

論文内容の要旨

氏名	韓 晶
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理第47号
学位授与の日付	平成18年12月15日
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位論文題目	ジアリールエテンを有するフォトクロミック金属錯体の合成と構造 (SYNTHESES AND STRUCTURES OF PHOTOCROMIC METAL COMPLEXES WITH DIARYLETHENES)
論文審査委員 (主査)	教授 宗 像 惠
(副主査)	教授 木 村 隆 良
(副主査)	教授 黒 田 孝 義

ジアリールエテン(diarylethene)は、6π系電子環状反応によってフォトクロミズムを示し、かつ熱的に安定な化合物である (Figure 1)。固体、溶液状態に関わらず、無色の開環体(open-form)に紫外線を照射することによって、赤色または青色の開環体(closed-form)に変化し、この開環体さらに可視光を照射すると、もとの開環体に戻ることから、光メモリー・デバイスとしての可能性が検討されている。

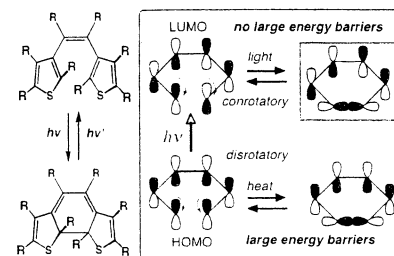


Figure 1. Photochromism of diarylethene.

本論文の目的は、Figure 2に示す4種のジアリールエテン[*cis*-1,2-ジシアノ-1,2-ビス(2,4,5-ビス(2'-メチル-5'-(4"-ピリジル)-3'-チエニル)パーフルロシクロペンテン(BM-4-PTP)、1,2-ビス(2'-メチル-5'-(2"-ピリジル)-3'-チエニル)パーフルロシクロペンテン(BM-2-PTP)、および1,2-ビス(2'-メチル-5'-(カルボキシ酸)-3'-チエニル)パーフルロシクロペンテン(BM-5-CATP)]を合成し、これらの配位子を用いて、新規フォトクロミックMo(II)、Rh(II)、Ag(I)、Cu(II)、Co(II)、およびZn(II)錯体を合成することである。次に、これら錯体の結晶構造を単結晶X線構造解析より明らかにし、結晶状態におけるフォトクロミズムと構造との関係を明らかに検討することである。さらに、Cu(II)-BM-4-PTP錯体とCo(II)-BM-5-CATP錯体の磁気的性質をSQUIDおよびESRより明らかにすること

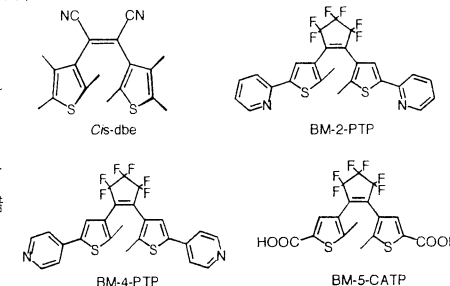


Figure 2. Ligands synthesized in this work.

である。本論文で得られた結果を次に示す。

① *cis*-dbe (開環体) および *closed*-dbe

(閉環体) を有するMo(II)とRh(II)錯体の合成、構造およびフォトクロミズム。 Mo(II)とRh(II)を用いて、*cis*-dbeおよび*closed*-dbeを有する7つの新規錯体の合成に成功した。これらの錯体の単結晶X線構造解析にも成功し、4種類の配位形式をとることを明らかにした。[Mo₂(O₂CCF₃)₄(*cis*-dbe)](benzene) (1)、[Rh₂(O₂CCF₃)₄(*cis*-dbe)](benzene) (2)、[{Mo₂(O₂CCF₃)₄]₂(*closed*-dbe) (3)、そして[{Rh₂(O₂CCF₃)₄]₂(*closed*-dbe)](*p*-xylene) (4)では、いずれも*cis*-dbeまたは*closed*-dbeの2つのシアノ基が金属イオンに配位し、ジグザグ一次元鎖を形成していた。錯体1は結晶状態においてフォトクロミズムを示すが、光照射によって分解することを見出している(Figure 3)。同じ配位様式の錯体2の*cis*-dbeはフォトクロミズムを示さなかった。これは光反応活性な*antiparallel*構造の割合が低いことに帰因していることを、初め

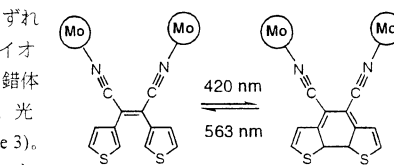


Figure 3. Photochromism of Mo complex (1), [Mo₂(O₂CCF₃)₄(*cis*-dbe)](benzene)

で明らかにしている。また、錯体3および4は結晶状態において開環反応を示すことを明らかにしたが、生成した開環錯体が光によって分解するため開環反応は観測されなかった。以上のことより、この系は光照射により耐久性が低下すると結論している。

② BM-4-PTPおよび BM-2-PTPの銅(II)錯体の合成、構造およびフォトクロミズム。

金属に配位しやすいピリジル基を有するビスチエニルエテンであるBM-4-PTPおよびBM-2-PTPを合成し、これを用いて、6つの新規な銅(II)錯体を合成した。これらの錯体の結晶構造とフォトクロミズムとの関係を明らかにしている。

[Cu(closed-BM-4-PTP)Cl₂]₂(5)ではCuイオンのまわりの配位構造は正八面体であり、異なるBM-4-PTPからの2個のN原子と、2個のBr原子および2つのDMF分子が配位している (Figure 4)。Cu-N結合によってBM-4-PTP配位子はsyn-anti型でCuを架橋し、ジグザグ一次元鎖を形成していた(図11 (b))。BM-4-PTPの2つのチエニル環はお互いanti-parallel構造であり、2つの反応点炭素C(5)-C(5')距離は3.57 Åであった。Figure 5に錯体5のフォトクロミズムを示す。照射前、青色錯体5は、535 nmにλ_{max}を有する吸収スペクトル(コンフォーマーB)と、610~630 nmにショルダーを有する幅広い吸収スペクトル(コンフォーマーA)を示した。535 nmの可視光の照射で、最初535 nmのピークが消失し、コンフォーマーBの開環体が開環体に変化し、さらなる可視光の照射によって、610 nmのピークの吸収強度が次第に減少し、完全に消失した。これらのスペクトルの変化はコンフォーマーが2種類(AとB)の開環体が開環体に変化したことによるという注目すべき光反応を見いだしている。

③ BM-5-CATPの遷移金属錯体の合成、構造およびフォトクロミズム。

カルボキシル基を有するBM-5-CATPを用いて3つの新規なBM-5-CATPの錯体を合成した。その中の[Co(BM-5-CATP)(py)₂(MeOH)₂]₂(6)では、コバルトは、2つのBM-5-CATPから2つのO原子、2つのピリジンN原子、2個のメタノール分子により配位され、ジグザグ一次元鎖構造であった (Figure 6)。

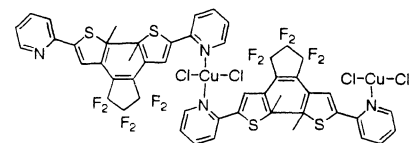


Figure 4. 1-D Chain structure of [Cu(closed-BM-2-PTP)Cl₂]₂(5).

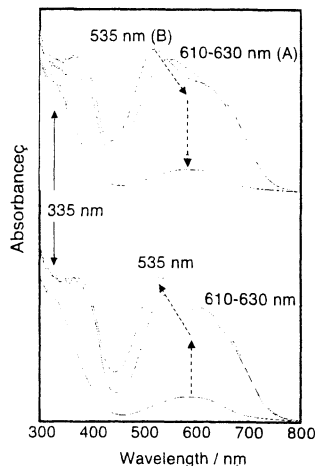


Figure 5. Photochromism of 5

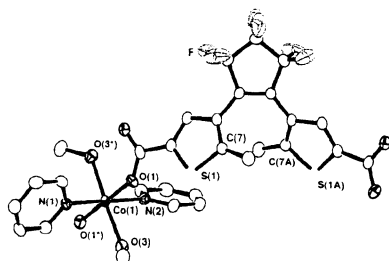


Figure 6. Crystal structure of [Co(L)(py)₂(MeOH)₂]₂(6)

6のMeOHは75℃に加熱することで完全に脱離し、淡紫色の[Co(BM-5-CATP)(py)₂]₂(6a)を与え、これをMeOH蒸気にさらすと、元の赤色錯体(6)に戻った。MeOHの解離/再配位によるクロミズムを示すことを見出している。また、このクロミズムによって錯体6の磁気的性質が変化するという価値あるスイッチング機能を見いだしている。また、6および6aは、それぞれフォトクロミズムを示すことも明らかにしている。このように、フォトクロミズム、MeOHの解離/再配位によるクロミズムと磁性変化を示す錯体の合成に成功している。

Cu(II)錯体[Cu(BM-5-CATP)(py)₂(EtOH)(py)]₂(7)は、結晶状態においてホトクロミズムを示したが、Zn(II)錯体[Zn(BM-5-CATP)(phen)(H₂O)]₂は、phenの立体障害のため、フォトクロミズムを示めさず、結晶状態の錯体の構造が光反応と関係していることを、具体的に明らかにしている。

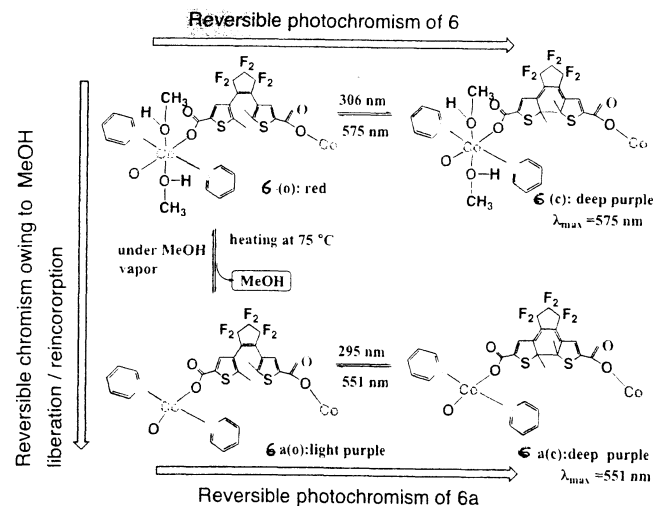


Figure 7. MeOH liberation/incorporation chromism between [Co(BM-5-CATP)(py)₂(MeOH)₂]₂(6) and [Co(BM-5-CATP)(py)₂]₂(6a) and the photochromism of complexes of 6 and 6a.

以上、本論文では、4種のジアリールエテン (is-dbe、BM-4-PTP、BM-2-PTP および BM-5-CATP) を合成し、これらを配位子として使い、また金属イオンとして、Mo(II)、Rh(II)、Ag(I)、Cu(II)、Co(II) および Zn(II)を用い、16個の新たな錯体の合成に成功している。これらの構造はいずれも単結晶 X線構造解析により明らかにされた。これにより、結晶状態におけるフォトクロミズムと錯体構造との関係を明らかにし、光スイッチングによる磁性制御できる錯体や、フォトクロミズムとともにMeOHの解離/再配位によるクロミズムを示すに多重機能錯体などの合成に成功している。

論文審査結果の要旨

光メモリーは、波長や位相などを活かした多重密度記録が可能である。光反応は電子励起状態が短寿命で完了するため高速記録が可能である、さらに熱拡散や物質移動を伴わないため高解像度の記録が可能である等の特徴を有するため、フォトクロミズムを示す化合物は、最近大きな注目を集めている。その中で、ジアリールエテン誘導体は、光メモリーデバイスに必要不可欠な熱不可逆性と繰り返し耐久性とを併せ持つフォトクロミック材料として最も期待されている化合物である。この様な背景から、本論文では、金属に配位可能なジアリールエテン誘導体を合成し、これを配位子として用いて金属錯体を合成し、その結晶構造とフォトクロミズムの関係を解明するという先導的研究に取り組み、以下に示す多くの優れた成果をあげている。

① *cis*-dbeのフォトクロミックRhおよびMo錯体の合成と構造。

cis-1,2-ジシアノ-1,2-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)エテン(*cis*-dbe)(開環体)と閉環体(*closed*-dbe)を用いて、7つのMo(II)およびRh(II)錯体 $\{[Mo_2(O_2CCF_3)_4(cis\text{-}dbe)](\text{benzene})\}$ (1)、 $[Rh_2(O_2CCF_3)_4(cis\text{-}dbe)](\text{benzene})$ (2)、 $[Rh_2(O_2CCF_3)_4(closed\text{-}dbe)](p\text{-xylene})$ (4)、 $Rh_2(O_2CC(CH_3)_3)_4(cis\text{-}dbe)$ (5)、 $[Rh_2(O_2CC(CH_3)_3)_4(trans\text{-}dbe)](CH_2Cl_2)$ (6)、 $[Rh_2(O_2CC(CH_3)_3)_4(closed\text{-}dbe)]$ (7)の合成に成功している。錯体1-4および6において、配位子の2

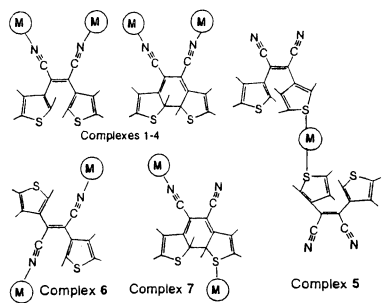


Figure 1 Mo(II) and Rh(II) complexes with *cis*-dbe or *closed*-dbe

つのシアノ基はシス体あるいはトランス体構造によって2つの金属を架橋し、ジグザグ一次元鎖構造を形成していること、一方、錯体5および7については、Rh原子は開環あるいは閉環体におけるdbeの1つのチエニル基に結合していること(Figure 1)、これら4種の錯体の結晶状態におけるフォトクロミズムは*cis*-dbeの配位様式および結晶構造に依存していることを明らかにしたことは高く評価される。

② BM-4-PTP および BM-2-PTP の銅(II)錯体の合成、構造およびフォトクロミズム。

1,2-ビス(2'-メチル-5'-(4"-ピリジル)-3'-チエニル)パーフルロシクロペンテン(BM-4-PTP)を配位子としたCu(II)錯体 $[Cu(BM\text{-}4\text{-}PTP)Br_2(DMF)_2]$ (8)の合成に成功し、単結晶X線構造解析から、BM-4-PTPのピリジル基と2分子の臭素およびDMFがCuに配位した一次元鎖を形成していることを明らかにし、配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移(325 nm)だけではなく、Cu(II)イオンのd軌道からBM-4-PTPの π^* 軌道への金属-配位子電荷移動遷移(MLCT, ~411 nm)を通して、光反応(フォトクロミズム)が進むという興味ある現象を見出している。

次に、1,2-ビス(2'-メチル-5'-(2"-ピリジル)-3'-チエニル)パーフルロシクロペンテン(BM-2-PTP)を用いて、Cu(II)錯体 $[Cu(BM\text{-}2\text{-}PTP)Cl_2]$ (9) (開環体) と閉環体錯体 $[Cu(closed\text{-}BM\text{-}2\text{-}PTP)Cl_2]$ (10)の合成にも成功し、両者ともBM-2-PTPのピリジル基がCuに配位し、BM-2-PTPが上下交互に配列した一次元鎖を形成しており、ほぼ同じ構造であることを、さらに二種のコンフォーマー(AとB)が存在することを結晶構造解析より明らかにしている。この閉環体錯体に紫外光を照射すると、先ずコンフォーマーAの開環体が生成し、610~630 nmに幅広い吸収スペクトルを与え、さらに紫外光を照射すると、コン

フォーマーBの開環体を生成し、535 nmに λ_{max} を有する吸収スペクトルを与えることを見出した。逆に、濃青色の開環体錯体に535 nmの可視光を照射すると、先ずコンフォーマーBの開環体が開環体に変化することで535 nm

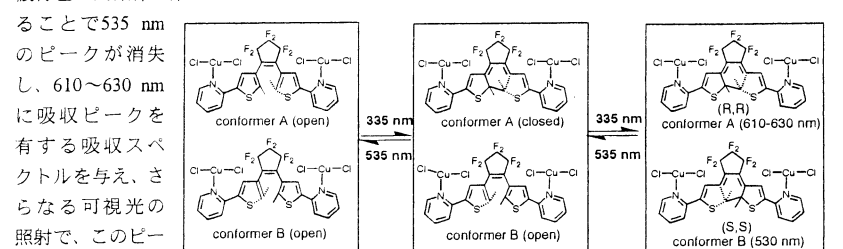


Figure 2 Photochromism of $[Cu(BM\text{-}2\text{-}PTP)Cl_2]$

のピークが消失し、610~630 nmに吸収ピークを有する吸収スペクトルを与え、さらなる可視光の照射で、このピークの吸収強度が次第に減少し、完全に消失した。これより、2種類のコンフォーマーの光反応の速度が異なることを初めて明らかにしたことの意義は大きい(Figure 2)。

③ 溶媒の配位/脱離による可逆的クロミズムと磁性変化。

1,2-ビス(2'-メチル-5'-(カルボキシ酸)-3'-チエニル)パーフルロシクロペンテン(BM-5-CATP))を用いて、合成された赤色の一次元鎖Co(II)錯体 $[Co(BM\text{-}5\text{-}CATP)(py)_2(MeOH)_2]$ (11)では、BM-5-CATPのカルボキシル基の他に2分子のpyridineおよびMeOHがCoに配位している。この錯体に紫外光(306 nm)を照射すると575 nmに λ_{max} を有する閉環体のスペクトルを与え、赤色から濃青色の開環体に変化し、次にこの閉環体に可視光(575 nm)を照射すると575 nmの吸収帯の減少と共に赤色に戻り、フォトクロミズムを示すことを明らかにしている。赤色の11を75°Cで30分加熱すると、2分子のMeOHが脱離した紫色の $[Co(BM\text{-}5\text{-}CATP)(py)_2]$ (12)も、フォトクロミズムを示すが、大変興味あることは、12をMeOH蒸気中1日静置すると、MeOHが再配位し、赤色の $[Co(BM\text{-}5\text{-}CATP)(py)_2(MeOH)_2]$ (11')に戻ることを見出していることである。11はフォトクロミズムだけでなく、溶媒の配位/脱離による可逆的クロミズムの両方を示す興味ある錯体の構築に成功している。さらに11および12の間のクロミズムによって、磁化率が変化することも明らかにしている(Figure 3)。

以上、4種のジアリールエテン配位子を用いて、16種のフォトクロミック金属錯体の合成に成功し、構造とフォトクロミズムとの関係を明らかにした。金属イオン、ジアリールエテンの電荷、第三の配位子、溶媒等の組み合わせでフォトクロミズムの特性に大きな影響を与えることを具体的に実証したことは、フォトクロミック錯体の光デバイスへの応用に一歩近づけるものであり、その成果は大きい。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文に十分値すると判定した。

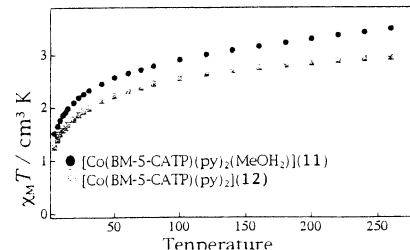


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility of $[Co(BM\text{-}5\text{-}CATP)(py)_2(MeOH)_2]$ (11) and $[Co(BM\text{-}5\text{-}CATP)(py)_2]$ (12)