

環状アゾベンゼンを配位子とする Ag(I) 二核錯体の構造と機能

(産総研) ○岡芳美、玉置信之

【序】本研究グループでは、光反応によって大きな構造変化を示すアゾベンゼンを環構造に導入した様々な化合物を合成し、その選択的な光スイッチ特性や分子機械としての機能を研究してきた。本研究では、[5.5](4,4')Azobenzene(1,5)naphthalenophane (L)を配位子としたユニークな構造をもつ Ag(I)二核錯体について報告する。その錯体の形成はアゾ配位子の構造に依存し、Ag(I)が THF 中で *trans* 体のみと錯形成する(図 1)という結果が確認された。また、この Ag 錯体中におけるアゾベンゼンの異性化に関して、興味深い溶媒効果が観測されたので報告する。

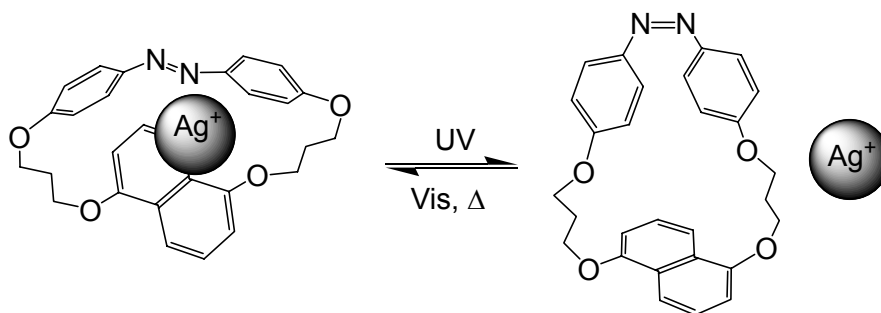


図 1 [5.5](4,4')Azobenzene(1,5)Naphthalenophane (L)と Ag(CF₃SO₃)の THF 溶液中での錯形成と異性化の様子

【実験】環状アゾ配位子 L は、1,5-Bis(3-(4-nitrophenoxy)propoxy)naphthalene を LiAlH₄ で還元することにより合成した。THF 溶媒中で、L と Ag(CF₃SO₃)を攪拌し、溶媒を減圧下留去後、得られた粉末を CH₂Cl₂/ヘキサンで再結晶を行った。得られた結晶 **1** は、単結晶 X 線構造解析により、構造を明らかにした。錯形成能がアゾ配位子の構造に依存するかどうか調べるため、*trans*-L と同様に 4,4'-Dimethoxyazobenzene 及び *cis*-L を用いて、重 THF 中で反応を行い ¹H NMR 測定により比較検討を行った。得られた結晶 **1** の THF 溶液とクロロホルム溶液の UV-vis スペクトル測定を行った。

【結果と考察】結晶中では、Ag(I)は 2 個のトリフラートに架橋されたダイマー構造をとっており、さらに、*trans*-L の N とナフタレンの C=C が配位していることが明らかとなった。(図 2)

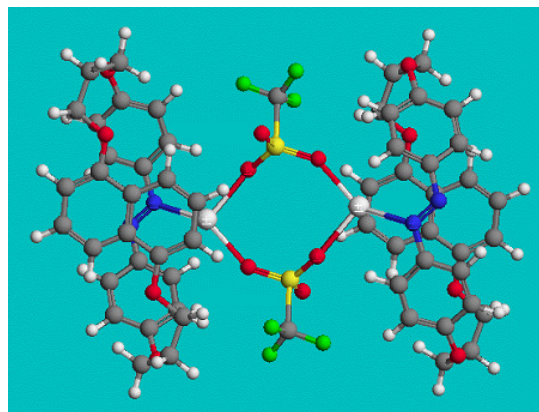


図 2 Ag₂L₂(CF₃SO₃)₂ (**1**)の結晶構造

錯形成能がアゾ配位子の構造に依存するかどうかについては、 ^1H NMR 測定により以下の結果を得た。重 THF 中、 $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 存在下で、鎖状アゾベンゼン骨格を持つ 4,4'-Dimethoxyazobenzene では錯体は形成されないこと、環状アゾベンゼンの **L** においては、*cis*-**L** を用いても、*trans*-**L** を用いたときと同一の化合物 **1** が得られ、錯形成能がアゾ配位子の構造に依存することが確認された。

化合物 **1** の UV-vis スペクトルを図 3、4 に示した。化合物 **1** は、クロロホルム溶液中では、 $\pi\text{-}\pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$) とともに、MLCT 遷移と $\text{n-}\pi^*$ 吸収帯に帰属される吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) を示す。この結果は、KBr ペレットを用いた固体状態の吸収と似ていることから、クロロホルム溶液中では結晶状態とよく似た配位環境をとっており、 $\text{Ag}(\text{I})$ にアゾベンゼンの N が配位していると考えられる。紫外光照射により、 $\pi\text{-}\pi^*$ 吸収帯は減少し、MLCT 吸収帯が増加することが観測された(図 3)。一方、化合物 **1** は、THF 中では、 $\pi\text{-}\pi^*$ 吸収帯に帰属される吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) とともに、 $\text{n-}\pi^*$ 吸収帯に帰属される吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) を示す。この吸収は、**L** のみの場合とほぼ同様であり、紫外光、可視光による異性化及び逆異性化反応を示す(図 4)。この結果は、化合物 **1** が、THF 中で結晶中とは異なった構造をとっていることを示している。また、**L** の THF 溶液中の挙動と比較すると、 $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 存在下では、*cis* \rightarrow *trans* 熱異性化が促進されるという結果が得られた。このことは、THF 溶媒中における $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ との反応で、*cis*-**L** を用いても、*trans*-**L** を用いたときと同一の化合物 **1** が得られるという結果と矛盾することなく、アゾベンゼンの異性化反応における $\text{Ag}(\text{I})$ の関与を支持する結果であると考えられる。

環状アゾ化合物、[5.5](4,4')Azobenzene(1,5)Naphthalenophane というユニークな構造に依存した $\text{Ag}(\text{I})$ 錯体について、錯形成前後のアゾベンゼンの異性化の様子と溶媒効果について報告する予定である。

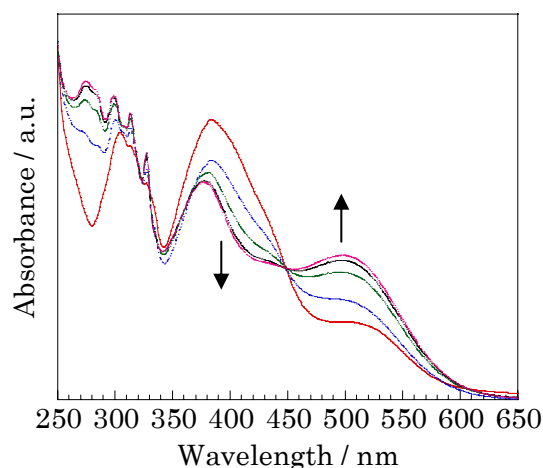


図 3 紫外光照射したときの化合物 **1** / クロロホルムの UV-vis スペクトル変化

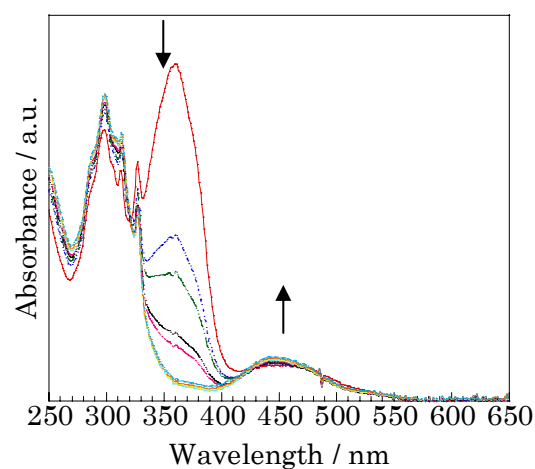


図 4 紫外光照射したときの化合物 **1** / THF の UV-vis スペクトル変化