

## 1P047

プロトン着脱能を有するヒドラゾン錯体を用いた新規プロトン移動錯体の合成と物性  
(北大院理<sup>1</sup>, 愛知教育大教<sup>2</sup>) ○道仙雅明<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、光や酸・塩基に感応して可逆的なプロトン脱着を起こす種々の金属-ヒドラゾン錯体[MLX] (M = Pd, Pt, X = Cl, Br, L = 2-(2-(2-(methylthio)benzylidene)hydrazinyl)pyridine), Figure 1)を合成し、溶液中で N<sub>2</sub> 部分において可逆的なプロトン脱着([PdLBr] + H<sup>+</sup> ⇌ [Pd(HL)Br]<sup>+</sup>)

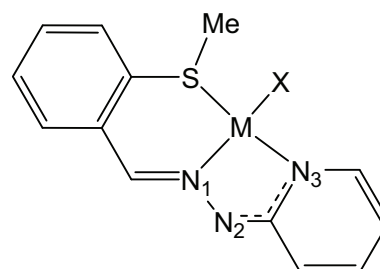


Figure 1. [MLX]錯体の分子構造

が起こる特性について報告してきた。今回、ヒドラゾン錯体の水素結合様式の解明と結晶構造制御を目指し、プロトンアクセプター(A)となるヒドラゾン錯体と、プロトンドナー(D)となるブロマニル酸(H<sub>2</sub>BA)を組み合わせることで、新規水素結合型プロトン移動錯体の合成を行い、様々な構造・組成を有する錯体を得ることに成功した。本発表ではこれらの水素結合型錯体の構造や物性について議論する。

【合成】1) 2 : 3 錯体の合成 [PdLBr] : H<sub>2</sub>BA = 1 : 10 の当量比となるように、各々のアセトニトリル溶液を混合し、溶液を自然濃縮することで、[Pd(HL)Br](HBA)(H<sub>2</sub>BA)<sub>0.5</sub>(CH<sub>3</sub>CN) (**1**)の赤紫色結晶が得られた。2) 1 : 1 錯体の合成 (**1**)と同様の方法で、溶媒をアセトンに変えて合成を行うことで、[Pd(HL)Br](HBA)((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) (**2**)の赤色結晶が得られた。3) 2 : 1 錯体の合成 [PdLBr] : H<sub>2</sub>BA : ピラジン = 1 : 1 : 5 の当量比となるように、各々のアセトニトリル溶液を混合し、溶液を自然濃縮することで、[PdHLBr]<sub>2</sub>(BA)<sup>2</sup> (**3**)の赤色結晶が得られた。

【構造】1) 錯体 1 ([Pd(HL)Br](HBA)(H<sub>2</sub>BA)<sub>0.5</sub>(CH<sub>3</sub>CN))の構造 H<sub>2</sub>BA ユニットの C=O 結合長からプロトンドナーである H<sub>2</sub>BA がヒドラゾン錯体[PdLBr]にプロトンを供与し、HBA<sup>-</sup>と[Pd(HL)Br]<sup>+</sup>から構成される D⋯A ペアを形成していることが明らかとなった。その 2 対の D⋯A ペアを中性の H<sub>2</sub>BA が水素結合で架橋することで、五量体構造を形成していた (Figure 2)。それぞれのユニットは分離積層型構造を形成し、結晶溶媒として取り込まれたアセトニトリルも同様の一次元チャンネルを形成する構造であった (Figure 3)。

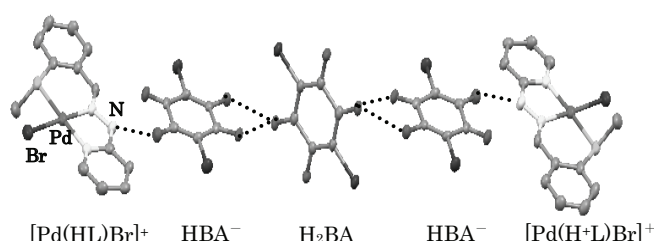


Figure 2. 錯体 1 の水素結合ネットワークによる五量体構造

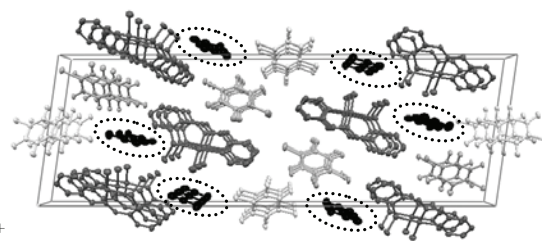


Figure 3. 錯体 1 の b 軸投影図(点線部 : アセトニトリルチャンネル)

2) 錯体 **2** ( $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Br}](\text{HBA})((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ )の構造 錯体**1**と同様にプロトンドナーである  $\text{H}_2\text{BA}$ がヒドラゾン錯体 $[\text{PdLBr}]$ にプロトンを供与し、 $\text{D}\cdots\text{A}$  ペアを形成し、 $\text{HBA}^-$ ユニットに残された  $\text{OH}$  基がアセトン分子と水素結合することで、 $\text{A}\cdots\text{D}\cdots\text{solv.}$ の三量体構造を有することが明らかになった。この  $\text{A}\cdots\text{D}\cdots\text{solv.}$ の三量体構造は錯体**1**と同様にそれぞれのユニットが分離積層型で集積しており、溶媒として取り込まれたアセトンも一次元チャンネルを形成している。

3) 錯体 **3** ( $[\text{PdHLBr}]_2(\text{BA})$ )の構造 プロトンドナーである  $\text{H}_2\text{BA}$ が2つのヒドラゾン錯体にプロトンを供与し、水素結合をすることで、 $[\text{PdLBr}] : \text{H}_2\text{BA} = 2 : 1$ の  $\text{A}\cdots\text{D}\cdots\text{A}$ の構造を有することが明らかになった。錯体**3**中の  $\text{H}_2\text{BA}$  ユニットと中性の状態における  $\text{H}_2\text{BA}$ の  $\text{C}-\text{O}$  及び  $\text{C}=\text{O}$  結合の結合距離との比較から、錯体**3**においては、 $\text{H}_2\text{BA}$ の2つの  $\text{OH}$  基から2つの $[\text{PdLBr}]$ ユニットへプロトン移動が起きていると考えられる。

以上のことから、錯体**1**~**3**いずれの場合も、 $[\text{PdLBr}]$ ユニットは  $\text{H}_2\text{BA}$  からプロトンを受け取り、水素結合を形成することで、優先的に $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Br}](\text{HBA})$ の  $\text{A}\cdots\text{D}$  ペアを形成することが明らかとなった。また、 $\text{HBA}^-$ ユニットに残された1つの  $\text{OH}$  基の水素結合の様式は、合成条件に強く依存し、様々な多形を形成することを見出した。

【拡散反射スペクトル】 錯体**1**,  $[\text{PdLBr}]$ ,  $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Br}]\text{Br}$ の拡散反射スペクトルをFigure 7に示す。錯体**1**のスペクトルは原料である $[\text{PdLBr}]$ やプロトン付加体 $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Br}]\text{Br}$ と比べて長波長側に吸収が現れた。錯体**1**においては、 $[\text{PdLBr}]$ ユニットは  $\text{H}_2\text{BA}$  からプロトン供与を受けていること、及び $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Br}]^+$ と  $\text{HBA}^-$ 間に強い $\pi-\pi$ 相互作用(約 3.1 Å)が存在していることを考慮すると、長波長側の吸収は $[\text{Pd}(\text{HL})\text{Br}]^+$ と  $\text{HBA}^-$ ユニット間の電荷移動(CT)吸収であると考えられる。その他詳細については当日報告する。

1) J. L. Wong *et al*, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2491 2) D. X. West *et al*, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 49.

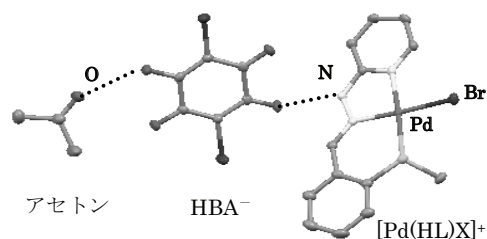


Figure 4. 錯体**2**の水素結合ネットワークによる  $\text{A}\cdots\text{D}\cdots\text{solv.}$ 構造

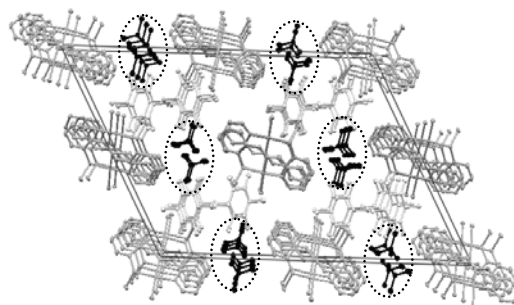


Figure 5. 錯体**2**の *b* 軸投影図 (点線部：アセトンチャンネル)

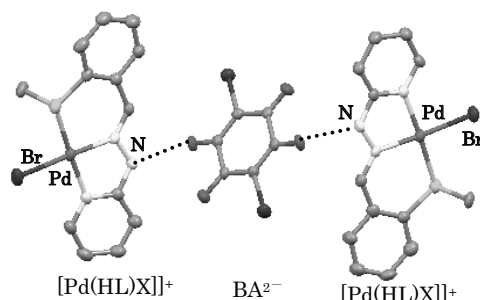


Figure 6. 錯体**3**の水素結合ネットワークによる  $\text{A}\cdots\text{D}\cdots\text{A}$  構造

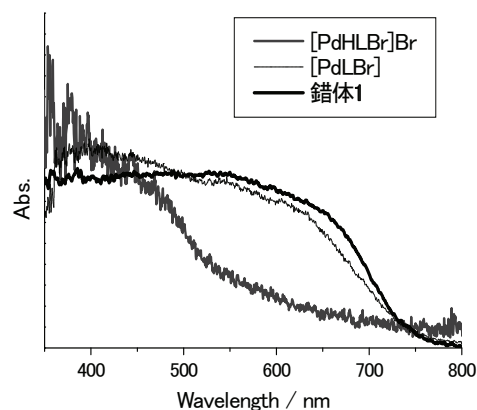


Figure 7. 各錯体の拡散反射スペクトル