

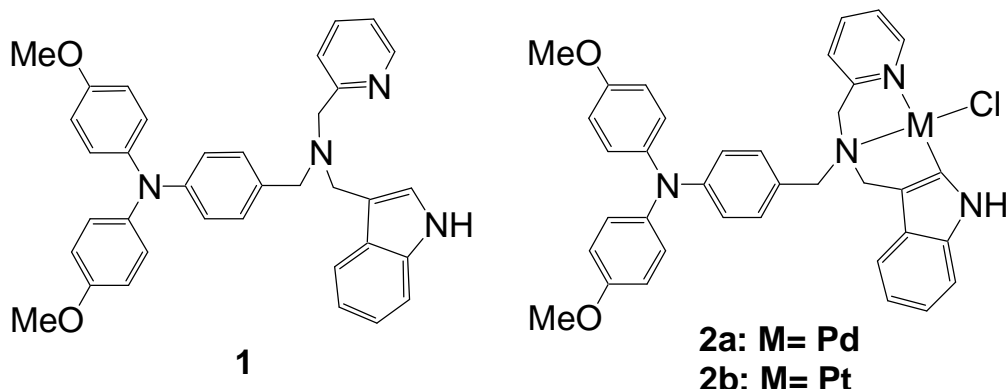
## 酸化還元活性配位子および金属錯体の合成と物性

(関西大工) 西田章浩・矢野将文・矢島辰雄・辰巳正和・山内脩

【序】我々の研究室では荷電高スピン分子モデルとして、酸化還元活性なトリアリールアミンをスピユニットとしたオリゴアリールアミンの合成および物性について研究を行っている。さらに、配位子にトリアリールアミンペンダント部位を導入した種々の単核および多核金属錯体についても電気化学的、分光学的性質、とくに分子内磁氣的相互作用について検討を行ってきた。現在まで、配位活性部位としては三座配位が可能で様々な分野に広範に用いられているビスピコリルアミノ基を用いてきた。

近年、ビスピコリルアミノ基のピリジン環の一つをインドールに置換した配位子がパラジウムと配位する際に新奇な炭素-パラジウム結合を生成することが報告された。これはインドールアニオンが配位していると考えることができ、これを一電子酸化することでインドールラジカルの生成も期待できる。そこで本研究では、3-インドリルメチルピコリルアミノ基とトリアリールアミン部を共有結合で連結したモデル分子(1)を設計・合成した。さらに、対応するパラジウム(2a)もしくは白金錯体(2b)の合成・物性の検討も行った。

【結果と考察】二箇所のパラ位にメトキシ基をもつトリフェニルアミンをアニリンとヨードアニソールを用いウルマンカップリングにより合成した。これにビルスマイヤー反応条件下、ホルミル基を導入した。次に、2-ピコリルアミンを反応させ、生成した Schiff 塩基を  $\text{NaBH}_4$  で還元した後、得られた生成物をマンニッヒ反応でインドール/ホルムアルデヒドと反応させることにより、配位子 1 を合成した。これに塩化パラジウムもしくは塩化白金を作用させて下のような構造のパラジウム錯体 2a および白金錯体 2b の合成を試みた。



この金属錯体の構造決定および溶液中でのコンフォメーションを明らかにするために、2a について二次元 NMR 測定(COSY, NOESY, ROESY, HMQC, HMBC)測定を行った。配位子 1 では三種類のメチレンプロトンはそれぞれ等価に観察されたが、2a では6種類のメチレンプロトン吸収が観測された。これは金属が配位したことによりピコリルアミノ基周辺の結合自由回転が抑えられたためと考えられる。さらに

ROESY スペクトルよりアニシル基の芳香族プロトンとピリジン環の 3, 4 位のプロトンが距離的に非常に接近していることがわかった。これは溶液中の分子内スタッキング相互作用に基づくものと考えられる。一方、インドリルメチル基由来の吸収について検討を行ったところ、パラジウムに配位すると考えた 2 位の炭素にプロトンが結合したままであることが示唆された。さらに HMBC, HMQC 測定からも、これを支持する結果が得られた。そこで **2a** の分子量を HRMS で検討した。インドールが配位している場合の分子量 (計算値) は 694.13269 ( $C_{36}H_{33}O_2N_4ClPd$ )、配位していない場合では 695.14051 ( $C_{36}H_{34}O_2N_4ClPd$ ) であり、実測値は 695.1394 となり、インドールは配位しておらず、図 1 に示したような構造をとることが示唆された。D<sub>2</sub>O を添加した系の NMR 測定の結果から、この 2 位のプロトンは置換不活性であることがわかった。

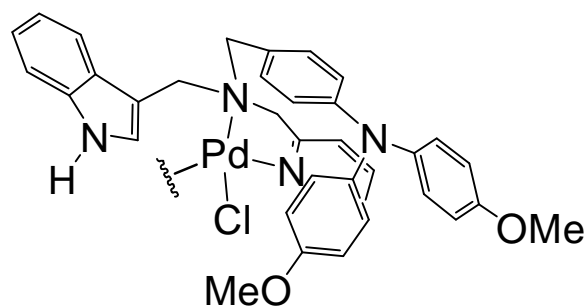


図 1. **2a** のコンフォメーション

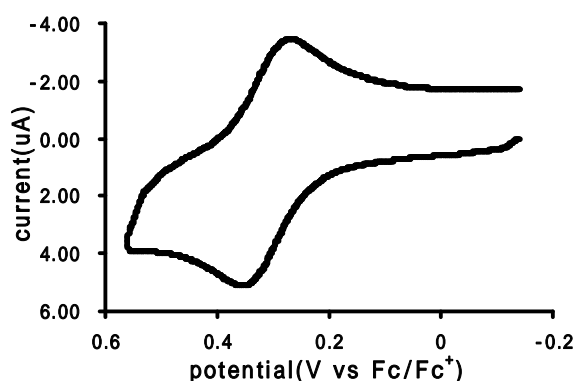


図 2. **2a** のボルタムグラム

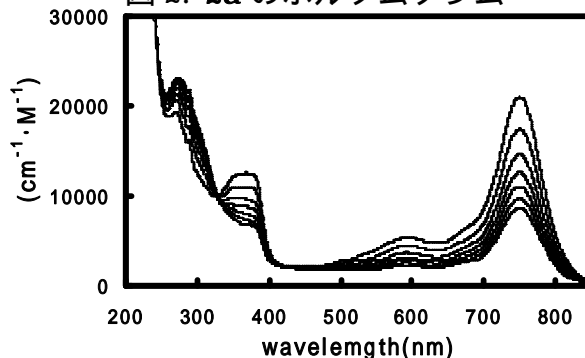


図 3. **2a** の一電子酸化種の UV スペクトル

次に、**2a**, **2b** の電気化学的挙動を検討するため CV 測定を行った。その結果、共に酸化還元波が観察され、トリアリールアミンユニットの一電子酸化が可逆であることがそれぞれ確認された (**2a**:  $E^0=0.312V$  vs  $Fc/Fc^+$ , **2b**:  $E^0=0.314V$  vs  $Fc/Fc^+$ )。続けてスイープを数周繰り返しても変化はなくカチオンラジカルは安定であることがわかった(図 2)。

次に **2a**, **2b** の吸収スペクトルを検討したところ、共に 300nm 付近にトリアリールアミン部位に起因する吸収が観察され、**2a** のモル吸光係数は  $4.8 \times 10^4 \text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 、**2b** は  $4.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  であった。さらに **2a**, **2b** を一電子酸化して得られる酸化種では 750nm 付近にトリアリールアミン部位のカチオンラジカルに起因する吸収が観察された。このカチオンラジカルのモル吸光係数は  $2.1 \times 10^4 \text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  であった。このピークは時間経過による減少が確認された(図 3)。

現在、3-インドリルメチル基を 3-インドリルエチル基に延伸した系についても同様の検討を行っている。