

論文内容の要旨

論文題目： Synthesis of Azobenzene-attached Metal Complexes and Their Photochromism-hybrid Functionalities

(アゾベンゼン金属錯体の合成およびそれらのフォトクロミズム複合機能の研究)

氏名 坂本 和子

金属錯体では、多様な電子的、光学および磁氣的性質をもつ有機配位子を分子内に組み込み、その配位子と金属中心との相互作用によって、さらに多様な物性や機能の発現が可能である。アゾベンゼンは、光照射によるトランス体とシス体の異性化によって分子の対称性と π 共役長が可逆的に変わるとともに、大きな体積変化を生じ、メモリ材料や液晶への応用を視野に入れた研究が数多く行われているフォトクロミック分子材料である。本研究では、そのアゾベンゼンの特徴を金属錯体の特性と組み合わせて、両者の特性を組み合わせた複合機能を発現させることを目的とし、フェロセニルアゾベンゼン類とアゾベンゼン結合サリチルアミド錯体の合成と性質の研究をおこなった。また、これらの機能性錯体の集合体における光異性化挙動を調べた。論文の Chapter 1 に序章として研究の背景について記述した。

Chapter 2 では 3-フェロセニルアゾベンゼン (3-FcAB) 誘導体の性質について述べる。3-FcAB (1) について、これまで当研究室で見出されてきた物性について Scheme 1 に示す。アゾベンゼンのトランス体からシス体への異性化は、320 nm 付近の π - π^* 遷移を紫外

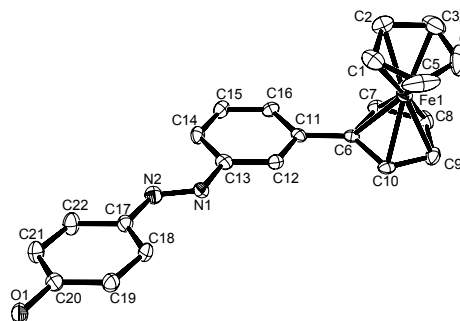
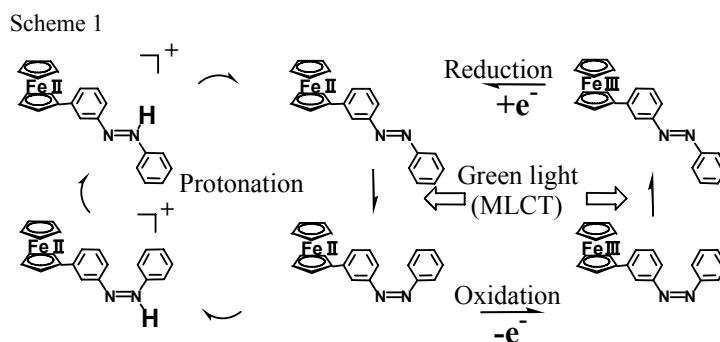
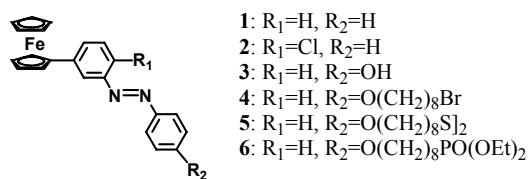


Figure 2. ORTEP drawing of 3-Fc-4'-OHAB (3).

光照射により励起することにより起こり、シス体からトランス体への異性化は、405 nm の n- π^* 遷移を青色光照射で励起することにより起こる。3-FcAB は、フェロセンを結合していることにより、500 nm 付近に MLCT 吸収帯が生じるため、上記のアゾベンゼンの性質に加えて、

Chart 1. 3-FcAB derivatives.



546 nm の緑色光照射によってトランス体からシス体に異性化する。また、シス体のフェロセン部分を酸化してフェロセニウムイオンにすると、

Table 1. UV-vis Absorption Spectral Data and cis Molar Ratios in the PSS on Monochromatic Light Irradiation of FcAB Derivatives.

	$\lambda_{\max,1}$ (nm) / $\epsilon_{\max,1}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	Θ_{cis}	$\lambda_{\max,2}$ (nm) / $\epsilon_{\max,2}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^e	$\Theta_{\text{cis}}^{546\text{nm}}$
1	319 / 21400	61% ^c	444 / 1851	35%
2	319 / 22900	39% ^c	448 / 1512	47%
3	346 / 25800	~ 0% ^c	428 / 1969	~0%
4	348 / 26000	68% ^c	430 / 2050	8%
5	348 / 30100	81% ^c	420 / 2271	2%
6	352 / 29800	77% ^b	429 / 2493	9%

同じ緑色光を照射することで、トランス体に異性化する。よって、フェロセンのレドックスによって単一の緑色光でアゾベンゼンの異性化を

可逆的に起こすことが可能である。本研究では、**1** の誘導体を合成し、その構造を明らかにするとともに、光異性化に及ぼす影響を調べた。Figure 1 はヒドロキシル基を有する誘導体、**3-Fc-4'-OHAB (3)** のトランス体の ORTEP 図を示す。フェロセニル基のシクロペンタジエニル環およびアゾベンゼンはほぼ平面上にあり、 π 共役が広がっていることを示している。

いくつかの他の誘導体についても結晶構造を得ることもできた。アゾ基を挟んだベンゼン環同士のねじれの角度は 546 nm における異性化率の大きさとはほぼ比例関係にあるようにも見えるがこれはパッキングによる影響ではないかと考えている。Table 1 に各誘導体の光学特性および光異性化のデータを示す(Chart 1 に略号と構造を示す)。すべての誘導体の中で、クロロ基を 5 位にもつものが最も緑色光による異性化率が高くなっているが、**2** から得られる 3 種のアルコキシ基をもつ誘導体 **3**、**4**、**5** についてはどれも π - π^* 吸収帯が 3-FcAB に比べてレッドシフトしており、緑色光による異性化率が減少している。電子供与性基によって基底状態のエネルギー準位が高くなり、n- π^* と MLCT の重なりが大きくなるためではないかと考えられる。

Chapter 3 および 4 に、3-FcAB の集合体である単分子膜と dendritic の研究についてそれぞれ説明した。3-FcAB 自己集合単分子膜 SAM の作製は二種類の基板を用いて行った。一つは天然マイカに金 (1000 Å) を蒸着したもので、水素炎によるアニール処理を施して(111)面を析出させた後、ジスルフィド体のクロロホルム溶液に浸漬させた。サイク

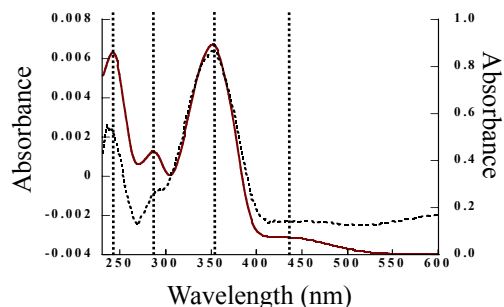


Figure 5. UV-vis spectra of (3-FcABS)₂ solution in CH₂Cl₂ (solid line) and of SAM (dashed line).

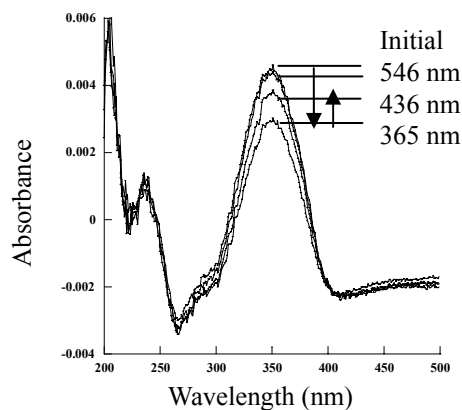
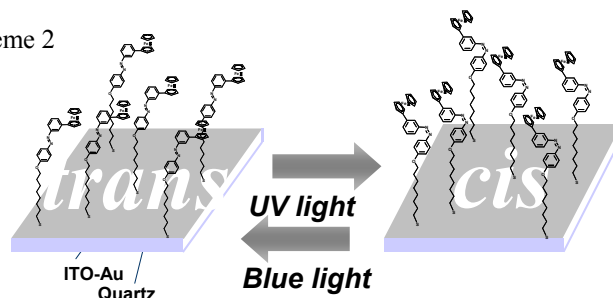


Figure 6. UV-vis spectra of (3-FcABS)₂ SAM on ITO-Au electrode after irradiation.

リックボルタンメトリーを測定したところ安定な単分子膜が作製できたことが確かめられた。ピーク電流は 100 mV/sec 以下の範囲では掃引速度に比例し、表面種の挙動を示したが、より高い速度では電子移動律速による直線関係からのずれがみられた。一方、SAM の吸収分光測定と電気化学測定を同時に行うために、光を透過し、かつジスルフィド体による SAM を作製できる電極として人工石英 (SUPRASIL) に ITO (970 Å)、金 (100 Å) を順にスパッタした基板を用いた。この膜に対して光照射を行ったところ、光照射による可逆的な異性化挙動を検出することができた (Scheme 2)

Scheme 2



序で述べたように、アゾベンゼンの異性化における特徴の一つは、可逆的で大きな体積変化である。

しかし、一分子での体積変化は簡単に検出できるほどではない。そこで、この一分子の体積変化を増幅し、その変化を外部に信号として取り出すことができる系として、アゾベンゼン誘導体である **3-FcAB** を外側に修飾した dendリマーを合成し、その光異性化に伴う体積変化をフェロセン部位のレドックス反応の電流変化として検出することを考えた。そこで、**1** を修飾した dendリマーについて

の研究をフランス・ボルドー大・Astruc 教授のグループと共同で行った。まず、ヒドロキシル基を末端にもつ 3-FcAB (**2**) を修飾した新規 dendリマーを 3 種類 (9mer (**7**), 27mer (**8**), 81mer (**9**)) を新規に合成した。(**2**) を発表者が合成し、続いて dendリマー骨格および、骨格と結合させる反応を Astruc 教授のグループにて行

った。化学構造を Figure 3 に示す。溶液における異性化率は前述のアルコキシ基をもつ誘導体における傾向とほぼ一致しているが、dendリマーの世代が高くなるにつれ、やや減少傾向にあることがわかった。光照射によってアゾベンゼン部位がトランス体からシス体に異性化する際のわずかなサイズおよび形状変化に伴う電気化学応答の変化を精度良く測定するため、光照射しながら溶液の電気化学測定のできる石英セルを新たに設計し、用いた。紫外光照射前後のサイクリックボルタモグラムの測定したところ、フェロセン部位の酸化還元波から拡散係数の変化を検出した (Table 2)。分子量が大きくなるにつれて異性化率は小さくなるものの、拡散係数は増加する傾向がみられた。すなわち、シス体になることによる体積収縮が、大きな dendリマーほど顕著であることを示している。この結果は、dendリマー分子の形状を生かし、結合したフェロセン部分の物性からアゾベンゼンの異性化挙動を評価した初めての例であ

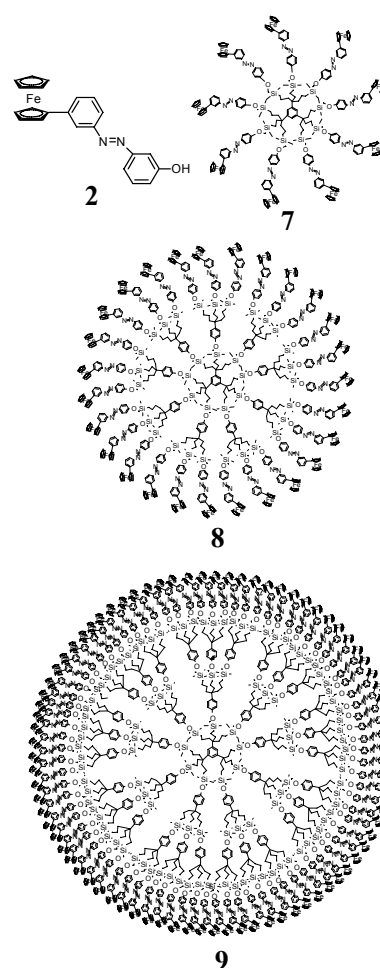


Figure 3. Structures of dendrimers.

Table 2. CV results of 1-4 before and after photoirradiation at 365 nm

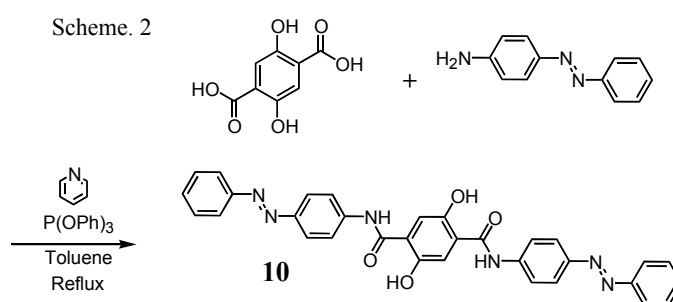
	$E^0(a)$ /mV	$E^0(b)$ /mV	$I_{pa}(b) / i_{pa}(a)$	cis yield /%
3-FcAB (1)	12	12	1.01	23
9mer (7)	9	3	1.04	26
27mer (8)	12	5	1.06	14
81mer (9)	8	4	1.17	10

る傾向がみられた。すなわち、シス体になることによる体積収縮が、大きな dendリマーほど顕著であることを示している。この結果は、dendリマー分子の形状を生かし、結合したフェロセン部分の物性からアゾベンゼンの異性化挙動を評価した初めての例であ

る。また、**9**についてはITO電極上に膜を作製し、光物性についても調べた。バルキーな dendritic は電極の電位をフェロセンのレドックス波の両端を挟んで何度も掃引することで、分子膜を形成することがすでに分かっているのでこのことを利用した。これはフェロセンが酸化されてフェロセニウムになることで溶解性が格段に下がり、吸着することによって起こると考えられている。-0.2 V から 0.8 V (vs. Ag^+/Ag)の間で 10 回掃引したあと引き揚げ、表面に残った電解質をジクロロメタンで洗い流すことによって膜作製を行った。サイクリックボルタモグラムの測定により、分子が固定化した膜であることを確かめた。この膜に対して光照射を行ったところ、光定常状態における異性化率はそれぞれの波長で、564 nm: 2%、436 nm: 9%、365 nm: 31% であった。

最後に、アゾベンゼンを連結させたサリチルアミド系配位子の合成と錯体合成についてのべた (Chapter 5)。金属種を自在に選択可能な系の構築も試みた。アゾベンゼンを直交に連結させたサリチルアミド系配位子についての研究で、架橋

が可能な構造をつくることによって種々の金属による単核錯体のみならず、配位高分子の合成が可能だと考えられる。配位部位の方向に対して、アゾベンゼンはアミド結合によって直交して結合している。このように配位高分子でありながら、アゾベン



ゼンを側鎖にもつ分子についての報告は少ないため、この観点からも興味深い系であるといえる。配位子(**10**)は p-phenylazoaniline と 2,5-dihydroxyterephthalic acid を triphenyl phosphite およびピリジンとともにトルエン中で 72 時間還流することによって、新規に合成した。収率 35% で黄色粉末として得られ、N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF) および、ジメチルスルホキシド (DMSO) のみに可溶である。精製は DMF に溶解させてろ過、濃縮を繰り返すことで行った。**10**の光異性化にともなう紫外可視吸収スペクトル変化を示す。n- π^* 吸収帯の吸収端が 550 nm よりも長波長側まで伸びているため、546 nm の緑色光によっても異性化が進行することがわかった。各波長における異性化率はそれぞれ、564 nm: 7%、436 nm: 20%、365 nm: 43% であった (Figure 4)。

続いて配位子(**10**)を用いて錯体合成を行った。硫酸銅六水和物とともに DMF 中、90°C で 24 時間加熱し、溶媒留去を行った後、ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿することにより精製した。IR スペクトル、と蛍光 X 線測定により、錯形成が進行したことを確認した。

【結論】 **3-FcAB** 誘導体の溶液内挙動、および結晶構造を明らかにした。また、光異性化における、置換基効果に関する知見を得た。**3-FcAB** を修飾した自己集合単分子膜と dendritic において、その光異性化挙動を調べた。Dendritic については光電気化学測定を行い、異性化によるサイズ変化を検出することができた。アゾベンゼンを有するサリチルアミド系新規配位子および配位高分子を合成し、その光異性化挙動を調べ、錯形成反応を行った。(Chapter 6)

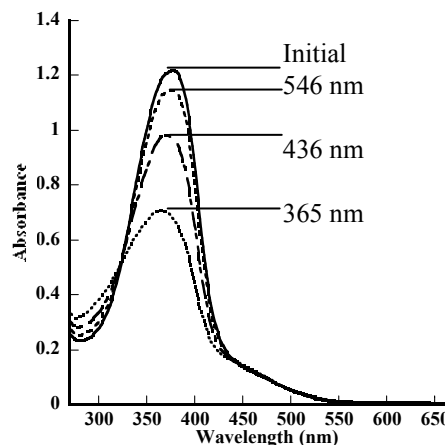


Figure 4. UV-vis absorption spectral changes of **10** in DMF upon irradiation with a monochromatic light.