

アゾベンゼンパラジウム錯体の光異性化挙動

(東工大・総理工)

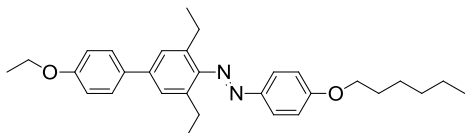
○平出 智大, Han Mina, 原 正彦

【序】 フォトクロミック化合物は、異なる波長をもつ光照射によって分子量が変わることなく吸収スペクトルの異なる 2 つの状態間を可逆的に異性化する化合物であり、光記録材料や光スイッチなどへの応用が期待されている。その中でも、アゾベンゼンは UV 光照射によってトランス体からシス体へ異性化し、Vis 光照射あるいは熱によりシス体からトランス体へ異性化し、さらに、化学修飾が容易であることから特に注目を集めている。一般的に溶液中でアゾベンゼンはほとんど蛍光を示さないが¹、アゾベンゼン分子を配位子とするパラジウム錯体を形成する場合、弱いながらも蛍光を示すことが報告されている。他にも、光照射波長により可逆的に構造変化を示すアゾベンゼンを配位子とする金属錯体を形成すると、新しい光学物性や現象が期待できる。しかし、現在報告されているパラジウム錯体の多くはオルトメタレーション型配位であり、N:→M 型配位に関する報告例は非常に少ないのが現状である^{2,3}。また、アゾベンゼンのシス体はトランス体と比べて熱力学的に不安定であるため、一般的に数分から数時間で熱戻り反応が生じる。そこで、本研究では、オルト位にバルクな置換基を導入することでシス体の寿命が長いアゾベンゼン誘導体を合成し⁴、さらに、それを配位子とする N:→M 型配位を持つアゾベンゼンパラジウム錯体の合成を行い、溶液中における異性化挙動について調査した⁵。

【実験】 アゾベンゼン誘導体(EtOC6)およびそのパラジウム錯体(EtOC6-Pd)を合成し、¹H-NMR、¹³C-NMR、元素分析、FAB-MS 測定により同定を行った。また、X 線結晶構造解析により構造を決定した(図 1)。

合成した EtOC6-Pd が溶液中において、UV 光(365 nm)を照射することでトランス体からシス体へ光異性化する様子を UV-Vis 吸収スペクトルと ¹H-NMR を用いて観測し、暗室室温で放置することでシス体からトランス体へ熱戻りする様子を ¹H-NMR により観測した。また、EtOC6-Pd に UV 光と Vis 光(436 nm)を交互照射することにより繰り返しトランス/シス異性化する様子を UV-Vis 吸収スペクトルと ¹H-NMR を用いて観測した。さらに、EtOC6-Pd の溶液中における安定性を ¹H-NMR を用いて調べた。

EtOC6



EtOC6-Pd

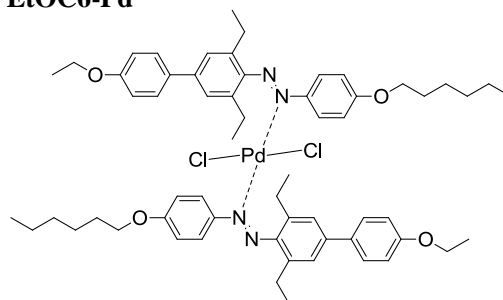


図 1 アゾベンゼン誘導体(EtOC6)およびそのパラジウム錯体(EtOC6-Pd)の分子構造
(X-線構造解析：資源化学研究所 田邊真先生)

【結果と考察】 X 線結晶構造解析により EtOC6-Pd は N:→M 型錯体であり、アゾベンゼン部位の 2 つのフェニル基がほぼ 90°ねじれた構造であることが分かった。これは、N:→M 型配位を持つこと、アゾ基のオルト位にバルクな置換基を導入したことによる立体障害のためと考えられる。

EtOC6-Pd は UV 光照射により π - π^* 遷移由来の 350 nm 付近の吸収バンドが減少し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの変化よりトランス体からシス体へ光異性化することが分かった。また、暗室室温においてシス体からトランス体へ十分に異性化するにはおよそ 2 日間要することが $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより分かった。

さらに、UV/Vis 光交互照射により 350 nm 付近の吸収が図 2 のように変化することから繰り返してトランス/シス異性化することが明らかになった。また、EtOC6-Pd 溶液を放置すると ligand の EtOC6 が徐々に解離することが $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより確認できた(図 3)。本報告では、EtOC6-Pd の溶液中における異性化挙動について UV-Vis 吸収スペクトルと $^1\text{H-NMR}$ を用いて観測した結果について述べる。

【参考文献】

1. Y. Watatsuki, P. A. Grutsch, M. Santhanam and C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8153.
2. L. P. Wu, Y. Suenaga, T. K. Sowa, M. Maekawa, K. Furuichi and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta.*, 1996, **248**, 147.
3. S. Park, O. N. Kadkin, J. G. Tae and M. G. Choi, *Inorg. Chim. Acta.*, 2008, **361**, 3063.
4. N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber and G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 394.
5. M. Han, T. Hirade and M. Hara, *New J. Chem.*, 2010, DOI:10.1039/C0NJ00345J.

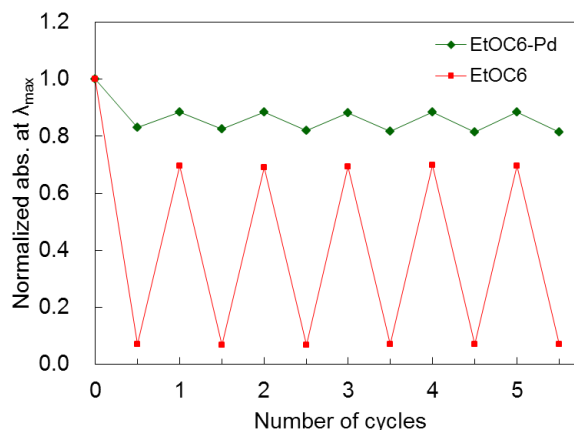


図 2 UV/Vis 光交互照射による極大吸収波長の吸光度変化

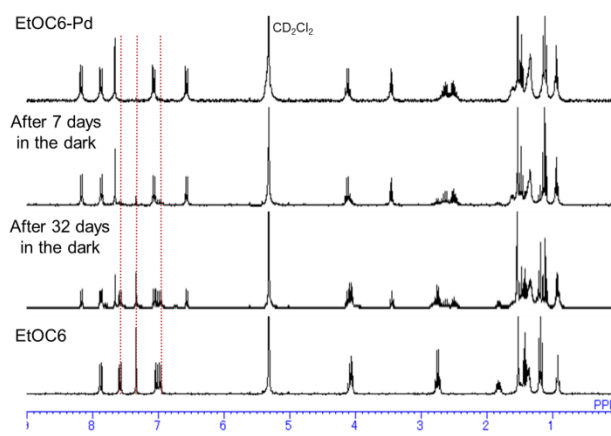


図 3 溶液中における EtOC6-Pd の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの変化