

論文内容の要旨

論文題目

Guest- and Proton-Responding Behavior of Ferrocenylethynylanthraquinone Derivatives

(フェロセニルエチニルアントラキノン類のゲストおよびプロトン刺激応答挙動)

氏名 近藤 美歌

[緒言]外部刺激によりその物性を変換できる機能性分子は、分子デバイスへの応用と言う観点から近年盛んに研究が行われている。このようなスイッチング分子の形成方法の一つとして、分子に双安定性を付与することが挙げられ、現在までに、光、熱、プロトンなどの外部刺激に応じて、分子構造あるいは分子間相互作用を変化させる分子の例が数多く報告されてきた。

本研究は、種々の外部刺激に応じてその物性を変化する新たなスイッチング分子の創製を目的とし、分子内にドナー(D)、アクセプター(A)を有する D-A 錯体 FcAq を対象とした。筆者は、(1)D-A 分子間相互作用を利用したゲスト刺激による FcAq 錯体の結晶構造変化、(2)プロトン刺激を用いた FcAq 錯体の分子内 D-A 相互作用の変化という 2 つのテーマについて研究を行ってきた。以下それぞれの研究について具体的に記述する。

(1)D-A 分子間相互作用を利用したゲスト刺激による FcAq 錯体の可逆結晶構造変化

[序]固体物性はその物質の結晶中における分子の配列形式に依存した分子間相互作用と密接に連動している。すなわち、結晶構造の制御により固体物性を自在にコントロールできると考えられる。近年注目されている多孔性配位高分子(PCPs)は、金属の配位骨格を利用した規則構造をもつため、結晶中でゲスト分子の規則的な配列が実現できる。しかしながら、PCPs ではホスト骨格が金属の配位結合で強固に形成されている為、ゲスト刺激による分子配列の変換を実現できた例はない。

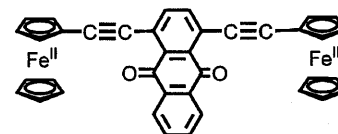


図1 1,4-Fc₂Aqの化学構造

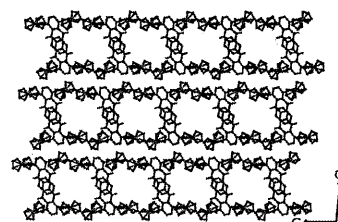


図2 1,4-Fc₂Aqの結晶構造

そこで、本研究ではより弱い相互作用で形成された柔軟なホスト骨格を用いることにより結晶中の分子配列をゲストの刺激により変化させ、それに伴う物性の変化を得ることを目的とした。分子性のホスト錯体としては、新規 FcAq 錯体である **1,4-Fc₂Aq** をデザインした (図 1)。**1,4-Fc₂Aq** は Fc、Aq がいずれも π 平面を有していることに加え、Fc、Aq 間に回転の自由度がある為に、 π - π 相互作用による結晶中での分子の高次配列の発現が期待できる。

[結果と考察] 1-エチニルアントラキノンと 1,4-ジプロモアントラキノンとの Sonogashira クロスカップリングにより **1,4-Fc₂Aq** を収率 38% で合成し、¹H NMR、¹³C NMR、MALDO-TOF-MS、単結晶 X 線構造解析により同定を行った。

図 2 に **1,4-Fc₂Aq** をジクロロメタン-ヘキサンを用いて再結晶を行った場合に得られた結晶の構造を示す。**1,4-Fc₂Aq** は、錯体に対して 1 つ結晶溶媒としてジクロロメタンを取り込み、*b* 軸に平行なナノ細孔 (5.7 Å × 3.5 Å) が存在する。さらに種々の溶媒を用いて -10°C で再結晶を行ったところ、同一の骨格を有し、ゲストとして結晶溶媒を含む構造 (以下では **channel-open** 型と表記) を得ることができた。また、20°C で再結晶を行った場合ゲストを含まず、細孔をもたない構造 (**channel-closed** 型) を取るようになった。

図 3 に **channel-open** 型、**channel-closed** 型それぞれの結晶構造を示す。まず **channel-open** 型では、

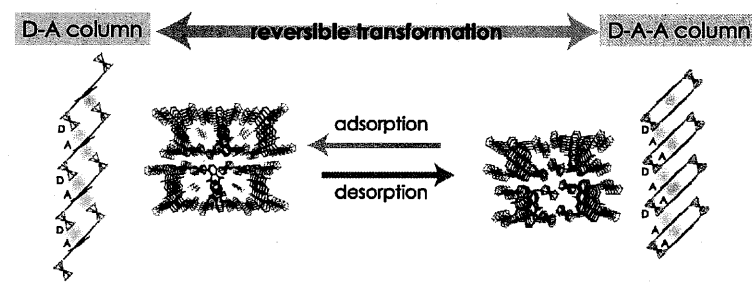


図3 **channel-open**型、**channel-closed**型の様々な方向から見た結晶構造

ゲストを包接する細孔が *b* 軸に平行に存在する。そして結晶中で **1,4-Fc₂Aq** 分子は *anti* 型の構造をとり、D-A 間の π - π スタッキングと共役鎖を交互に介することにより D-A が交互に集積した 1 次元のカラム構造が形成されている。一方、**channel-closed** 型では分子は *syn* 型の配座となり、アクセプター同士の π - π スタッキングによりダイマー構造をとる。更に D-A 間 π - π スタッキングを介することにより D-A-A を単位として集積することで 1 次元のカラムを形成している。

以上のように **channel-open** 型、**closed** 型においてはいずれも分子間の D-A 相互作用により形成された 1 次元カラムが存在するが、Fc 部位の回転、 π - π スタッキング様式の変化に伴いカラム内での D、A の配列は両者で大きく異なっている。そこで、次の段階として、両構造間のゲスト刺激によるスイッチングについて放射光施設 SPring-8-BL02B2 における温度変化粉末 X 線回折測定により検討を行った。

その結果、**1,4-Fc₂Aq** は結晶状態においてゲスト分子の可逆かつ迅速な脱吸着を起こすことが明らかとなった。また、拡散反射の紫外可視分光測定結果からは、より短い分子間 D-A 距離を持つ **channel-open** 型の方がより長波長域に吸収を持ち、分子間の D-A 相互作用に差異がみられることが明らかとなった。以上の結果から、**1,4-Fc₂Aq** ホストにおいては、ゲスト刺激によりホスト骨格を変換し、それに伴う D-A 相互作用の変化を得ることに成功した (図 3)。

(2) プロトン刺激を使った FcAq 錯体の分子内 D-A 相互作用の変化

[序] 原子価互変異性 (valence tautomerization, VT) を起こす分子はスイッチング材料としての応用が期待される分子群のひとつである。しかしながら、VT 錯体として広く研究が行われているのはセミキ

ノン錯体、ピフェロセン類など一部の限られた錯体のみであり、分子材料の開発という観点から新たな VT 化合物群の創製が期待される。

以上の観点から、当研究室では FcAq 錯体のアクセプターであるアントラキノンがプロトン応答性を有することに注目し研究を行ってきた。FcAq 錯体はプロトン添加によるアクセプター部位のエネルギー準位の低下によって VT を発現することが期待され、実際にトリフルオロメタンスルホン酸などの強い有機酸の添加に伴う HOMO-LUMO 間のエネルギー準位の近接を示唆する結果を得ている。しかし、プロトンとの反応後の錯体の構造ならびに電子状態については未知であった。

一方で、アセチレン類はプロトン等の酸或いは塩基を作用させることにより環化反応が進行することが知られている。FcAq 錯体はエチニル基に近い位置に反応活性なカルボニル基が存在するため、酸添加によりエチニル基へのプロトネーションが進行した場合、従来推定されてきたプロトン付加体とは異なる構造を持つ化合物を与える可能性がある。

そこで、本研究では最も単純な FcAq 錯体である **1-FcAq** ならびにそのモデル化合物 **1-p-TolAq** を合成し、プロトン酸添加に伴う構造・物性変化について検討を行うこととした。

[結果と考察] エチニルフェロセンまたは *p*-エチニルトルエンと 1-ブromoアントラキノンとの Sonogashira クロスカップリングにより **1-FcAq**、**1-p-TolAq** をそれぞれ収率 64%、70% で合成し、¹H NMR、¹³C NMR、MALDI-TOF-MS で同定した。

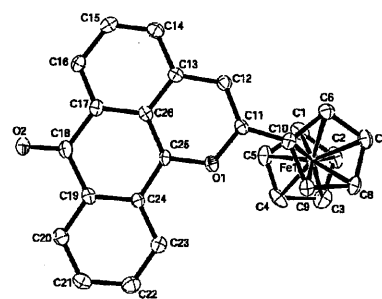


図4 1-FcPylの結晶構造

次に、**1-FcAq** のプロトン付加体の単離について検討した。**1-FcAq**

のジクロロメタン溶液中に強い有機酸であるトリフルオロメタンスルホンイミド (TFSIH) を 1.5 当量添加し、10 分間攪拌することで濃い赤色の固体を得た。この固体をジクロロメタン溶液とし、徐々に溶媒を留去することで良好な単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。**1-FcAq** のプロトン付加体(以下 **1-FcPyl** と略記)は架橋エチニル部位とアントラキノンのカルボニル基が縮環し、酸素原子を含む 6 員環であるピリリウム環を有した構造をとることが判明した。

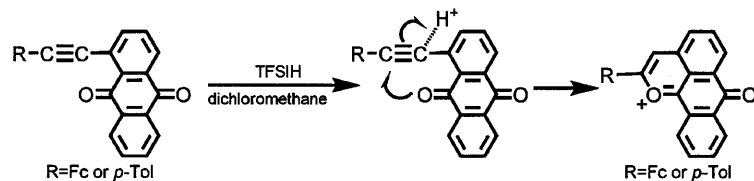


図5 1-RAqとプロトン酸との反応

次に、**1-FcAq** のプロトン付加体の単離について検討した。**1-FcAq** のジクロロメタン溶液中に強い有機酸であるトリフルオロメタンスルホンイミド (TFSIH) を 1.5 当量添加し、10 分間攪拌することで濃い赤色の固体を得た。この固体をジクロロメタン溶液とし、徐々に溶媒を留去することで良好な単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。**1-FcAq** のプロトン付加体(以下 **1-FcPyl** と略記)は架橋エチニル部位とアントラキノンのカルボニル基が縮環し、酸素原子を含む 6 員環であるピリリウム環を有した構造をとることが判明した。

続いて、**1-p-TolAq** のプロトン付加体の単離について同様に合成を行い、¹H NMR、¹³C NMR、HMQC により同定を行ったところ、**1-FcAq** 同様 **1-p-TolAq** においても環形成反応が進行していることがわかった。よって、1-エチニルアントラキノン類は有機酸との反応により、架橋エチニル基へのプロトネーションがおきることでカルボニル基との分子内環化反応が進行するといえる(図 5)。

そこで、環化反応に伴う電子状態の変化を観測する目的で紫外-可視-近赤外吸収スペクトル測定を行った(図 6)。**1-FcAq**、

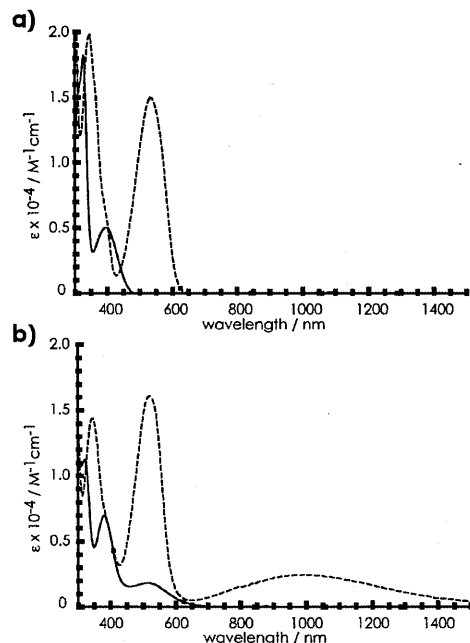


図6 a) 1-p-TolAq(実線)、1-p-TolPyl(点線)
b) 1-FcAq(実線)、1-FcPyl(点線)のジクロロメタン溶液中での紫外-可視-近赤外吸収スペクトル

1-p-TolAq はいずれもプロトン付加に伴い 500 nm 付近に新たな吸収帯が現れた。また **1-FcPyl** は 1000 nm 付近の近赤外領域に新たに吸収を持つことが明らかになった。そこで、これらの新たな吸収について TD-DFT による分子軌道計算を用いて検討した。その結果、プロトン付加に伴い新たに現れた 500 nm 付近の吸収帯はフェロセンまたは p-Tol 基の π 軌道からピリリウム環の π^* 軌道(LUMO)への π - π^* 遷移と帰属された。また、**1-Fc-Pyl** において観測された 1000 nm 付近の吸収帯はフェロセンの d- π 軌道(HOMO)からピリリウム環の π^* 軌道への遷移、すなわちドナー-アクセプター間の CT 遷移であると帰属された。つまり、**1-FcAq** はプロトン付加に伴い π 共役系が大きく広がったことで、LUMO と HOMO のエネルギー準位の近接が起き、その結果としてドナー-アクセプター間での CT 遷移がより低エネルギー側で観測されたと考えられる。

そこで、固体状態における **1-Fc-Pyl** の VT の発現について 12 K から 290 K までの 7 点で ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定することで検討した。すべてのスペクトルは Fe(II) 成分と Fe(III) 成分の 2 成分の存在を仮定することでフィッティングすることができた。そして、図 7 に示される様に温度上昇に伴って Fe(III) 成分の存在比が上昇し、この変化は完全に可逆であった。このことは Fe(II) 成分と Fe(III) 成分は原子価互変異性体の関係にあり、温度変化によりその比が変化していることを示す。

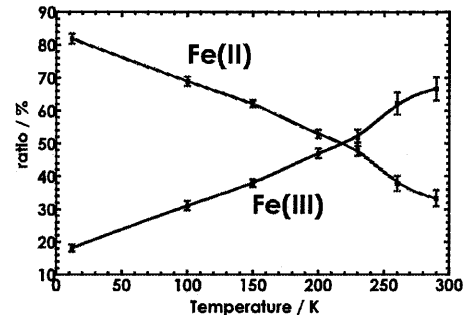


図7 **1-FcPyl**の温度に対するFe(II)、Fe(III)成分の存在比変化

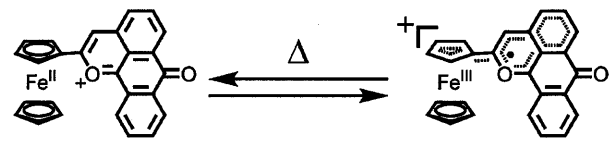


図8 **1-Fc-Pyl**の原子価互変異性

つまり **1-FcPyl** においてドナー-アクセプター間の電子移動により図 8 で示される形で VT が発現していることを示している。

以上の結果から **1-FcAq** とプロトンとの環化反応により生成した環化体 **1-Fc-Pyl** が大きく広がった π 共役系を有する為、LUMO である π^* 軌道の準位の低下が起きること、そしてその結果 HOMO-LUMO 間のエネルギー準位が近接しドナー-アクセプターの間を可逆に電子が移動することで VT が発現したことが明らかになった。また、更なる π -共役系の拡張を目指し、**1,4-Fc₂Aq** と TFSIH を反応させたところ、

二つのアセチレン部位がいずれも環化した錯体が生成していることを単結晶 X 線構造解析ならびに元素分析によって確認した(図 9)。この、2 プロトン付加体 **1,4-Fc₂Pyl₂** は、**1-FcPyl** と

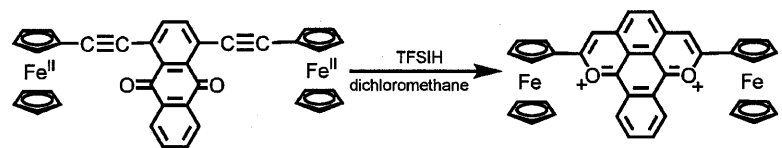


図9 **1,4-Fc₂Aq**とプロトン酸との反応

比較して更に低エネルギー側に HOMO-LUMO 間の IVCT 遷移を有することが紫外可視近赤外吸収スペクトル測定の結果から明らかになった(図 10)。すなわち、**1,4-Fc₂Pyl₂** では、HOMO-LUMO 間のエネルギー準位差がより縮まったと考えられる。よって、**1,4-Fc₂Pyl₂** においてはアクセプター部位を介したドナー同士の電子的相互作用の発現といった **1-FcPyl** とは異なる分子内 D-A 相互作用を発現すると考えられ、更なる発展が期待される。

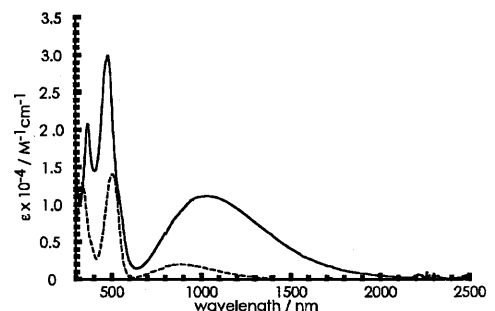


図10 **1,4-Fc₂Pyl₂**(実線)、**1-FcPyl**(点線)のアセトニトリル溶液中での紫外-可視-近赤外吸収スペクトル