

論文内容の要旨

Construction of a Novel Electron-Gating Copper Complex System Based on the Ring Inversion of a Pyridylpyrimidine Ligand

(ピリジルピリミジン配位子の環反転に基づいた電子ゲート可能な新規銅錯体系の構築)

氏名 野元 邦治

【第1章：序】

近年、分子デバイスへの応用を指向した分子機械の研究が盛んに行われている。生体分子を究極的な分子機械に見立て、人工分子系において模倣する試みが数多く報告されてきた。従来の分子機械の研究は熱や光、電子などの刺激応答性に重点が置かれており、「分子機械の「動き」から如何に有用なアウトプットを得るか」という観点からのアプローチは新しい。本研究では、当研究室で既に報告されている配位子交換反応を介した光電変換系に着目し、配位子交換反応を単一分子のメカニカルな運動に置き換えることで系を構成するコンポーネントの数を減らすと同時に、構造変換によって電子移動を規制する系の構築を目指した。具体的には、非対称に置換したピリミジン環を有するピリジルピリミジンを配位子とする銅錯体を用い、ピリミジン環の反転というメカニカルな運動を立体的に制御することで銅錯体の電子移動反応の制御を試みた。

【第2章：ビス(ピリジルピリミジン)銅(I)錯体における環反転挙動の性質】

第2章では、種々の立体構造を持つ配位子の環反転が銅錯体に及ぼす影響を検討した。ピリミジン環へ導入する置換基として、最も単純で、かつ Cu(II)/Cu(I)の酸化還元電位変化が十分に期待できるメチル基を選択した。図1に示されるピリミジン環上の異なる位置にもメチル基を導入した計3種類の配位子を用いて銅(I)錯体を合成し、銅錯体における溶液中での環反転挙動と酸化還元特性に着目して研究を行った。さらにピリミジン環上の置換位置の違いによる影響についても検討を行った。いずれの錯体においても溶液中では環反転に



L1: R₁ = H, R₂ = H
L2: R₁ = H, R₂ = CH₃
L3: R₁ = CH₃, R₂ = H

図1 本研究で用いたピリジルピリミジン配位子

表 1 銅錯体における環反転挙動の速度論的・熱力学的パラメータ

	$k_{i \rightarrow o}$ /s ⁻¹	E_a /kJ mol ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger /kJ mol ⁻¹
[Cu(L1) ₂]BF ₄ ^a	282	54	3.9	5.1	2.4	52	-21	58
[Cu(L2) ₂]BF ₄ ^a	1.5 10 ⁶	48	2.3	-0.3	2.4	46	11	43
[Cu(L3) ₂]BF ₄ ^a	98	55	3.8	5.0	2.3	53	-25	61
[Cu(L1)(L4)]BF ₄ ^b	0.7	38	1.9	0	1.9	36	-126	73

* 293 K における値 ^a from NMR in CD₂Cl₂ ^b from CV in CH₂Cl₂/acetone (1:1)

由来する反転異性体が存在し、それらが相互に変換していることが温度可変 ¹H-NMR から明らかとなった。¹H-NMR の線形解析によって得られた速度論的・熱力学的パラメータを表 1 に示す。ピリジン環上に導入されたメチル基の位置によって、反転速度 $k_{i \rightarrow o}$ (ピリミジン環上のメチル基の配向が銅中心側に向いている状態を *i*、向いていない状態を *o* とする) が大きく異なることがわかる。特に、[Cu(L2)₂]BF₄ 錯体では他の錯体に比べ反転速度定数が非常に大きい結果が得られた。この要因について検討を行うため、各配位子について二つのヘテロ環のなす角(二面角)を 0° から 180° までの間で 10° ずつ変化させたときの配座エネルギーを DFT 計算により求めた。その結果、L2 配位子の場合は 0° 及び 180° の平面構造をとった時の配座エネルギーが高くなっていることが分かった。これはピリジン環の 3' 位に導入されたメチル基が立体障害となり、配位子の平面性を阻害しているためであると考えられる。従って、[Cu(L2)₂]BF₄ 錯体の場合 3' 位のメチル基の存在による立体障害のため、錯形成時における L2 配位子の平面構造がエネルギー的に不利になることで、結果としてピリミジン環の反転が促進され、速度定数が大きくなったと考えられる。

295 K 及び 252 K でのサイクリックボルタモグラム (CV) では、反転が遅い [Cu(L3)₂]BF₄ の場合のみ 3 種の異性体に帰属することができる酸化還元波が観測された(図 2)。ピリミジン環上のメチル基の配向の組み合わせが異なる三種の異性体をそれぞれ (*ii*), (*io*), (*oo*) とすると、銅中心の配位環境と酸化還元電位の関係から観測された Cu(II)/Cu(I) 酸化還元波は高電位側から順に (*ii*), (*io*), (*oo*) 体に帰属された。各異性体間の酸化還元電位差は 252 K においては 0.18 V 及び 0.15 V であったことから、一個のピリミジン環の反転がもたらす Cu(II)/Cu(I) 酸化還元電位変化は同程度であることが分かった。両温度における CV を比較すると、その電流値から 252 K では主に (*ii*) 体で酸化されているのに対し、室温では (*io*) 体で主に酸化されていることがわかる。これは、温度を変化させて環の反転を制御することで酸化する電位を変化させることができることを示していると言える。また、252 K での Cu(II) から Cu(I) への還元波に着目すると、(*io*) 体の還元ピークが小さい

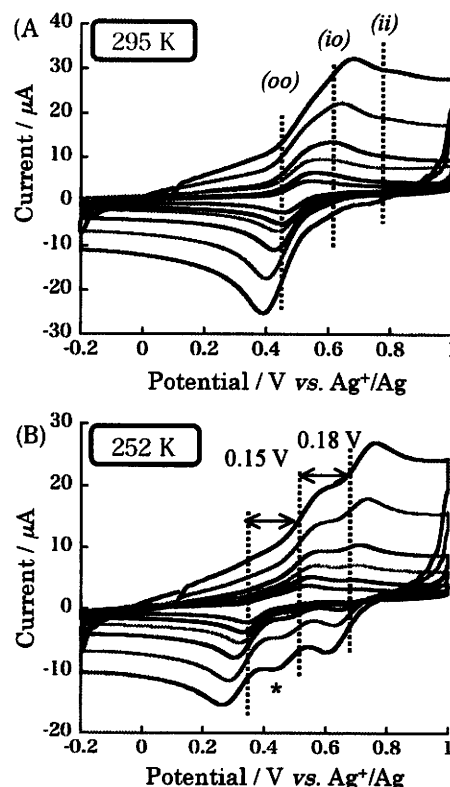


図 2 295 K (A) 及び 252 K (B) における [Cu(L3)₂]BF₄ 錯体の CV (0.5 mM, 0.1 M nBu₄NBF₄-CH₂Cl₂)。掃引速度は内側から順に 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 V s⁻¹。

ことから、Cu(II)においては二個のピリミジン環の反転速度が異なることが示唆される(図 2(B)中の*)。Cu(II)/Cu(I)の酸化還元平衡及び反転平衡を考えたスキームに従って CV シミュレーションを行った結果、一つ目の反転速度よりも二つ目の反転速度のほうが速い条件において実験結果を再現することができた。このことから、一つ目の環反転が二つ目の環反転を促進するという相関関係の存在が示唆された。これは二つ目の環の反転の際、一つ目の環が *o* 体になることで立体障害が小さい反転経路が生じること、あるいは(*io*)体に対する溶媒の配位が理由として挙げられた。

【第 3 章：環反転制御による電子移動制御】

第 3 章では第 2 章で得られた結果を踏まえ、分子構造を改善することで反転を抑制し、配位子環反転に基づいた銅錯体による電子移動制御系を構築した。第 2 章において環の反転を制御することで Cu(II)/Cu(I)酸化還元電位を制御できることが示された一方で、その反転速度が大きいために状態制御は困難であった。そこで、反転経路が 2-2' C-C 結合を軸としたピリミジン環の回転に由来することを踏まえ、分子設計としてこの動きを阻害するような置換基の導入を考えた。図 3 に示すように置換基として両側にかさ高いアントラセンを導入し(配位子 L4)、反転を立体的に阻害することで反転の ON/OFF が容易になることが期待される。

合成した錯体[Cu(L1)(L4)]BF₄は固体状態において、メチル基が銅中心側を向いた *i* 体として存在することが単結晶 X 線構造解析の結果から明らかとなった(図 4)。一方、温度可変 ¹H-NMR より溶液中では *i/o*-異性体の存在が確認されたが、室温においても両異性体が識別できたことから反転速度が遅くなっていることが示唆された。

この錯体の配位子環反転と電子移動反応の相関について CV の掃引速度依存性から検討した。図 5 に示すように、本錯体では反転速度が遅いため室温においても明瞭に区別できる二つの酸化還元ピークが観測された。掃引速度が遅い場合には *o* 体の酸化が主であるのに対し、速い掃引速度の場合には反転が追従せずに *i* 体の酸化が観測されることから、環反転速度と CV の掃引速度が競合していることがわかる。

様々な温度で測定した CV のシミュレーション解析を行うことで速度論的・熱力学的パラメータを算出した(表 1)。本錯体は-126 J K⁻¹ mol⁻¹ という負に大きい ΔS[‡] を示すことが特徴であり、

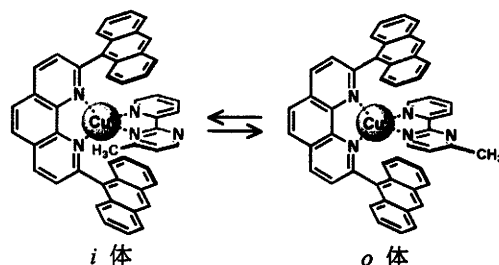


図 3 [Cu(L1)(L4)]BF₄ 錯体における環反転平衡

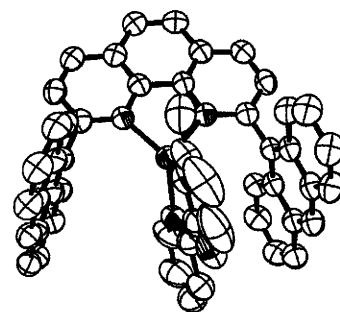


図 4 [Cu(L1)(L4)]BF₄ の結晶構造。
水素、カウンターイオンは省略

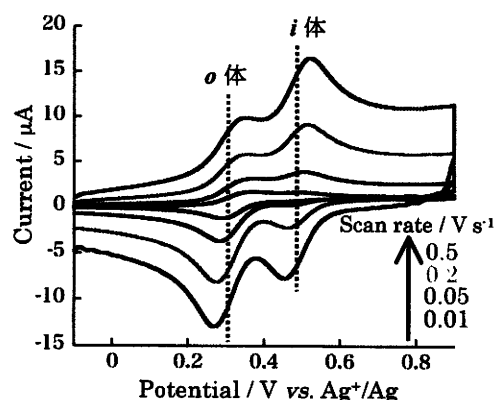


図 5 混合溶媒(CH₂Cl₂ : acetone = 1 : 1)中における[Cu(L1)(L4)]BF₄錯体の CV (0.4 mM, 0.1 M ⁿBu₄NBF₄, 297 K)。

これが大きな活性化エネルギーと小さい速度定数に寄与している。これは、遷移状態での自由度の小ささを表しており、立体障害として導入した二つのアントラセン部位が反転の‘ストッパー’として働いていることを示すものである。反転障壁が増大した結果、反転の速度定数 $k_{i \rightarrow o}$ は 293 K において 1 s^{-1} 程度と非常に小さくなった。また、193 K においては $k_{i \rightarrow o}$ が $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 程度まで遅くなり反転挙動が凍結されることから、温度によって反転の ON/OFF 制御が可能であることが明らかとなった。

次に、反転の ON/OFF 制御を利用して銅錯体の構造による電子移動制御を、系の平衡電極電位 (E_{rest}) 変化を追跡することにより実証した。193 K (i 体 : o 体 = 3 : 1) において 0.7 当量の酸化剤を加えると系の E_{rest} は +0.31 V になった。この状態から 213 K へ温度を上げると、 E_{rest} が 900 秒間で +0.17 V へシフトする挙動が観測された (図 6)。213 K においても Cu(II) 錯体の反転挙動は凍結されていると考えられるため ($k_{i \rightarrow o} = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{o \rightarrow i} = 1 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$)、観測された電位変化は図 7 のスキームに示すように Cu(I) における反転に起因していると考えられる。また、このスキームを仮定して算出された、自然電位の経時変化が実際に観測された 900 秒と同程度であることも、Cu(I) における i 体から o 体への環反転を経由した現象に基づいて電位が変化したことを支持している。

配位子の環反転はメカニカルで可逆な動きであり、銅の酸化状態を 1 価に戻すことで i 体を回復できることを利用し、電子ゲートの繰り返し応答を試みた。213 K において還元剤を加えて全て Cu(I) に戻した後、193 K へ冷却し、再度酸化剤添加から一連の手順を繰り返すと電位変化とそのタイムスケールをよく再現し、繰り返し応答を得ることに成功した (図 6)。

【第 4 章：結び】

本研究は、ピリジルピリミジンの環反転を利用し、置換活性な銅(I)イオンと組み合わせることで構造によって電子移動が規制される系の構築を目指したものである。非対称に置換されたピリミジン環を持つピリジルピリミジンを配位子とした銅(I)錯体では、溶液中においてピリミジン環の反転に由来する異性体が相互に変換していること、その反転速度は立体的な要因によりチューニングできること、環反転に伴い Cu(II)/Cu(I)酸化還元電位が変化することが明らかとなった。さらに環反転の ON/OFF スイッチングが可能な系において、電子移動がピリミジンの環反転によりゲートされることを平衡電極電位変化から実証した。このようなメカニカルな「動き」によって電子移動を制御する試みは、分子の「動き」から電子エネルギーなどの有用な仕事を得るといふ、新たな分子機械の開発につながると思われる。本研究は、そのような新たな分子機械の開発の指針となるであろう。

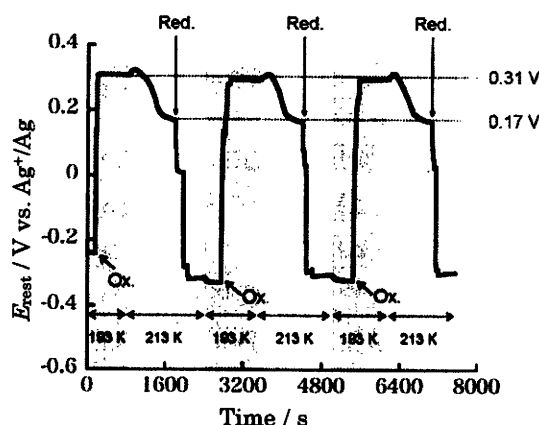


図 6 自然電位の経時変化

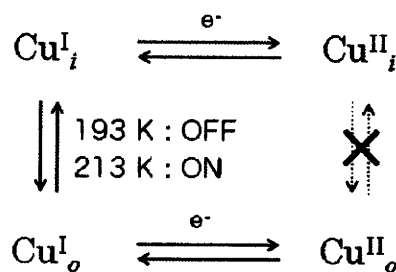


図 7 [Cu(L1)(L4)]BF₄ 錯体におけるスクエアスキーム