

1P038

フェロセン-ニッケラジチオレン接合分子のプロトン化・酸化応答

(東大院理) ○田主陽・草本哲郎・服部陽平・高田健司・西原寛

The proton and electron responses of ferrocene-nickelladithiolene hybrid

(Univ. of Tokyo) ○Akira Tanushi, Tetsuro Kusamoto, Yohei Hattori, Kenji Takada, Hiroshi Nishihara

【序】

当研究室では、特徴的な電子状態に基づく様々な物理的・化学的性質を有するメタラジチオレン錯体に対し新たな機能部位を導入することで、新奇な物性・機能を創成することを目指している^{1,2}。その中でも我々はフェロセン・メタラジチオレンという2種類の酸化還元活性部位を含む金属錯体 Ni(dppe)(FcS₄dt)に注目し、酸化還元のみならずプロトン(H⁺)付加に対しても可逆な応答を示すことを見出した。この錯体では電子とプロトンという2種類の外部刺激を組み合わせることにより分子構造・電子状態が制御できると期待される。本発表では Ni(dppe)(FcS₄dt)のプロトン化・酸化応答およびそれらの連動機能(図1)について、NMR・ESR・UV-vis-NIR スペクトル測定等の実験結果から明らかになった詳細を報告する。

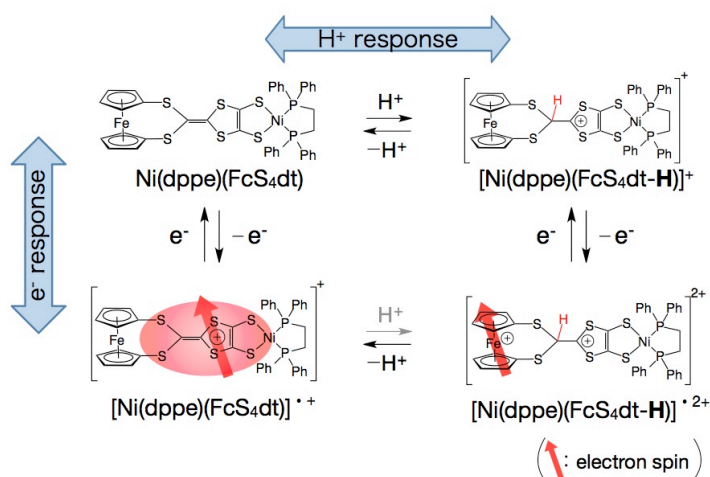


図1 Ni(dppe)(FcS₄dt)の電子—プロトン応答図

【実験】

新規錯体 Ni(dppe)(FcS₄dt)を合成し、¹H NMRスペクトル、MALDI-TOF MS、元素分析によって同定した。

Ni(dppe)(FcS₄dt)へのH⁺付加反応の詳細を調べるため、錯体のCDCl₃溶液に過剰量の酸 (TfOH) を加えた際の¹H NMRスペクトルの変化を測定した。また、プロトン応答の可逆性を調べるため、ジクロロメタン溶液中において酸および塩基を加えた際のUV-vis吸収スペクトルの変化の測定を行った。

Ni(dppe)(FcS₄dt)の酸化応答について調べるため、錯体のジクロロメタン溶液に酸化剤を加えた際のUV-vis-NIR吸収スペクトル変化、ESRスペクトルの測定を行った。また、Ni(dppe)(FcS₄dt)溶液のサイクリックボルタンメトリーを測定した。

さらに電解質 (*n*-Bu₄NPF₆)を加えたジクロロメタン溶液中で H⁺付加体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]⁺に対して一当量の酸化剤を加え、233 K, 293 Kの2つの温度においてUV-vis-NIR吸収スペクトルの測定を行い、また4.7 KにおいてESRスペクトルの測定を行った。

【結果と考察】

Ni(dppe)(FcS₄dt)の CDCl₃ 溶液に酸 (TfOH) を加えて ¹H NMR スペクトルを測定すると、付加した H⁺に由来するピークが 6.15 ppm に現れた。このシフト値からジチオレン部位の炭素間二重結合にプロトンが付加した[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]⁺の生成が示唆された(図 1)。この H⁺付加反応の可逆性は吸収スペクトル測定により確認された。

Ni(dppe)(FcS₄dt)の一電子酸化体[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺は不対電子が π 共役メタラジチオレン部位に非局在化した π ラジカルであることがサイクリックボルタンメトリーおよび ESR スペクトル測定により示唆された。また、[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺溶液の吸収スペクトルではフェロセン—メタラジチオレン部位間の分子内電荷移動に基づく吸収帯が近赤外領域に観測され (図 2)、両部位間に電子的相互作用があることが示された。

プロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺を検出するため、233 KにおいてH⁺付加体[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]⁺の溶液に対し一当量の酸化剤を加えたところ、フェロセニウム部位に帰属される弱い吸収が800 nm付近に現れた (図2青)。この結果ならびに4.7 Kにおけるプロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺のESR測定においてフェロセニウムに特徴的なシグナルが観測されたことから、プロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺はフェロセン部位にスピンの局在化したラジカル(図1)であることが明らかとなった。この[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺の溶液を293 Kまで加熱したところ、吸収スペクトルが劇的に変化し、近赤外領域に特徴的な吸収帯が現れた (図2赤)。この吸収スペクトルはNi(dppe)(FcS₄dt)の一電子酸化体[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺の吸収スペクトル (図2黒) と同一であった。この結果は室温においてプロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺が不安定なためにプロトン脱離を起こし、一電子酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺が生成していることを示している。

以上の結果は、電子とプロトンという2種類の外部刺激の連動によりスピン密度分布の異なる2種類のラジカルの生成を制御でき、また温度変化によってスピン状態の異なるラジカル間の変換を行うことができるという結果を示している。

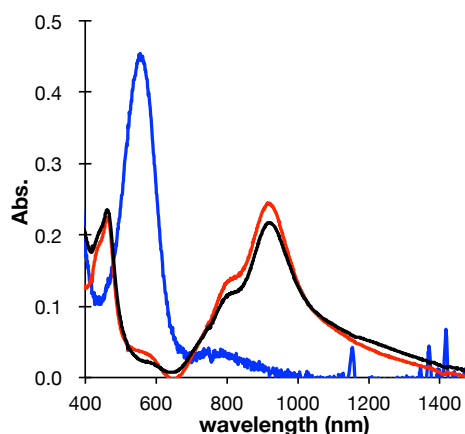


図 2 233 K での Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺ (青線) およびこれを 293 K まで昇温した時の吸収スペクトル(赤線)。室温での[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺の吸収スペクトル (黒線)

【参考文献】

1. Kusamoto, T.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13844.
2. Kusamoto, T.; Takada, K.; Sakamoto, R.; Kume, S.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12102.