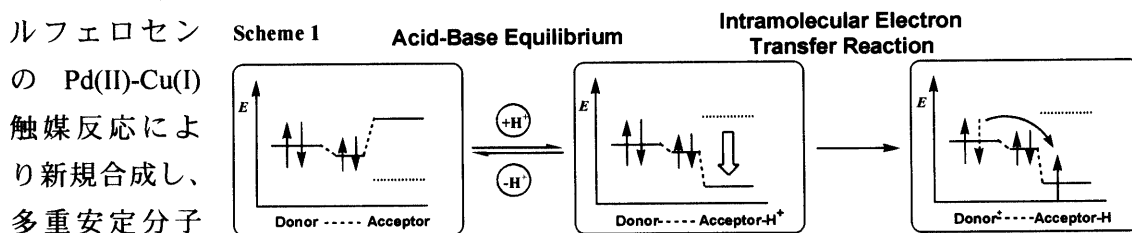
論文の内容の要旨

論文題目 Proton-Coupled Intramolecular Electron Transfer and Valence Tautomerization
in the Ferrocene-Quinone π -Conjugated Donor-Acceptor System
(フェロセン-キノン共役ドナー-アクセプター系におけるプロトン駆動分子
内電子移動と原子価互変異性)

氏 名 村 田 昌 樹

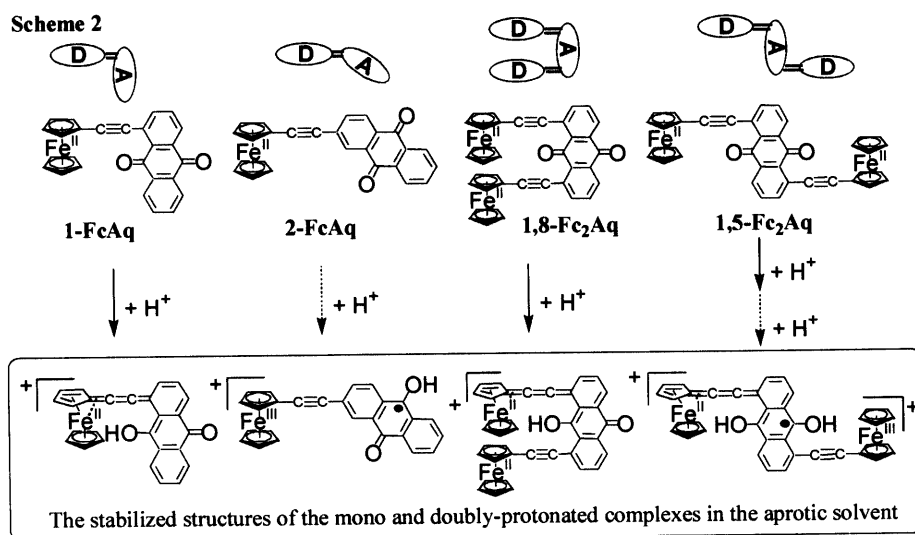
エネルギーレベルの接近したドナー(D)とアクセプター(A)を π 共役鎖で連結し同一分子内に組み込むことは、D-A間での電子移動反応が障害となるため直接的な合成アプローチには困難が伴う。しかしながら、ドナーレベルとアクセプターレベルが離れた状態で接合した後外部刺激によって両者のエネルギーレベルを近接することが出来れば、D-A間での分子内電子移動が誘起されうる(Scheme 1)。さらに、金属錯体を用いることで、分子内電子移動に伴った原子価互変異性の発現が期待できる。原子価互変異性体間は僅かなエネルギーで可逆に往来できることから、構造・電子・磁気・光学特性が大きく変化する多重安定分子系となる点で、基礎及び応用の両面から非常に興味深い。

しかしながら、D-A間での完全かつ可逆な分子内電子移動、原子価互変異性によるダイナミックな構造・物性変換を実現した報告例は今までなかった。筆者は、外場の影響を受けにくいフェロセンをドナー、プロトン付加によって大きくアクセプターレベルを変化できるキノン類をアクセプターとし、置換位置、置換数の異なる種々のフェロセン-キノン D-A 共役系(1-FcAq, 2-FcAq, 1,8-Fc₂Aq, 1,5-Fc₂Aq)を対応するプロモアントラキノン類とエチニルフェロセン



系の創製を目指した。

その結果、本系では、非プロトン性溶媒中における有機酸の添加によってプロトンと連動した分子内電子移動反応が可逆に起こり



(Scheme 2)、D-A 共役系が 100% 新たな安定化状態に変換でき、置換位置、置換数によって鉄 2 価構造変換型錯体(1-FcAq、1,8-Fc₂Aq)、鉄 3 価スピル分離型錯体(2-FcAq、1,5-Fc₂Aq)と異なる原子価互変異性体で安定化することを明らかにした。さらにプロトン付加型錯体は、固体状態において、原子価互変異性体間の存在比が温度依存性を示し、熱的に構造・磁性が変換できることを明らかにした。ここでは、1-FcAq、1,5-Fc₂Aq の溶液中及び固体状態での構造と物性の結果を具体的に示す。

【1-FcAq におけるプロトン駆動分子内電子移動と原子価互変異性の発現】

1-FcAq について、ベンゾニトリル中、トリフルオロメタンスルホン酸を段階的に添加すると、吸収スペクトルはほぼ定量的な変化を示した。1-FcAq の吸収スペクトルにおいては (Figure 1(a))、MLCT バンドの増加(510 nm)とともに、939 nm に原子価互変異性による遷移に帰属されるブロードで溶媒依存性を持つ大きく揺らいだ吸収が観測された($\Delta\nu_{1/2} = 5200 \text{ cm}^{-1}$)。また、これらの挙動は、非プロトン性溶媒中であれば、トリフルオロ酢酸、BF₃·OEt₂、

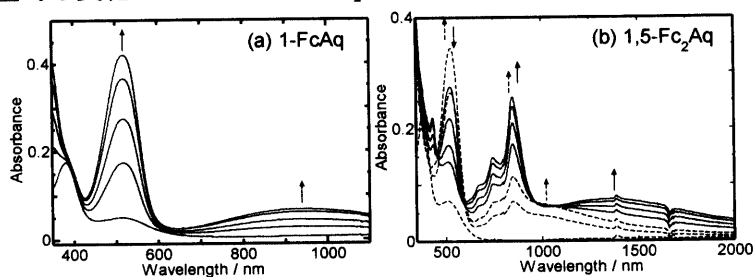


Figure 1 (a) UV-vis-near-IR spectral change of 1-FcAq ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) in benzonitrile upon addition of 0-2 equiv of CF₃SO₃H. (b) UV-vis-near-IR spectral change of 1,5-Fc₂Aq ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) in benzonitrile upon addition of 0-2 equiv (dotted lines and arrows) and 2-4 equiv (solid lines and arrows) of CF₃SO₃H.

Gd(OTf)₃ 錯体の添加によっても誘発されることを見出した。ESI-mass スペクトルより有機酸添加による挙動変化が 1H⁺ 付加であることを確認し、

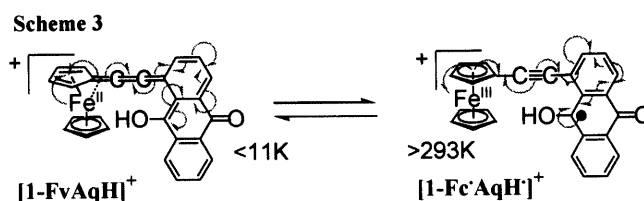


Table 1 Redox Potentials of Ferrocene-Antraquinone Complexes and Their Protonated Species^a

	$E^{\circ}_{\text{Red}} / \text{V}$			$E^{\circ}_{\text{Ox}} / \text{V}$		
1-FcAq	-1.83(Aq)	-1.39(Aq)		0.11(Fc)		
[1-FvAqH]⁺		-1.05(AqH)	-0.31(AqH)		0.30(Fv)	
1,5-Fc₂Aq	-1.78(Aq)	-1.39(Aq)		0.11(2e ⁻ , Fc)		
[1,5-FcFvAqH]⁺		-1.07(AqH)	-0.32(AqH)	0.11(Fc)	0.27(Fv)	
[1,5-Fc FvAqH₂]²⁺			-0.16(AqH ₂)	0.11(Fc ⁺)	0.27(Fv)	0.42(AqH ₂)

^a Cyclic voltammetry of the complexes (0.3-0.5 mM) was carried out at a glassy carbon electrode in 0.1 M Bu₄NClO₄/dichloromethane at 0.1 V/s. E°_{Red} and E°_{Ox} are referred to ferrocene/ferrocenium.

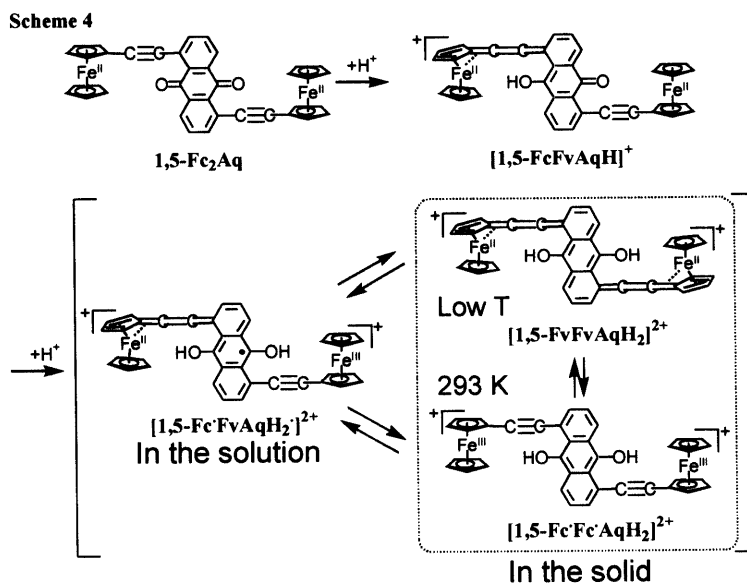
¹H NMR、¹³C NMR、元素分析より、D-A 間での分子内電子移動によりフルベン-ブタトリエン構造を有する鉄 2 価反磁性構造変換型錯体が生成したことを明らかにした(Scheme 2)。プロトン付加による分子内電子移動は、共役系の再配列を伴う構造変換を誘発し、鉄中心の電子数は変化せずフェロセンの Cp 環のπ電子が Cp 環外へ電子移動を起こしフルベン-ブタトリエン構造、鉄中心はη⁶に近い状態で安定化していることがわかった。**1-FcAq** の電気化学測定より(Table 1)、酸添加によってフェロセンの応答は正側にシフトし(0.11→0.30 V vs. Fc/Fc⁺)、Cp 環と鉄中心の配位環境に変化が起こりフルベン骨格となることで鉄中心の電子密度が低下し構造変換型錯体([**1-FvAqH**]⁺)となることがレドックス応答からも支持された。

1-FcAq の 1H⁺付加型錯体を固体として単離し、4 K~293 K の温度領域における ⁵⁷Fe メスバウアー分光を行ったところ、各測定温度におけるメスバウアースペクトルより、温度によって構造及び価数が変化し、鉄 2 価反磁性構造変換型錯体と鉄 3 価常磁性スピン分離型錯体との間で、原子価互変異性による相転移が起こることを明らかにした(Scheme 3)。**1-FcAq** の 1H⁺付加型錯体の固体状態は、室温で鉄 3 価フェロセニウムとしてのみ存在し、低温になるに従って全温度領域で鉄 3 価のピークの減衰が観測された。11K では完全に鉄 3 価のスペクトルは消失し、フェロセンの鉄 2 価のピークに比べて四極子分裂が小さいフルベン錯体の鉄 2 価に特徴的なピークのみが観測された。このことより、高温相はスピン分離型錯体 [**1-Fc AqH**]⁺、低温相は構造変換型錯体 [**1-FvAqH**]⁺として存在し、熱的に共役 D-A 分子間での分子内電子移動が誘起されることを明らかにした。

【**1,5-Fc₂Aq** におけるプロトン駆動分子内電子移動と原子価互変異性の定量解析】

1,5-Fc₂Aq の非プロトン性溶媒中での有機酸の添加は 2 段階の挙動を示し、ESI-mass スペクトルより段階的な 2H⁺付加であることが明らかになった。吸収スペクトルでは(Figure 1(b))、1H⁺付加によって構造変換型錯体になったのち、2H⁺付加によって 750 nm 付近にアントラセミキノンラジカルに由来する鋭いバンドが観測された。2H⁺付加型錯体は常磁性錯体となり、ESR スペクトルより(凍結 MeCN 溶液, 5 K)、アントラセミキノンラジカルの強いシグナル($g = 2.00$)とともに、フェロセニウムに特徴的な低スピン鉄 3 価のシグナル($g_{\parallel} = 4.12$, $g_{\perp} = 1.50$)が観測された。2つのシグナルが独立していることから、プロトン駆動分子内電子移動によって D 部位と A 部位のそれぞれにスピンの独立して存在する、鉄 3 価常磁性スピン分離型錯

体 $[1,5\text{-Fc FvAqH}_2]^{2+}$ へと変換されることを明らかにした(Scheme 4)。電気化学測定では(Table 1)、吸収スペクトル変化と同様に2段階の変化を示し、最初に**1-FcAq**と同じ応答を示した後($[1,5\text{-FcFvAqH}]^+$)、更なる変化によって、フェロセン(0.11 V)とフルベン錯体(0.27 V)の中間に自然電位がシフトし(0.20 V)、フェロセニウム(Fe(III))、フルベン錯体(Fe(II))で存在しスピン分離型錯体となっていることを示した。



1,5-Fc₂Aq の 2H^+ 付加型錯体を固体として単離し、4 K~293 K の温度領域における ^{57}Fe メスバウアー分光、ESR、SQUID 測定を行った。メスバウアースペクトルより、293 K では鉄3価のみが存在し(Figure 2(a))、室温での固体状態は唯一鉄3価の原子価互変異性体 $[1,5\text{-Fc Fc AqH}_2]^{2+}$ であることがわかった。また低温になるに従って全温度領域で鉄3価のピークの減衰が観測され、10 K で鉄3価の比率は0.44 となった(Figure 2(b))。ESR、メスバウアー分光、磁化率測定(SQUID)から各温度における原子価互変異性体の存在比を見積もり、室温ではほぼ $[1,5\text{-Fc Fc AqH}_2]^{2+}$ として存在するが、低温では $[1,5\text{-FvFvAqH}_2]^{2+}$ が混在することを明らかにした。

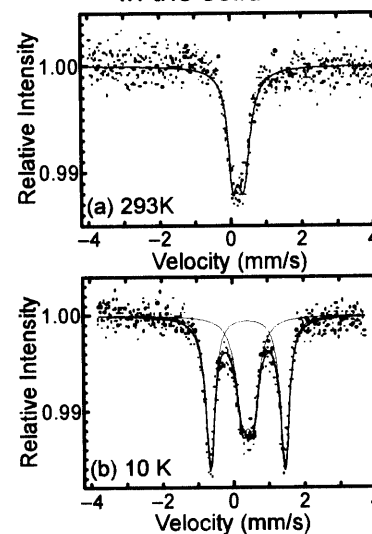


Figure 2 ^{57}Fe Mössbauer spectra of doubly protonated **1,5-Fc₂Aq** at 293 K (a) and 10 K (b).

【結論】

筆者は、フェロセン-アントラキノン共役錯体系を新規合成し、D-A 共役系におけるプロトン駆動分子内電子移動による可逆かつ完全な構造・電子・磁気・光学特性などの物性変換が誘起されることを明らかにした。さらに H^+ 付加型錯体が固体状態で、原子価互変異性による相転移が起こり、わずかな外部刺激で構造・物性が変化する多重安定分子系として有用であることを明らかにした。