

10 族金属イオンを有するヒドラゾン金属錯体の光物性

(北大院総合化学¹・北大院理²・愛教大化³) ○山本大輔¹・張美²・小林厚志²・張浩徹²
中島清彦³・加藤昌子²

【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。我々はこれまでに、白金(II)ヒドラゾン錯体 [PtCl(pbph)] (Hpbph = 2-(diphenyl phosphino)benzaldehyde 2-pyridyl hydrazone) がヒドラゾンの窒素部位において酸塩基反応を示すことを明らかにしている^[1]。興味深いことに、この [PtCl(pbph)] は可視光照射により 2 分子がヒドラゾン配位子部分で連結した二量体を形成することが見出された。この二量体はヒドラゾン配位子間が C-N 共有結合で連結し、一方のイミン炭素に酸素原子が付加した構造となっている (Fig. 1)。本研究では、この光反応メカニズムを解明すべく、中心金属を Pd(II) や Ni(II) に置換した [PdCl(pbph)] および [NiCl(pbph)] を新たに合成し、金属イオンと反応溶媒が光反応に与える効果について検討を行ったので報告する。

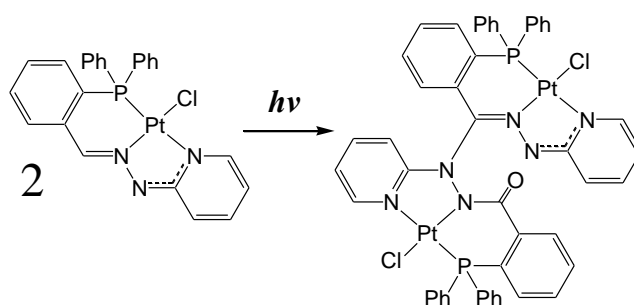


Fig. 1. [PtCl(pbph)] の光二量化反応

【実験】目的とする 10 族金属錯体、[PdCl(pbph)] は [PdCl₂(PhCN)₂] と配位子 Hpbph を 1:1 当量で MeCN に懸濁させ、トリエチルアミンを加えた後に、4 時間加熱還流することで赤色粉末として得られた。また、[NiCl(pbph)] は原料に NiCl₂·6H₂O を用い、同様の方法で合成した。光反応は、ヒドラゾン錯体の CH₂Cl₂ 溶液と MeCN 溶液 (濃度 1.0 × 10⁻⁴ mol/l) を用いて、吸収スペクトルと質量スペクトルにより追跡した。

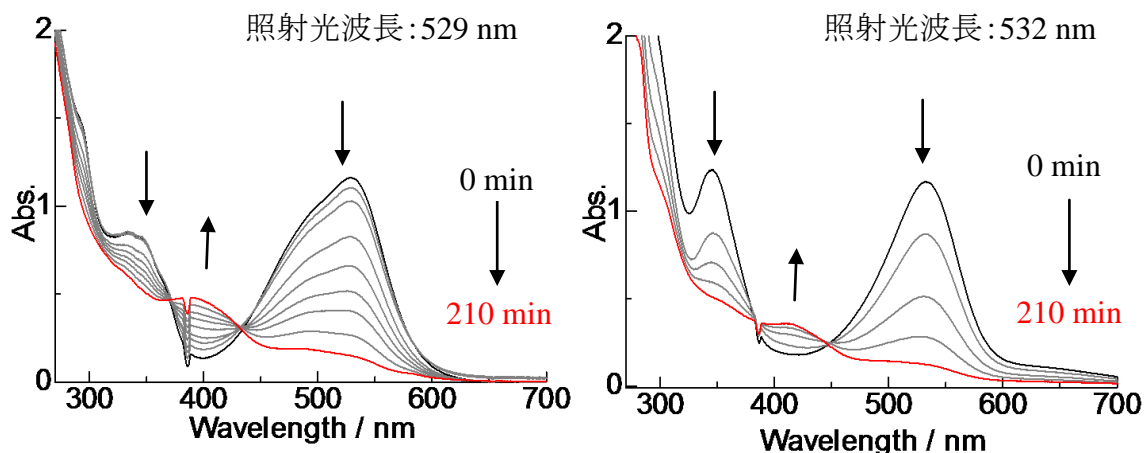


Fig. 2. CH₂Cl₂ 中での [PdCl(pbph)] (左) と [NiCl(pbph)] (右) の光照射下 UV-Vis スペクトル変化

【結果と考察】 Fig. 2 に [PdCl(pbph)] と、[NiCl(pbph)] の CH₂Cl₂ 溶液中照射下 UV-vis スペクトル変化を示す。配位子内電荷移動遷移 (ILCT) に帰属される 529 nm、532 nm の吸収帯をそれぞれ励起すると、同吸収帯が減少するとともに 390 nm、410 nm に新たな吸収帯がそれぞれ出現した。等吸収点が [PdCl(pbph)] では 371 nm と 435 nm に、[NiCl(pbph)] では 385 nm と 447 nm に観測されてい

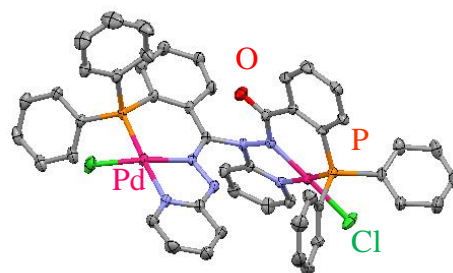


Fig. 3. 光二量化錯体の分子構造

ることから、ヒドラゾン錯体は ILCT 励起に伴い、単一の生成物へと変化していると考えられる。照射後の試料溶液の質量スペクトルには [PdCl(pbph)] 錯体 ($m/z = 524$) と [NiCl(pbph)] 錯体 ($m/z = 474$) の二量体と考えられるピーク ($m/z = 1059, 964$) がそれぞれ観測された。[PdCl(pbph)] については照射物の単結晶化に成功し、X 線結晶構造解析の結果 (Fig. 3)、Fig. 1 に示す [PtCl(pbph)] の光反応と同様に二量体が形成されると同時に酸素化も進行していることが分かった。

MeCN 中での [PdCl(pbph)] と [NiCl(pbph)] の照射下 UV-vis スペクトル変化を Fig. 4 に示す。ILCT 吸収帯を 2 時間照射したところ、[PdCl(pbph)] では CH₂Cl₂ 溶液の場合と同様に等吸収点を保ちながらスペクトルが変化したことから、CH₂Cl₂ 中と同様の反応が進行していると考えられる。一方、[NiCl(pbph)] では MeCN 溶液中で照射による吸収スペクトル変化は全く起こらなかった。この理由としては、Pt(II) 錯体、Pd(II) 錯体は平面四配位構造をとるのに対し、Ni(II) 錯体はアキシャル位にも配位可能であるため、配位性溶媒分子である MeCN が配位した結果、光反応が阻害されたと考えられる。詳細は当日報告する。

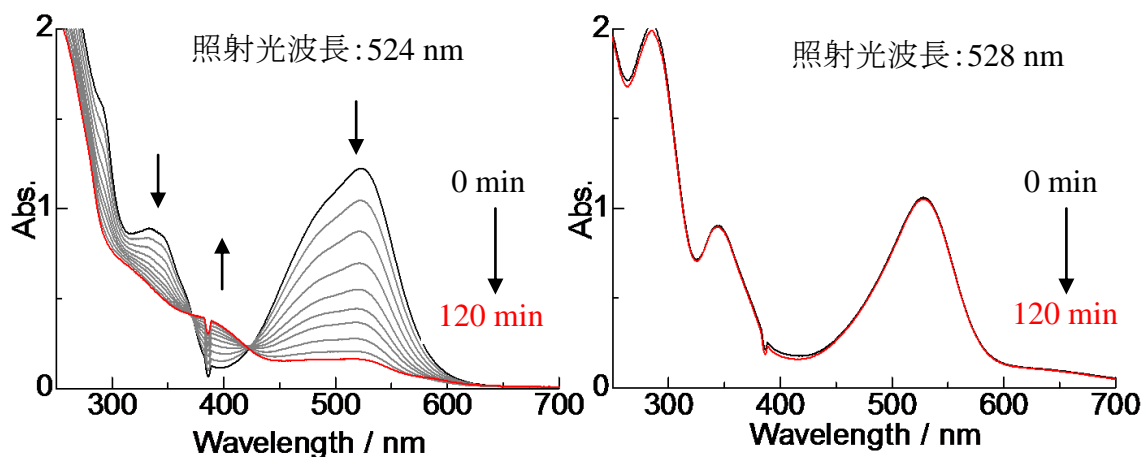


Fig. 4. MeCN 中での [PdCl(pbph)] (左) と [NiCl(pbph)] (右) の照射下 UV-vis スペクトル変化

参考文献

[1] . M. Chang *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, 83, 905.