# フェロセン-アントラキノン-1,4-位共役接合錯体系におけるプロトン応答性と D-A 交互集積構造

東京大学理学系研究科化学専攻 博士一年 近藤美欧

#### 課題番号 2005A0766-ND1b-np

利用ビームライン BL02B2

実験課題名 光・プロトン感受性ナノ孔を持った D-A 共役金属錯体の粉末 X 線回折による 構造解析

### [目的および背景]

温度、光といった外部刺激をもち いることで同一系内に存在する電子 ドナー(D)とアクセプター(A)間 の電子相互作用を制御することは、 非等価で双安定な基底状態を形成す ることを意味しており、スイッチン グデバイスすなわち電気応答性を有 する単一分子素子としての応用が期



図 1 単相曲A線構造解析、 H NMA、HMQC、 磁化学例定、 57Fe メスバウアー分光測定により決定したFc-Aq系の平衡状態

待できる。さらに、分子認識、記録媒体等への応用を考えると、分子結晶、固-気界面 において、プロトン、温度、ゲスト分子などの外場刺激により D-A 間の電子移動を制 御し、光学的、電気的、磁気的挙動を変化させることが重要である。

このような目的の下、当研究室では現在までに外場による影響をほとんど受けないフ エロセン(Fc)をドナー、プロトン応答性を持つアントラキノン(Aq)をアクセプターとし て用い、これらの機能性部位をリンカーであるエチニル基で共役接合させた種々の Fc-Aq 共役接合錯体に関して研究を行ってきた。これらの錯体群では、プロトン付加に よるアクセプターレベルの低下に伴い、リンカーであるエチニル基とアントラキノンの カルボニル部位の間の環化反応が進行し、準安定状態であるプロトン付加体が生成する こと、そしてプロトン付加体の電子状態は固体状態において温度により大きく変化する ことが明らかになっている(図 1)。また錯体のプロトン応答性は D、A の数、置換位置 によって大きく変化させることができる。本研究では、共有結合またはπ-π相互作用を 介した D-A 構造の集積化ならびに、その固体物性の外部刺激によるスイッチングを目 指した。

そこで、新規 Fc-Aq 錯体である 1,4-Fc<sub>2</sub>Aq (スキーム 1)を新たに設計・合成し、 そのプロトン応答性にならびに結晶構造での特異的なゲスト応答性に関しての研究を 行った。

### [結果及び考察]

1) 合成ならびにプロトン応答性

目的化合物である 1,4-Fc2Aq はスキーム 1 に従って合成を行い、収率 38%で得た。 同定は <sup>1</sup>H NMR、 <sup>13</sup>C NMR、MALDI-TOF-MS によって行い、最終的には単結晶 X 線構造解析によって確認した。

スキーム 1



続いて、溶液状態でのプロトン応答 性について検討した。0.3 mM 1.4-Fc,Ag-ベンゾニトリル溶液中にトリフルオロメ タンスルホン酸(TfOH)を段階的に添加 したところ、反応は2段階で進行した。 1 段目の反応では 504 nm の MLCT 吸収 帯の吸収極大波長の長波長シフトならび に強度の増大及び 900 nm に新たなブロ ードな吸収帯が観測された(図 2-a)。 900 nm の吸収帯はフルベン骨格を持つ 反磁性種とスピン分離型構造である常磁 性種との原子価互変異性体間電子遷移 (IVCT)であると帰属した。続いて、2段 階目の反応では、MLCT 吸収帯の短波長 シフト、850 nm 付近に新たな吸収帯の出 現、1200 nm 付近に新たな IVCT 吸収帯 が観測された(図 2-b)。850 nm 付近の 吸収は有機ラジカル種に特徴的な吸収帯 である。更に電気化学測定において酸添 加時の自然電位は常にフェロセン部位の 応答よりも負側に存在していたことから、 鉄の価数は2価であることが示された。 以上の結果から溶液状態におけるプロト



1,4-Fc<sub>2</sub>Aq

図 2 1,4-Fc<sub>2</sub>Aqのベンゾニトリル中溶液での酸添加に 伴う紫外-可視-近赤外吸収スペクトル変化.(a)は0-1.75、(b)は2-5当量の酸添加時のスペクトル.

スキーム21,4-Fc2Aqのプロトン応答性



ン付加に伴って生じる平衡はスキーム 2 に示されるものとなる。近接した熱的安定性 を持つ構造が複数存在することは、外場による状態のスイッチングが可能であることを 示している。 続いて、1,4-Fc<sub>2</sub>Aqの2プロトン付加体を溶液反応により合成し、その固体状態での物性 に関して温度変化<sup>57</sup>Feメスバウアー分光測定ならびに温度可変赤外分光測定により検討し た。2プロトン付加体は1,4-Fc<sub>2</sub>Aqの飽和ジクロロメタン溶液中に3当量のトリフルオロメ タンスルホン酸を加え、ヘキサンにより再沈殿をおこなうことで得た。同定は元素分析な らびに ESI-TOF-MS により行った。

得られた2プロトン付加体をプロトン付加前の錯体のIRと比較したところ、1,670 cm<sup>-1</sup> 付近のキノン部位のカルボニル基の C=O 伸縮振動による吸収、及び2200 cm<sup>-1</sup>付近のエチ ニルの C≡C 伸縮振動による吸収が消失し、1250、1160、1030 cm<sup>-1</sup>付近に新たにカウンタ ーアニオン由来の吸収が出現した。よって、1,4-Fc<sub>2</sub>Aqの2プロトン付加体は既存のプロト ン付加体と同様に図に示すような環を形成した構造を持つと推察される。

2プロトン付加体の IR を 3.2 K から 300 K の温度領域で測定した。その結果、1280-1200 cm<sup>-1</sup>付近のトリフルオロメタンスルホン酸アニオンの S=O 逆対称伸縮振動ならびに 500 - 550 cm<sup>-1</sup> 付近のフェロセンに特徴的な吸収帯に大きな変化が観測された。このことは温度変化に伴いフェロセン部位の電子状態が変化し、それに伴いカウンターアニオンの吸収が変化したと考えられ、温度による錯体の電子状態の変化を示唆している。

更に2プロトン付加体の<sup>57</sup>Feメスバウアー分光測定を行ったところ図3に示す結果を



図 **3a 1,4-[Fc<sub>2</sub>AqH<sub>2</sub>]+(TfO-)<sub>2</sub>**の 14 K(a)、100 K(b)、 150 K(c)、200 K(d) 、 230 K(e)、 315 K(f) における <sup>57</sup>Fe Mössbauer 分光測定の結果



得た。得られたメスバウアースペクトルに対してフィッティングを行ったところ、すべての温度領域において2成分が観測され、その IS の値からこの2成分は図中青色の成分、赤色の成分がそれぞれフェロセニウム型の鉄 III 価、フェロセン型の鉄 II 価に対応していることが明らかになった。そして、これら2成分の面積強度比がそれぞれの成分の存在比に比例することから、温度に対する鉄の価数の分布は図3b に示すものとなった。この結果から低温から常温まで幅広い温度領域において、温度上昇に伴い鉄の価数は II 価から III 価へと変化していることが確認された。

## 2) 1,4-Fc<sub>2</sub>Aq の結晶状態での物性

1,4-Fc<sub>2</sub>Aq は結晶状態において図 4 に示す ように溶媒分子をゲストとして取り込んだ b軸に平行なナノ細孔を持つことがわかっ た。種々の溶媒を用いて再結晶を行ったとこ ろ、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化 炭素、THF、ヘキサン、トリクロロエチレン、 o-ジクロロベンゼン、ベンゾニトリルがゲス トとして細孔中に取り込まれることが判明

した。また、種々の条件から11種 類の結晶構造を明らかにした。更に、 o-ジクロロベンゼン-ヘキサンを用いた再結晶では、再結晶時の温度を  $-5^{\circ}$ Cから室温に上げることで、ナノ 細孔を消失した結晶を得、その構造 を明らかした。よって、ゲスト分子 を取り込んだ構造を Channel-open 型、 取り込んでいない構造を Channel-close d型として考えること ができる(図 5)。

Channel-open 型結晶構造では、錯



図4 1,4-Fc<sub>2</sub>Aqの結晶構造



図 5 Channel-open型 (左)及びChannel-close型(右)の 結晶構造(下)と分子配列の模式図 (上)

体は2つのフェロセン部位がアントラキノンに対して上下に位置した S 字型の骨格を 持ち、このような錯体が共役鎖とπ-πスタッキングを交互に介することにより D-A が交 互に集積したカラムが形成されている。そして互いに直交する2種類のカラムが存在し、 これらが交互に並び、4つずつの組を形成することで細孔を持っていた。π-π stacking の長さは3.3-3.4 Å であった。異なるゲスト分子を取り込んだ11種類の結晶を比較す ると、錯体分子一つの分子ゆがみの大きさと分子間のπ平面の距離に相関が見られた。 すなわち、Channel-open 型の結晶構造では D-A カラムがフレキシブルに歪む形でゲスト を包摂し、構造が安定化されると考えられる。 一方 Channel-closed 型では、錯体分子はフェロセン部位が Channel-open 型と比較して 180 度回転したコの字型構造をもっていた。更に、錯体同士がダイマー構造をとり、 D-A-A を単位として集積したカラムが形成されている。そして互いに直交する2種類の カラムが交互に並ぶことにより、細孔が消失した構造をとっていた。すなわち、これら 2 構造ではゲストの有無による結晶構造の変化で1次元カラムの集積構造が D-A から D-A-A へと変化していることが明らかになった。

続いて Channel-open 型の TG 測定を行ったところ、昇温による減量率がゲスト分子の 割合と一致した。そこで、結晶相転移の可逆性について検討するために SPring-8 BL02B2 で放射光粉末 X 線回折測定を行った。まず、THF-Channel-open 型を真空下 110 °C で乾 燥したサンプルの XRD パターンを測定し、セルパラメータを決定したところ、単結晶 X 線回折により得られた Channel-closed 型のものと一致した。このような変化はゲスト として他の分子を用いた場合にも観測されたことから、Channel-open 型構造は、加熱に より Channel-open 型から Channel-closed 型へ相転移することが確認された。

Channel-closed 型のサンプ ルをセルに77K で真空封管し、 室温で3時間保った後測定す ると、Channel-open 型へと変 化した。次にTHFを90Kで 凍結した状態に保ったままサ ンプル側の温度を上昇させる とゲスト分子は脱離し、 Channel-closed 型へ再転移す

ることを確認した。続いて



図 6. 1,4-Fc<sub>2</sub>Aa THFの種々の条件におけるXRPDパターン

THF 側の温度を上昇させ、THF の蒸気をセル中に満たしたところ、Channel-open 型に 徐々に転移することを明らかにした。よって 1,4-Fc<sub>2</sub>Aq の結晶は、可逆な脱吸着挙動を 示し、このことは、同時にフェロセンの 180°回転を伴う D-A カラム⇔D-A-A カラム 間での結晶相転移が起こっていることを示している。

### [結論]

新規 D-A 共役接合錯体 1,4-Fc<sub>2</sub>Aq を合成した。これらの錯体は溶液状態でプロトン応答 性を示し、固体状態において温度に依存した電子状態変化を起こすことを明らかにした。 1,4-Fc<sub>2</sub>Aq は結晶状態においてゲスト分子をとりこんだ細孔を持ち、ゲスト分子の可逆 な吸脱着がおきることが明らかになった。以上の結果より、プロトン応答性とゲスト分 子の吸脱着を連動した新しい多重刺激応答性分子結晶が創出できる可能性が示された。