

新規遷移金属錯体色素の合成とその光学機能

日大生産工 (院) ○山本 桂子 日大生産工 清水 正一
(財) 相模中研・先端物質化学 G 相原 秀典

1. 緒言

Porphyrin 類はその特異な光学特性から光電荷発光体や顔料など、様々な機能性色素として応用されている。我々の中でも Pthalocyanine に代表される, Porphyrin の *meso* 位が窒素原子で置換された Azaporphyrin の部分構造である Tetraarylazadipyromethene (ADPM, Fig. 1) に着目した。非環状構造の ADPM はフレキシブルであり、その配位場は立体的に大きな自由度を有している。このため、ADPM を配位子として有する金属錯体は、平面 4 配位の Porphyrin 錯体とは異なる配位様式を示し、新たな機能発現が期待できる。さらに ADPM 分子は官能基修飾が容易であり、置換基効果によって ADPM 錯体色素の光学特性を調節することが可能である。ADPM 配位子は NMe₂ 基など限られた置換基を導入した分子およびその光特性は知られているが、その例はあまり多くない。そこで本研究では、近赤外領域に吸収を持つ新規 ADPM - 金属錯体の開発を行い、得られた錯体の光学特性について検討した。

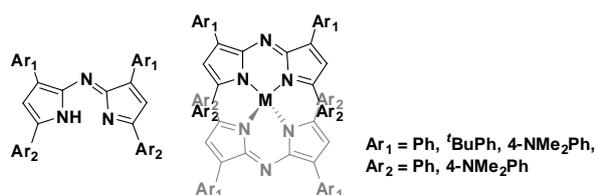


Fig. 1 ADPM ligands and ADPM metal complexes.

2. 実験

2-1. ADPM 配位子 4 の一般的合成例

アルゴン雰囲気下, 脱水 Butanol (480 mL) に 4-Nitrobutanone **3** (45.0 mmol) および Ammonium acetate (1.58 mol) を加え 24 時間加

熱還流した。放冷後, 得られた固体をろ別することで目的の ADPM 配位子 **4** の黒赤～黒青色固体を得た (38 - 58%)。

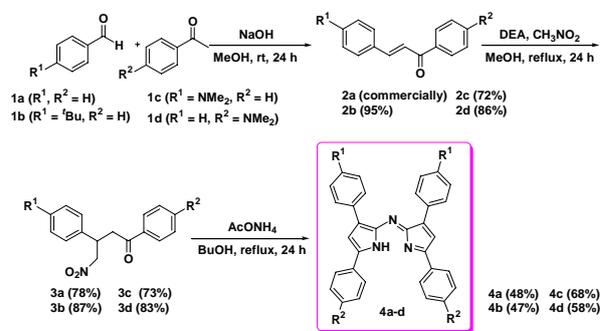
2-2. ADPM 錯体色素 6 - 8 の一般的合成例

アルゴン雰囲気下, 脱水 Butanol (30 mL) に ADPM 配位子 (1.20 mmol) および M(OAc)₂ (1.5 mmol) を加え 1 時間加熱還流した。得られた固体をろ別することで目的の金属錯体 **6 - 8** の赤褐～黒緑色の固体を得た (52 - 97%)。

3. 結果および考察

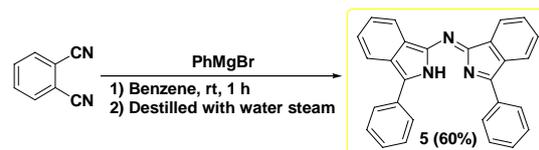
3-1. ADPM 配位子の合成^{1,2)}

置換 Benzaldehyde および Acetophenone を Aldol 縮合し, 続いて Nitromethane の 1,4-付加, Ammonium acetate による環化反応を経て, 種々の官能基を有する ADPM 配位子 **4a - d** を中程度の収率で得た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of ligands.

また, Phenyl Grignard 試薬と Dicyanobenzene を用いて配位子 **5** を別途調整した (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of ligand 5.

Synthesis and Optical Properties of Transition Metal Complex Dyes.

Keiko YAMAMOTO, Shoichi SHIMIZU and Hidenori AIHARA

3-2. ADPM 配位子と金属との錯化反応^{3,4)}

合成した ADPM 配位子と種々の 2 価金属塩を脱水 Butanol 中で錯化反応させることにより目的の錯体が高収率で得られた (Table 1)。

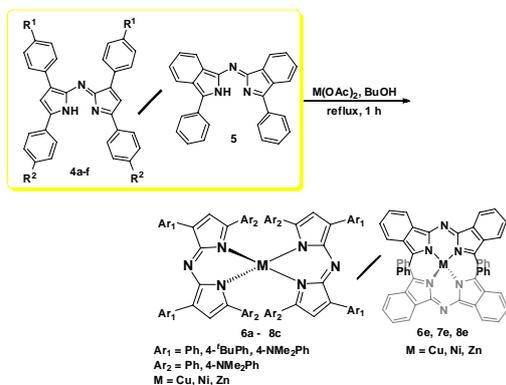
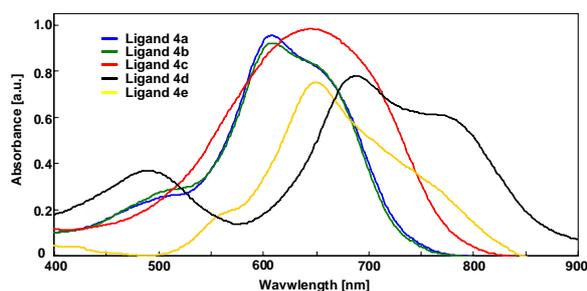


Table 1. Complexation metals with ligands.

NO.	M	Ligands	R ₁	R ₂	Yield (%)
6a	Cu	4a	H	H	88
6b		4b	<i>t</i> Bu	H	86
6c		4c	NMe ₂	H	97
6e		5	—	—	52
7a	Ni	4a	H	H	89
7b		4b	<i>t</i> Bu	H	94
7c		4c	NMe ₂	H	92
7d		4d	H	NMe ₂	quant.
7e		5	—	—	97
8a	Zn	4a	H	H	93
8b		4b	<i>t</i> Bu	H	93
8c		4c	NMe ₂	H	97
8e		5	—	—	95

3-3. 錯体色素の UV-vis スペクトル測定

合成した錯体の UV-vis 測定を行い、光学特性を調べた (Fig. 2)。



Q-band absorption of M(ADPM)₂ complexes

M	Ligands = 4a	4b	4c	4d	4e
—	600	600	624	684	652
Cu	640	642	638	—	660
Ni	608	608	646	688	650
Zn	614	594	634	—	634 [nm]

Fig. 2 UV-vis spectrum of Ni-complexes.

いずれの錯体色素も配位子の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく Q 帯吸収が 600 - 800 nm に広がっており、可視 - 近赤外領域に強い吸収を有することがわかった。Pyrrole 環 5 位の Ph 基上に電

子供与性の NMe₂ 基を有する錯体 7d では Q 帯吸収が、Pyrrole 環 3 位に *p*-NMe₂Ph 基をもつ 7c よりも 50 nm ほどレッドシフトし、その吸収端は 900 nm 以上にまで広がった。このことから、配位子の 5 位の Ph 基上に置換基を導入することで HOMO を大きく変化させることが可能であるといえる。

3-4. 錯体色素の X 線結晶構造解析

次に合成した Pyrrole 環 3 位に *p*-*t*BuPh 基をもつ錯体 7b の X 線結晶構造解析の結果を示した (Fig. 3)。

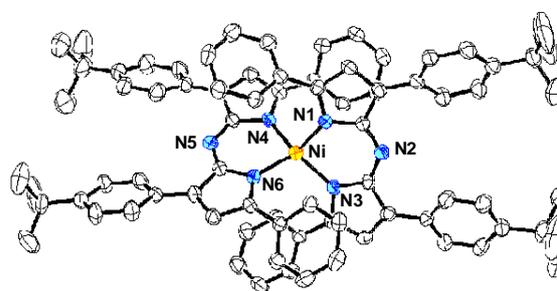


Fig. 3 X-ray structure of Ni-complex 7b.

錯体 7b は、Ni 中心が歪んだ Tetrahedral 構造をとっていることがわかった。通常の Ni-Pthalocyanine 錯体は平面 4 配位を形成するが、本錯体では相対する Pyrrole の 5 位の Ph 基の立体障害により四面体型の配位となったと考えられる。また、Pyrrole の 5 位の Ph 基と対面側の Pyrrole との $\pi-\pi$ スタック相互作用が強く働いているため、歪んだ構造を形成することがわかった。

現在は錯体色素の電気化学測定や、他の置換基を有する ADPM 配位子の合成を行っている。
参考文献

- 1) Killoran, J.; Gallagher, J. F.; O'Shea, D. F. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 483-489.
- 2) Oriyama, T.; Aoyagi, M.; Iwanami, K. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 612-613.
- 3) Palma, A.; Gallagher, J. F.; O'Shea, D. F. *Dalton Trans.* **2009**, 273-279.
- 4) O'Shea, D. F.; Gorman, A. et al. *J Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619-1631.