

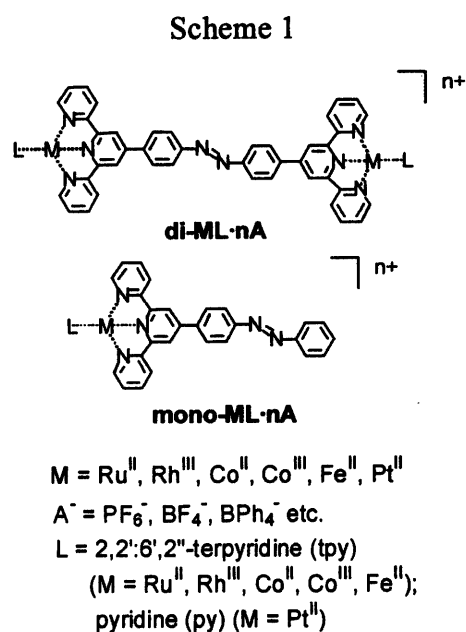
論文の内容の要旨

論文題目 Photoisomerization Behavior of Azobenzene-Conjugated Terpyridine Transition Metal Complexes

(アゾベンゼン共役テルピリジン配位子とした遷移金属錯体の光異性化挙動)

氏 名 豊 智 奈

アゾベンゼンは可逆な *trans-cis* 異性化を起こすことで知られ、そのスイッチング機能を利用した数多くの応用研究が行われている。そのアゾベンゼンに光化学・電気化学的な応答を示す錯体を置換基として連結すると、 π 共役鎖を介してアゾベンゼンと錯体部位との相互作用が可能となる。従って、アゾベンゼンの異性化挙動と錯体部位の特質を併せ持つことにより、更に多機能なスイッチング特性を示す分子の創製が期待できる。本研究では、その錯体ユニットとして、terpyridine を配位子とする遷移金属錯体 ($M = Ru^{II}, Rh^{III}, Co^{II}, Co^{III}, Fe^{II}, Pt^{II}$) を選択し、Scheme 1 に示す錯体を合成した。各錯体における *trans-cis* 異性化挙動、また光化学・電気化学的物性を測定し比較検討を行った結果、有機アゾベンゼン類には見られない現象を見出した。



【 $Ru^{II} \cdot Rh^{III}$ 錯体】 mono-Rutpy $\cdot 2PF_6$ の dimethyl sulfoxide (DMSO) 溶液にアゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移に相当する波長 366 nm の紫外光を照射したときの光異性化に対応する UV-vis 吸収スペ

クトル変化は、アゾベンゼンと比較すると抑制されていた (Fig.1(a)). $^1\text{H-NMR}$ により異性化挙動を追跡すると、trans-cis 異性化が 20%進んでいることが確認された。また、di-Rutpy \cdot 4PF $_6$ においては、全く異性化が起きなかった。Ru 錯体は 500 nm 付近の MLCT を励起することにより $^3\text{MLCT}$ からの発光挙動を示すことで知られている。これらの錯

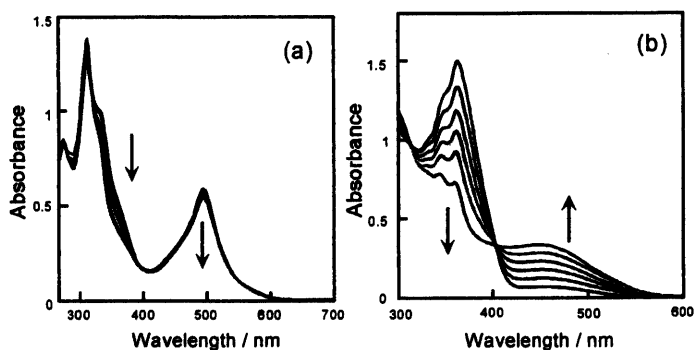


Fig. 1. UV-vis spectral change of mono-Rutpy \cdot 2PF $_6$ in DMSO (1.1×10^{-4} M) for 1 h (a), and mono-Rhtpy \cdot 3PF $_6$ in DMSO (2.8×10^{-4} M) for 5 min (b), upon irradiation at 366 nm.

体においては波長 360 nm で励起しても 500 nm 励起と同様の発光挙動が観測されること (77 K, in MeOH-EtOH = 1:4 (v/v))、また過渡吸収スペクトル測定により (excitation 360 nm, in acetonitrile)、アゾベンゼンから Ru(tpy) $_2$ 部位へのエネルギー移動のために異性化が抑制されることが示された。一方、mono-Rhtpy \cdot 3PF $_6$ の DMSO 溶液に紫外光を照射したときのスペクトル変化 (Fig. 1(b)) は、アゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収強度が減少し、 $n-\pi^*$ 遷移に由来する吸収強度が増大するという、trans \rightarrow cis 異性化挙動を示した。di-Rhtpy 錯体においても類似したスペクトル変化が観測された。cis 体の生成は $^1\text{H-NMR}$, IR 等の測定において確認した。trans \rightarrow cis 光異性化の反応量子収率は溶媒と対イオンに強く依存した (Table 1)。量子収率は有機分子と比べると著しく小さい値となり、また溶媒と対イオンによる強い影響を受けることが示された。溶媒の極性・粘性が高いほど量子収率が小さくなる傾向が見られた。これは、

Table 1 Quantum Yields of Dinuclear and Mononuclear Rh Complexes Dependent on Various Solvents and Counterions

*Solvent	^b Dielectric constant ϵ	^b Viscosity ($\eta/\text{mPa s}$)	Quantum Yield $\Phi_{t \rightarrow c} / 10^{-3}$					
			di-Rhtpy \cdot 6BF $_4$	di-Rhtpy \cdot 6PF $_6$	di-Rhtpy \cdot 6BPh $_4$	mono-Rhtpy \cdot 3BF $_4$	mono-Rhtpy \cdot 3PF $_6$	mono-Rhtpy \cdot 3BPh $_4$
PhCN	25.9	1.27	0.34	0.062	3.9	0.29	c	c
MeCN	36.6	0.369	0.016	0.011	5.1	c	c	5.7
DMF	38.3	1.794	3.4	3.9	5.5	2.7	2.9	2.3
DMA	38.9	1.96	3.5	4.4	5.4	4.2	4.0	4.2
DMSO	47.2	1.99	0.58	1.6	3.3	1.9	1.6	2.1
PC	68.8	2.53	0.052	0.11	1.5	0.042	c	0.25

*PhCN: benzonitrile, MeCN: acetonitrile, DMF: N,N-dimethylformamide, DMA: N,N-dimethylacetamide, DMSO: dimethyl sulfoxide, PC: propylene carbonate

^bDavid R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th edition, CRC Press (1998).

^cNo significant photoisomerization behavior was observed ($\Phi_{t \rightarrow c} < 10^{-6}$).

高極性溶媒分子は錯体カチオンへの溶媒和が強く、異性化における回転体積が増大するためと考えられる。また、対イオンが BPh_4^- の場合、 PF_6^- 、 BF_4^- よりも著しく量子収率が増大した。著しく大きなアニオンである BPh_4^- 類は錯体カチオンとの静電引力が弱く、錯体分子は対イオンによる束縛を受けにくいために異性化が促進されたと考えられる。また、単核錯体は複核錯体より $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ 光異性化が起こりにくいことが示された。 $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ 異性化はアゾ基の $n-\pi^*$ 遷移に相当する波長 430 nm の可視光照射によっては起こらず、加熱することによってのみ非常にゆっくりと観測され ($6.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ at 50 °C in N,N-dimethylformamide for di-Rhtpy-6 BPh_4)、生じた cis 体が常温では長寿命で存在することが示された。

【 Co^{II} ・ Co^{III} ・ Fe^{II} 錯体】 Ru 錯体においては電気化学的に可逆であるが異性化挙動は抑制され、一方 Rh 錯体では異性化は起こるものの電気化学的に不可逆であり、必ずしも目的に見合う物質ではなかった。そこで新たな中心金属として、0 V vs. Ag/Ag^+ 付近に可逆な酸化還元挙動を示す Co 錯体について検討した。Co2 価錯体は単核及び複核錯体の PF_6^- 及び BPh_4^- 塩を、3 価錯体は単核錯体の PF_6^- 塩を合成した。紫外光照射によるスペクトル変化を Fig.2(a)(b)に示す。2 価錯体においては propylene carbonate(PC) や DMSO 溶液において、Rh 錯体と同様の顕著なスペクトル変化が観測され、 $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ 光異性化が起きていることが示された。光異性化の反応量子収率は 10^{-4} 程度であり、Rh 錯体よりもさらに小さな値であった。また、溶媒や対イオンへの依存性、単核および複核錯体における違いは殆どみられなかった。 $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ 異性化は PC 中 BPh_4^- 塩においてのみ、可視光照射、暗所加熱のいずれによっても観測され、60%程度の trans 体の回復が見られた。しかし、PC 中の PF_6^- 塩及び DMSO 中では両方の塩において cis 体が長寿命で存在し、溶媒及び対イオンへの依存性があることが示された。一方、3 価錯体においては溶媒のドナー数が低い 1,2-dichloroethane 中においてのみ、 $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ 光異性化が観測された。しかし 2 価錯体よりも変化は小さく、また、 $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ 異性化は可視光照射、暗所加熱のいずれによっても起こらなかった。ドナー数の高い PC や DMSO などの溶媒中では、3 価から 2 価への還元挙動が起こった。上記の結果より、Co 錯

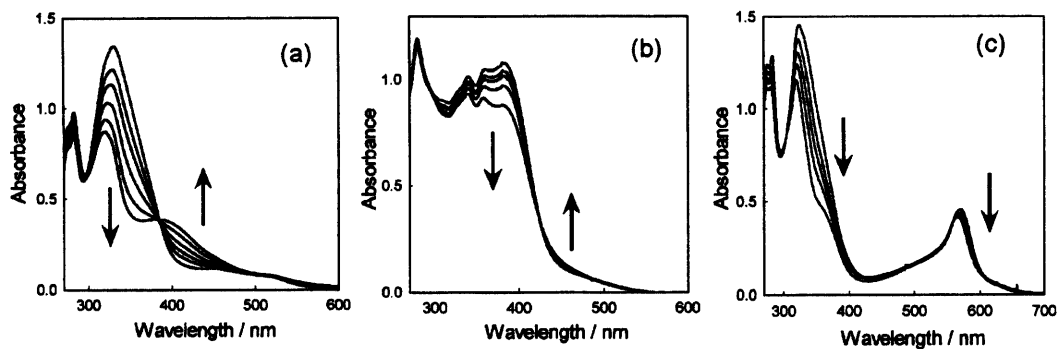


Fig. 2. UV-vis spectral change of mono- Co^{II} tpy- 2PF_6 in PC ($2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) for 40 min (a), mono- Co^{III} tpy- 3PF_6 in 1,2-dichloroethane ($2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$) for 20 min (b), and mono- Fe^{II} tpy- 2PF_6 in acetonitrile ($2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) for 20 min (c), upon irradiation with a 366-nm light.

体においては価数を変化させることで trans-cis 異性化挙動を制御できることが示された。なお、Fe 錯体においては Ru 錯体と同様、アゾベンゼンから Fe(tpy)₂ 部位の MLCT へのエネルギー移動により、trans→cis 光異性化は 15%程度に抑制された(Fig.2(c))。

【Pt^{II} 錯体】 前述の錯体は全て八面体 6 配位錯体であったが、Pt-terpyridine 錯体は d⁸ 配置・平面 4 配位錯体であり、配位子の π-π stacking や MLCT などに由来したさまざまな発光挙動を示すことが特徴的である。同様に発光挙動を示す Ru 錯体においては trans→cis 光異性化が抑制されたが、Pt 錯体は紫外光

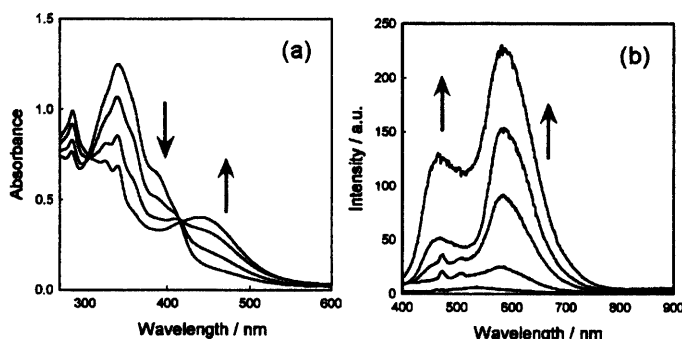


Fig. 3. (a) UV-vis spectral change of mono-Pt(py)₂PF₆ in N,N-dimethylformamide (4.2×10^{-4} M) for 25 min upon irradiation with 366-nm light. (b) Emission spectral change of mono-Pt(py)₂PF₆ in EtOH-MtOH-DMF= 5:5:1 (v/v) at 77 K upon irradiation with 366-nm light. Excitation wavelength was 337 nm.

照射により N,N-dimethylformamide (DMF), DMSO, PC 等のいずれの溶媒中でも顕著な異性化挙動を示した(Fig.3(a))。Fig.3(b)は波長 337 nm の紫外光を励起光とした発光挙動の、cis 体への異性化の進行に伴う変化である。450 nm 付近は配位子の π-π* 遷移、600 nm 付近は MLCT からの発光と帰属された。trans 体においては発光が抑制され、cis 体の存在比率が高まるにつれて、発光強度が増大することが示された。アゾ基は電子求引性であること、またアゾベンゼン自体が全く発光しないことから、π共役効果の大きい trans 体では発光が抑制されるが、cis 体では分子のねじれにより π共役効果が抑制され、Pt-terpyridine 錯体部位特有の発光挙動が観測されたものと考えられる。また、cis→trans 異性化は、いずれの溶媒中においても可視光照射及び暗所加熱により起こり、60–80%程度の trans 体の回復が見られた。trans→cis 光異性化の量子収率は 10⁻³ 程度であること、また、cis→trans 異性化速度が大きい (1.2×10^{-4} s⁻¹ at 50 °C in DMF for mono-Pt(py)₂PF₆) ことから、同じく可逆な異性化を示す Co 錯体と比較してより優れたスイッチングを示し、更に発光と異性化が連動した Pt 錯体は多重機能性分子であるといえる。

【結論】 アゾベンゼン共役テルピリジン配位子とした錯体における異性化挙動は、中心金属の種類や溶媒、対イオンに強く依存した。可逆な異性化挙動が起こる Co 及び Pt 錯体ではアゾベンゼンの異性化と錯体部位の性質の連動により、多機能なスイッチングを示す分子としての応用が期待できる。