

論文の内容の要旨

論文題目

Multi-functionalization of Organic Photochromics by π -Conjugation
with Transition Metal Complexes

遷移金属錯体の π 共役連結による有機フォトクロミック分子の機能増幅

氏名 坂本 良太

【緒言】近年多様な電子素子の小型化が進められているが、既存のトップダウン的な手法によるそれは近い将来限界の壁に対面すると叫ばれて久しく、これに変わる新たな方法論として、原子・分子の集積により素子を組み上げるボトムアップ法が提唱されている。ここで構成要素である分子自身に高い機能性を持たせることはボトムアップ法による高機能デバイス創製の戦略の一つであるが、本研究では分子スイッチ・メモリ素子としての応用が期待されているフォトクロミック分子の機能増幅を目指し、2種の分子設計を行った。Cornell 大学に短期留学中に行った研究も合わせて報告する。

(1)アゾベンゼン共役ジチオラトピビリジン白金(II)錯体の光異性化メカニズムの解明

【序】ジチオラトピビリジン白金(II)は可視部 (500~700 nm) に配位子間電荷移動吸収帯と白金ジチオレン環に由来するドナー性を有する錯体である。これまでに白金ジチオレン環、ピビリジン配位子の両方に共役アゾベンゼン部位を有する錯体 **4** が、365, 405, 578 nm の光に対し光三安定状態を発現することを見出しているが(図1)ここではそれぞれ白金ジチオレン環、ピビリジン配位子側のみそれぞれを有する錯体 **1, 3** について、光異性化の量子収率の測定およびメカニズムに対する考察を行った。

【結果および考察】図2に錯体 **1, 3** の電子スペクトルと各吸収帯の DFT 計算による帰属を示す。両者の差異は配位子内電荷移動(CT)遷移の有無にあり、これが光三安定状態の発現に寄与している。錯体 **1, 3** はアゾベンゼン

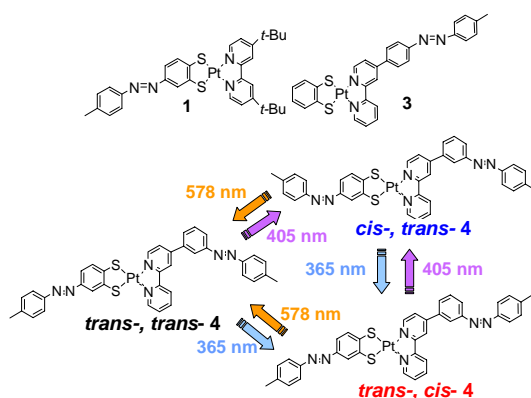


図1 アゾ共役ジチオラトピビリジン白金(II)錯体**1,3,4**と**4**が示す光三安定状態。

π - π^* 、配位子内 CT (1のみ)、配位子間 CT 吸収帯を励起した場合のいずれも $\phi_{trans \rightarrow cis} = 0.091 \sim 0.48$ という高い異性化量子収率を示した。Kasha 則に従った光反応過程を仮定すると、両錯体ともに最低一重項励起状態である配位子間 CT 状態を必ず経由することになるが、この状態に対するアゾベンゼン部位の寄与は小さく (図 2)、高効率の光異性化は考え難い。本系では白金 (II)イオンの重原子効果に起因する項間交差・内部転換を経て最低三重項励起状態である 3n - π^* 状態から異性化が進行しているものと推測される。

(2)ビス(フェロセニルエチニル)エテンにおける可視光を刺激とするフェロセン間電子カップリングのスイッチ

【序】フォトクロミック分子の分子デバイスとしての応用に向けて解決すべき問題点は多々存在するが、本研究では異性化挙動の非破壊検出に焦点を当てた。すなわち、フォトクロミック分子であるエチニルエテンにフェロセンを π 共役で結合した化合物(E)-1, (E)-2 を設計し (図 3)、異性化に伴うエチニルエテンの π 系を介した混合原子価状態におけるフェロセン間電子カップリングの強度変化を電流 - 電位応答の変化として検出することを試みた。また、この分子構造は(1)に挙げた(配位子内)CT 吸収帯の発現とその励起による可視光異性化の可能性も有している。これまでにアゾベンゼンのみで報告されているこの種の相互作用が、エチニルエテンにおいても観測しうるのかという点についても着目した。

なお、(E)-1 が有するカルボニル基が共役したエチニルエテン骨格の光物性自体の報告例がこれまでに存在しないため、(E)-1 のフェロセニル基を *p*-トリル基で置換した(E)-3 について、(E)-2 の置換化合物である(E)-4 とともに物性評価を行った。さらに(E)-1 のエチニル鎖を延長した(E)-7 について、オリゴイン鎖を介した長距離相互作用の発現の有無を調べた。

【結果および考察】

(i)合成および同定 図 4 に化合物(E)-1, (E)-2 の合成経路を示す。この際(Z)-1 が副生成物として得られた。他の化合物にも同様の合成法を用いた。(E)-1, (Z)-1 については単結晶 X 線構造解析にて、残る化合物に関しては(E)-1, (Z)-1 との IR スペクトルの比較により絶対配座を決定した。

(ii)電子スペクトル フェロセン部位を持たない(E)-3 がエチニルエテン骨格特有の π - π^* 吸収帯のみを示した一方、(E)-1, (E)-2 は可視部に特徴的な吸収帯も示し、これは DFT 計算によってフェロセン $d_{x^2-y^2}$ 軌道とエチニルエテン π 軌道が混成した軌道 (HOMO) からエチニルエテン π^* 軌道 (LUMO) への CT 遷移であると帰属された (図 5)。また、化合物(E)-1 と(E)-2 を比較すると強い深色効果が(E)-1 で観測され、中心二重結合

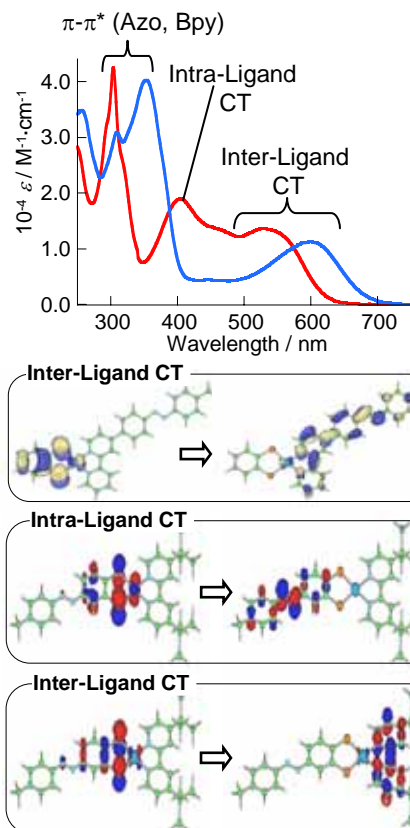


図2 錯体1,3の電子スペクトルと各吸収帯のDFT計算による帰属。

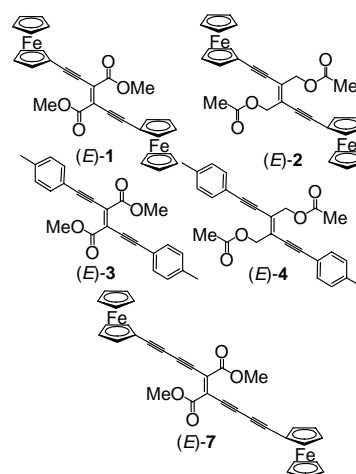


図3 エチニルエテン化合物 (E)-1~(E)-4, (E)-7.

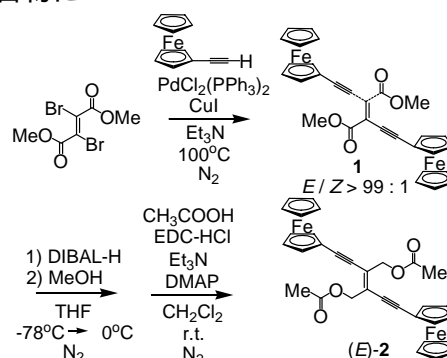


図4 (E)-1, (Z)-1, (E)-2の合成スキーム

上の共役カルボニル基が光物性に与える影響が大きいこと示唆している。エチニル鎖を延長した(E)-7もCT吸収帯を有しており、加えて π - π^* およびCT吸収帯の吸収強度と極大波長の増大も観測された。

(iii) (E)-1, (E)-2, (E)-7の光異性化挙動 (E)-1に546 nm, 578 nmの可視光照射によるCT吸収帯の励起を行ったところ、紫外可視スペクトル上で1か所の等吸収点とともに π - π^* 、CT吸収帯の段階的な減少を示し(図6(a))、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル上ではZ体の生成とそれに伴うE体の減少が観測された(図6(b))。光定常状態におけるZ体比は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比から89%、また量子収率(トルエン中、546 nm)は紫外可視スペクトルの経時変化から $\Phi_{E \rightarrow Z} = 1.6 \times 10^{-5}$ 、 $\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.42 \times 10^{-5}$ と算出された。また、紫外光による π - π^* 吸収帯の励起も異性化を引き起こすことも確認された。(E)-1と同様、(E)-7もCT、 π - π^* 吸収帯の励起によってE \rightarrow Z光異性化を示した。トルエン中、578 nmの光照射によって79%がZ体へと変換され、量子収率には $\Phi_{E \rightarrow Z} = 1.3 \times 10^{-4}$ 、 $\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.72 \times 10^{-4}$ と算出された。これは(E)-1と比べ10倍程度大きな値である。一方、(E)-2はCT、 π - π^* 吸収帯の励起による光異性化挙動を全く示さなかった。

(iv) (E)-3, (E)-4の光物性 (E)-3は π - π^* 吸収帯の励起により効率良く光異性化を示した(トルエン中、436 nm:定常状態におけるZ体比:94%、 $\Phi_{E \rightarrow Z} = 0.017$ 、 $\Phi_{Z \rightarrow E} = 0.018$)が、(E)-4は顕著な光分解も伴うことが分かった。

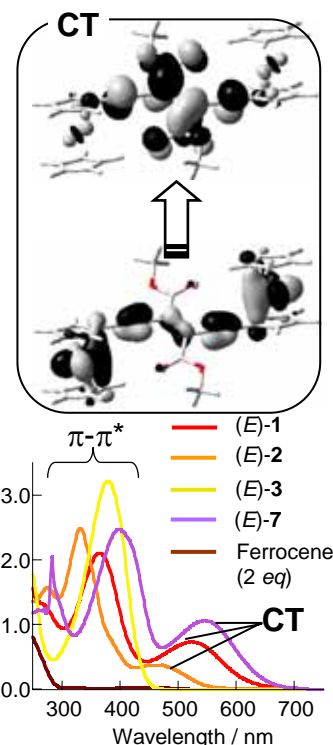


図5 CH_2Cl_2 中における(E)-1~(E)-3, (E)-7, およびフェロセンの電子スペクトルと(E)-1のCT吸収帯の主要な遷移。

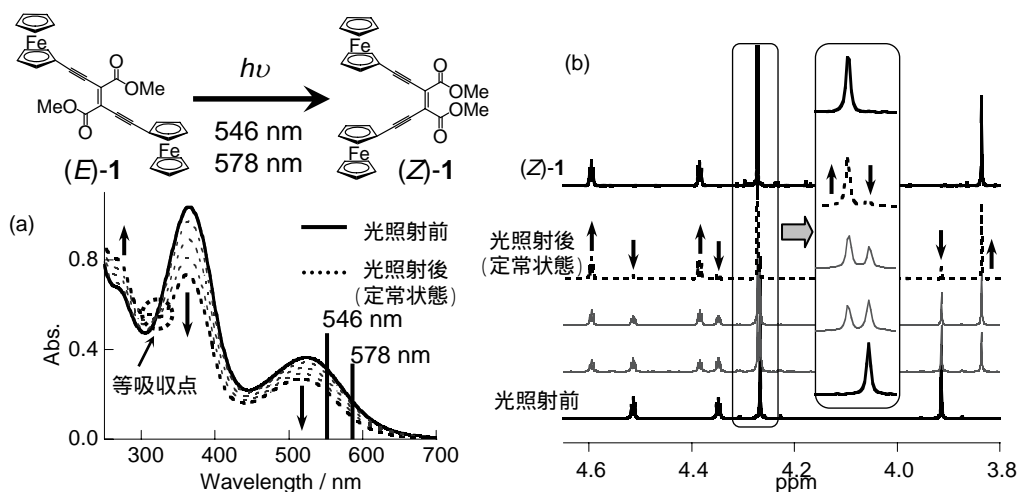


図6 可視光(546 nm, 578 nm)照射に伴う(a) CH_2Cl_2 中における(E)-1の紫外可視スペクトル変化 (b) CD_2Cl_2 中における(E)-1の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル変化と(Z)-1の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

また、(E)-4が $^1\pi$ - π^* 励起状態からの強い蛍光($\Phi_F = 0.2$)を示した一方、(E)-3ではわずかな蛍光($\Phi_F \sim 0.0005$)が観測されただけであった。以上の結果は(E)-3が有する新規エチニルエテン骨格が(E)-4の従来のそれと比べE-Z光異性化により適した分子構造であることを示唆している。

(v) (E)-1, (E)-7の光異性化メカニズム Fe(II)イオンの重原子効果によって ^1CT 励起状態から $^3\pi$ - π^* 状態への項間交差・内部転換を経て異性化が進行し、低い異性化量子収率はフェロセンの ^3LF 状態による $^3\pi$ - π^* 状態の効率的な消光に起因していると考えられる。この異性化機構は(E)-2が光異性化を示さなかったこと、および(E)-7で量子収率が改善されたことも説明することができる。

(vi) (E)-1, (Z)-1におけるフェロセン間電子カップリング サイクリックボルタンメトリーおよびボルタモグラムのシミュレーションを行い、2つのフェロセン部位の式量電位差 ΔE^0 は(E)-1, (Z)-1でそれぞれ70 mV, 48 mVと算出された(図7)。Feイオン間の距離はZ体のほうがはるかに小さい(結晶構造では(E)-1: 11.73 Å, (Z)-1: 6.17 Å)にもかかわらずE体がより大きな ΔE^0 を示したことは、電子カッ

プリングの発現に関し through-space 的な静電反発に比べエチニルエテン π 共役鎖を介した through-bond 相互作用の寄与が支配的であることを支持している。なお、Z 体におけるフェロセンおよび共役エステル基同士の相対的配座の歪みが結晶構造、電子スペクトルから示唆されており、これが電子カップリング強度の低下の主因であると考えられる。

以上の結果をまとめると、化合物 1 はフェロセン間の電子カップリングの可視光スイッチを実現した初めての系 (図 8) である。

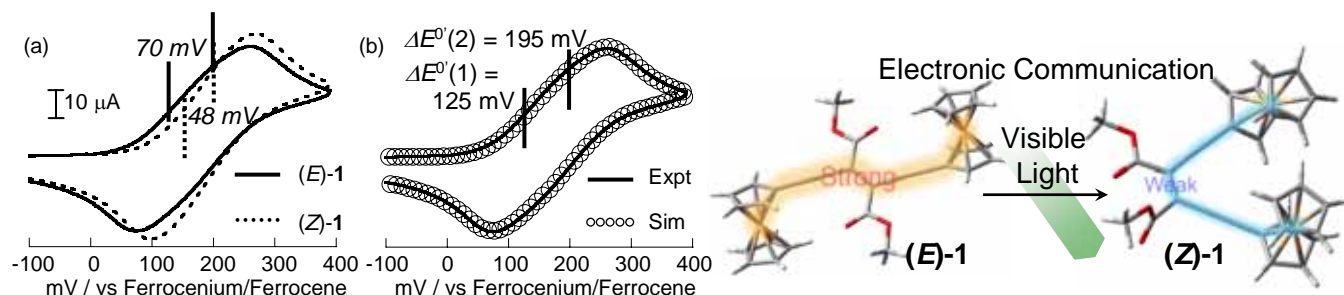


図7 (a) (E)-1, (Z)-1のサイクリックボルタモグラム(1.2mM, CH₂Cl₂-0.1M nBu₄NBF₄, 100 mVs⁻¹, 3mm ϕ GC) (b) (E)-1のボルタモグラムに対するシミュレーション。

図8 (E)-1における可視光によるフェロセン間の電子カップリングのスイッチ。

(3) テルピリジン架橋配位子 - Co(II)高分子錯体の HOPG 表面への自己集積化

【序】電極表面上への機能性分子の自己集積化はボトムアップ法における分子の配列・集積の手間を大きく削減する可能性から基礎応用の両面より注目されている技法である。ここでは Co(II)イオンとの高い親和性を示すテルピリジンからなる架橋配位子 1-3 (図 9(a)) を用いた高分子錯体の HOPG 表面への自己集積とその STM による観測を行った。

【結果および考察】高分子錯体の自己集積は図 9(b)に示した double-layered immersion 法を用いて行った。架橋配位子 1 を用いた場合には規則配列構造が STM 像として観測され (図 9(c))、その長さ情報から高分子錯体由来のものが示唆された。配位子 2 では、ピッチの異なる二種類の規則配列構造が観測され (図 9(d), (e))、(d)は(e)の単層が 30°の角度を成して重なった複層による moiré パターンであると同定された。

一方配位子 3 を用いた場合には規則配列は観測されなかったが、図 9(b)に示した合成系の有機 - 水層界面に高分子錯体由来と思われる膜が生成していたことから、条件次第では観測し得るものと考えられる。

【結論】遷移金属錯体の π 共役によって、有機フォトクロミック分子の機能性を増幅することに成功した。同時にその発現メカニズムについても解明した。また、高分子錯体から成る自己集合膜を HOPG 上に作成し、STM で観測することに成功した。

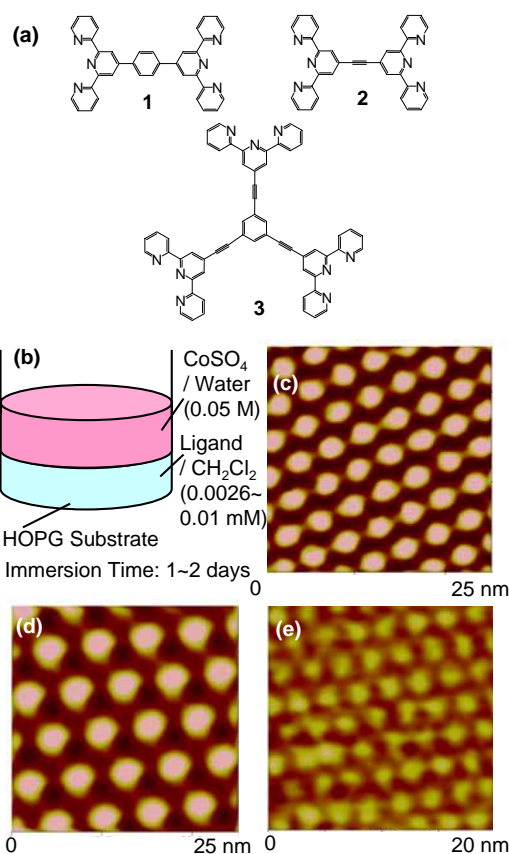


図9 (a) テルピリジン架橋配位子1-3. (b) Double-layered immersion法. (c) Ligand 1とCo(II)イオンから成る高分子錯体の規則配列構造(単層)のSTM像. (d), (e) Ligand 2とCo(II)イオンから成る高分子錯体の規則配列構造(複層, 単層)のSTM像.