

## 4P012

### プロトン脱着能を有するヒドラゾン-パラジウム錯体のハライド置換効果

(北大院・理<sup>1</sup>, 愛知教育大・教<sup>2</sup>) 道仙雅明<sup>1</sup>, 堀木裕之<sup>1</sup>, 小林厚志<sup>1</sup>, 加藤昌子<sup>1</sup>, 中島清彦<sup>2</sup>

【序】ヒドラゾン類は光や熱による異性化やフォトクロミズムを示し、古くから注目を集めている物質群である。<sup>1-2)</sup> 我々はこれまでにヒドラゾンのプロトン脱着機能に着目し、ヒドラゾンを配位子とする金属錯体を合成し、プロトン脱着による顕著なクロミック挙動を示す錯体を報告してきた。<sup>3)</sup> 今回、プロトン脱着能に加えて電子移動も可能な系の構築を目指し、電子供与性が高くコンパクトな配位子 HL-SMe (2-(メチルチオ)ベンズアルデヒド-2-ヒドラジノピリジン) を有するヒドラゾンパラジウム錯体を合成した(Figure 1)。本研究では、ハライドの置換が錯体の構造やプロトン脱着能、及び酸化還元電位などにどのような影響を与えるかについて比較・検討を行ったので報告する。

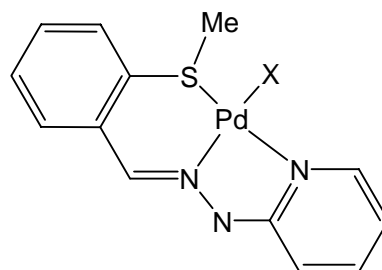


Figure 1. [Pd(L-SMe)X]錯体の模式図(X = Cl, Br)

【合成】目的錯体の合成は  $\text{PdX}_2(\text{PhCN})_2$  (X = Cl, Br) とヒドラゾン配位子 HL-SMe を、アセトニトリル溶液として 1 : 1 で混合し、静置することで黄土色微結晶としてプロトン付加体  $[\text{Pd}(\text{HL-SMe})\text{X}]\text{X}$  を得た。また、混合する際に 1 当量のトリエチルアミン ( $\text{NEt}_3$ ) を加えることで、濃赤紫色結晶としてプロトン脱離体  $[\text{Pd}(\text{L-SMe})\text{X}]$  を得た。

【結果と考察】単結晶が得られたプロトン脱離体(X = Cl, Br)について 153 K における X 線構造解析を行った。共に空間群が  $P2_1/c$  の同形であることが明らかになった。また、メチル基以外の全ての原子はほぼ同一平面上に位置していることから、 $\pi$ 電子系が錯体分子全体に広がっていると考えら

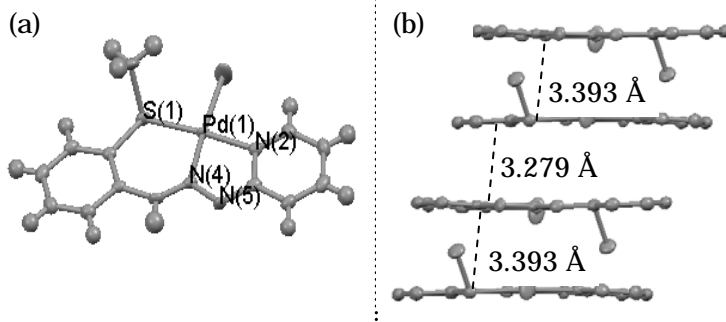


Figure 2. (a) [Pd(L-SMe)Cl]の ORTEP 図

(b) [Pd(L-SMe)Cl]の積層構造

れる (Figure 2)。Pd-X 間の結合長はそれぞれ Cl 錯体で 2.3123(8) Å、Br 錯体で 2.4374(3) Å となり、Cl と Br のイオン半径差 (0.15 Å) を考慮すると、Pd-Br 結合の方が共有結合的であると考えられる。Figure 2(b) に示すように、この錯体分子はメチル基が互い違いに向き合ったユニットが繰り返した積層構造を有している。分子平面間の最近接原子間距離を比べると Cl 錯体では 3.279(4) Å, 3.393(4) Å で Br 錯体では 3.277(3) Å, 3.371(3) Å であり、イオン半径が大きな Br イオンを有する方がわずかに短く、結晶中での  $\pi$ - $\pi$  相互作用がハライドイオンの影響を受けていると考えられる。また、各ユニット間の最近接 Pd-Pd 距離はともに 4.9 Å 以上であり、金属間相互作用は存在しないものと考えられる。

プロトン付加体及び脱離体の拡散反射スペクトルを Figure 3 に示す。プロトン付加体では、ハライドの置換効果は小さく、酷似したスペクトルを与えたのに対して、プロトン脱離体では Br 錯体の方が 30 nm ほど長波長側から吸収が立ち上がっており、ハライドによる違いが観測された。これは Br 錯体の方が、結晶中で $\pi$ - $\pi$ 相互作用が強いことに起因していると考えられる。アセトニトリル溶液中での UV-vis スペクトル測定結果を Figure 4 に示す。可視部の 470 nm 付近の吸収帯は配位子内電荷移動遷移に帰属される。酸添加前のプロトン脱離体と比較すると、Br 錯体のスペクトルは 4 nm ほど長波長シフトしているが、拡散反射スペクトルで観測された程の違いは見られなかった。これは溶液中では、分子間の相互作用が無視できるためと考えられ、分子内のハライドの置換は吸収帯のエネルギーにわずかな影響しか与えていないことを示唆している。

Cl 錯体及び Br 錯体のプロトン脱着能を検討するため、プロトン脱離体に過塩素酸を加えていくと、280 nm, 470 nm 付近の吸収は減少し、350 nm 付近の吸収は若干長波長側にシフトしながら増加し、最終的にプロトン付加体と同一のスペクトルに変化した。塩基として NEt<sub>3</sub> を加えると、酸添加前のスペクトルに戻ることから、これらの錯体のプロトン脱着は可逆的に起こることが明らかになった。

さらに、Br 錯体も同様に可逆的なプロトン脱着能を有することが明らかになったが、プロトン付加体へ完全に变化させるのに必要な酸の量は Cl 錯体よりも少量であった。したがって、ヒドラゾン部位の塩基性はハライドの電気陰性度の影響を受けていると考えられる。当日は、これらに加えて酸化還元能についても詳細に議論する。

- 1) J. L. Wong *et al.*, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2491.
- 2) D. X. West *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 49.
- 3) 堀木、田中、中島、小林、柘植、加藤、2008 年日本化学会北海道支部夏季研究発表会, A13.

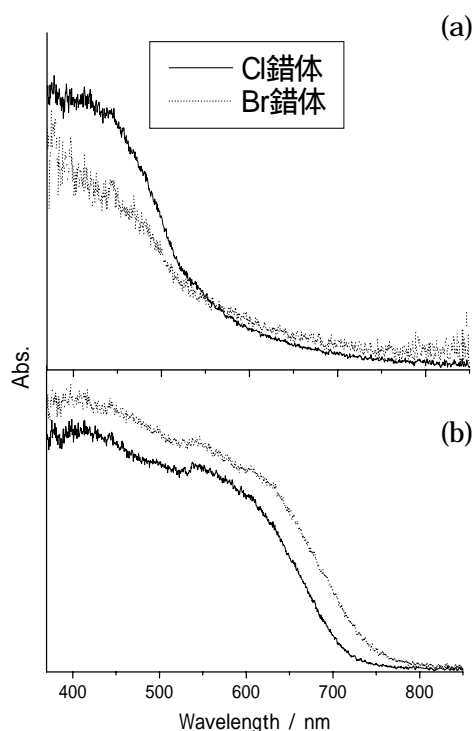


Figure 3. 拡散反射スペクトル  
(a)プロトン付加体 (b)プロトン脱離体

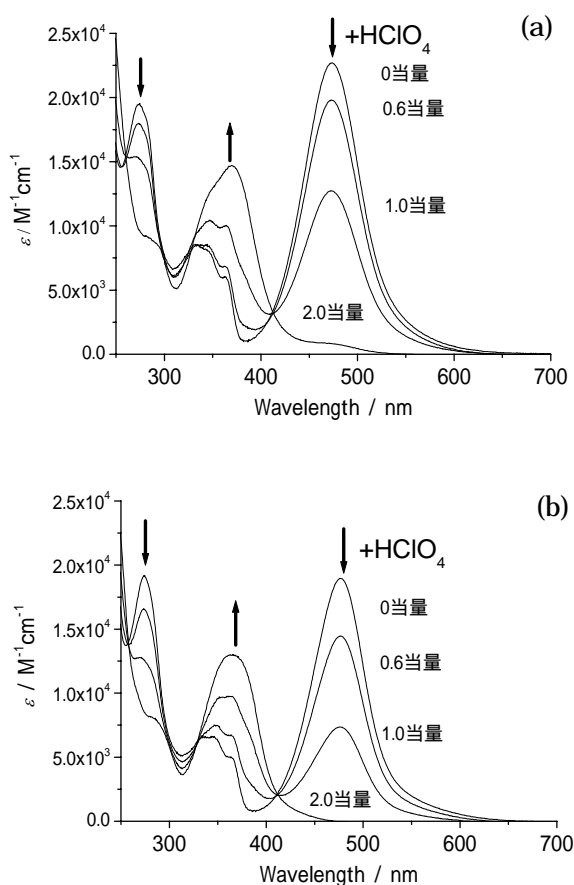


Figure 4. 酸添加によるスペクトル変化  
(a)Cl 錯体 (b)Br 錯体