

配位組み替え設計による分子構造変換と単電子駆動

東京大学大学院理学系研究科 久米 晶子

任意の刺激に対して応答する分子材料を組み立てるには、分子の電子配置を双安定的なバランスの上で可逆変換できる仕組みを作ることがキーポイントとなる。とりわけ分子性の固体物性では、個々の分子の電荷配置が、線、面、3次元構造体等のネットワークの中での電磁氣的相互作用の伝達を一変させると期待できる。しかし、これらの分子を孤立させたときに、双安定性は保証されず、個々の分子が独立に機能を担うことは困難である。

そこで我々は、分子の中に双安定性と電荷移動を組み込んだ錯体組み立てを目指し、

- ・ 構造変換を特定の場所に絞り込むことで設計、駆動を可能にする
- ・ 個々の分子が独立に構造、電子情報を保持できるポテンシャルを設計する
- ・ 上記の制御された動きの情報（方向、回数）を電子の情報に転写する

という課題を設定した。

回転運動は、分子の重心位置を移動することなく駆動でき、その軌跡、すなわち運動を制御するポテンシャルが予測可能であることから、電子移動を制御する分子メカニズムとして有用である。我々は回転中の双安定状態を作るために、ピリミジン環中の二つの窒素原子が金属中心にそれぞれ配位できる構造を考えた。これに電子移動を相関させるために、ピリミジン環を非対称に置換することが有効である(**Fig.1**)。Cu(II/I)の酸化還元ポテンシャルは、 d^{10}/d^9 の電子配置に伴う配位構造変化を伴うため、配位部位周りの立体構造に敏感である。したがって、非対称ピリミジン環が反転して配位すると、Cu 中心の酸化還元電位がシフトし、電子駆動することができる。

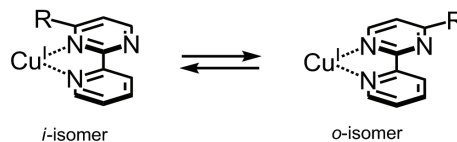


Fig. 1 非対称置換ピリミジンによる反転異性

【溶液中での反転特性】¹

配位子 MpmPy は Cu(I)に配位すると室温で 10^2s^{-1} 程度の頻度で反転するが、これを補助配位子 L_{Anth} で挟み込むことで反転の凍結を試みた。この錯体は Cu(I)では *i* 体、Cu(II)では *o* 体が安定であり、室温では酸化に伴う反転がサイクリックボルタモグラムから読み取れる。しかし、245K ではこれらの異性体は別々の可逆な酸化還元波を示しており(**Fig.2**)、低温では速度論的にもピリミジン環の反転は凍結され（反対側への熱揺動はない）、銅中心から電子の出入りがあっても、ピリミジンの向きは準安定状態にトラップされる。

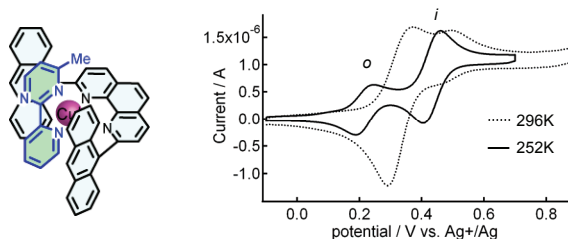


Fig. 2 $[\text{Cu}(\text{MpmPy})(L_{\text{Anth}})]^+$ のサイクリックボルタモグラム (10 mVs^{-1} , $0.1\text{ M}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2/\text{Acetone}$)

【反転-電子移動シンクロ系】²

Cu-MPyPm 系は環反転により Cu 中心の酸化還元電位をシフトさせ、反転 ON/OFF の両状態で電子移動が可能である。これを組み込んだ分子内電子移動系として、フェロセンを連結した FcMpmPy を用いて Cu 錯体を合成した。

a この錯体はモノカチオン状態では $i:o = 3:2$ の混合になるが、室温(反転 ON)で酸化すると同時に反転によってほぼ o 体となり、酸化中心は Cu(II)に局在する。ところが 213K (反転 OFF) で酸化すると、吸収スペクトルは i/o 異性体比に従う 2 段階変化となり、 i 体ではフェロセン部位の酸化に特徴的な吸収帯が現れる。

このサンプルを 223K に昇温すると 15 分程度で o -Cu(II)への 1 段階のスペクトル変化が起こった。また、同様の酸化-昇温過程による EPR スペクトルでは Cu(II)由来のスピンドensityが 0.36 から 0.87 に上昇し(Fig.3)、反転 ON に同期して酸化中心がフェロセンから Cu に移動していることがわかった。

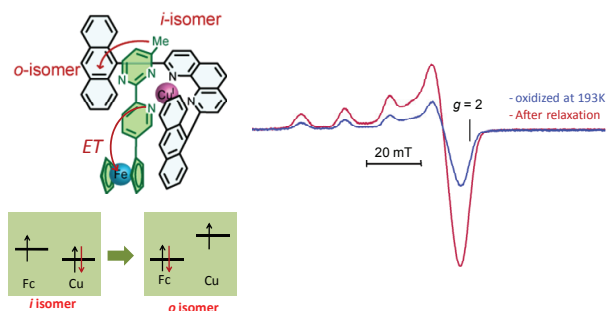


Fig. 3 反転-電子移動に伴う EPR 変化(acetone, 100K)。193K で酸化直後(青)、室温昇温後(赤)

【反転部位への機能性部位導入】

ここまでは反転部位の水素原子とメチル基のサイズ効果で Cu 中心の電子移動を誘起したが、反転部位の修飾で、反転制御、またレドックス部位の空間位置と酸化状態のシンクロなどが期待できる。このとき、導入する置換基のサイズによってはすべて外側に弾かれてしまい、 $i-o$ 変換が難しくなる。そこでアントラセンに挟まれた空間に π -共役系を通り抜けさせるために、2 重結合を介してフェロセニル基を導入した。このとき 2 重結合の先のフェロセニル基は立体障害とならず、Cu(I)-Fc の状態で反転平衡が成立する ($i:o \sim 1:1$)。この錯体では先の錯体と同様に、反転に伴うフェロセニル基と銅中心の酸化還元電位の逆転が起こり、1 電子酸化体を反転 ON にすることによる反転-電子移動シンクロが観測された (Fig.4b)、電子移動を伴わない還元状態においても、反転異性体間の MLCT 遷移に相違が見られ(Fig.4a)、反転が Cu 中心-フェロセン間の π 電子系を介する相互作用に影響することが示唆された。

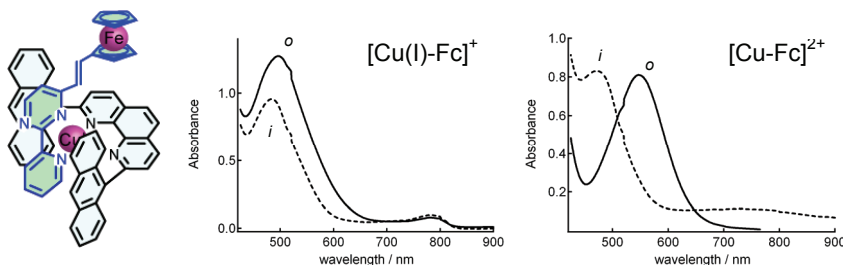


Fig. 4 異性体の吸収スペクトル: (a)Cu(I)-Fc; 反転に伴う電子移動のない場合。(b)1 電子酸化体; 反転にシンクロした電子移動のある場合

1. Kuniharu Nomoto, Shoko Kume, Hiroshi Nishihara, *J. Am. Chem.Soc.*, **2009**, 4085-4087.
2. Shoko Kume, Kuniharu Nomoto, Tetsuro Kusamoto, Hiroshi Nishihara, *J. Am. Chem.Soc.*, **2009**, 4085-4087.