

学位論文題名

Complexation and Photochemical Properties
of Azobenzocrown Ethers

(アゾベンゾクラウンエーテルの錯形成及び光化学的挙動)

学位論文内容の要旨

アゾベンゼン化合物は、シス・トランス光異性化挙動を示す。両異性体は大きさやその他の物理・化学的性質が異なることから分子スイッチへの応用が研究されている。一方、クラウンエーテル(CE)化合物は水中でアルカリ金属イオンと錯形成することがわかった最初の化合物として注目され、今日までに多くの研究例が報告されている。

本論文では CE にアゾベンゼンを組み込んだアゾベンゾクラウンエーテル(ABCE)のうち、13 員環を持つアゾベンゾ 13 クラウン 4 (AB13C4)、16 及び 19 員環を持つ AB16C5、AB19C6 の分光学的性質、金属イオンとの錯形成挙動、光異性化挙動について述べている。

第一章では本研究の背景、第二章では本研究で用いた化合物の調製法や測定装置について述べた。

第三章では ABCE のシスとトランスの 2 種類の異性体についてアセトニトリル中でのアルカリ土類金属イオンや希土類金属イオンとの錯形成挙動について検討を行った。ABCE のアルカリ金属イオンに対する錯形成挙動はすでに検討されているが、本研究では、アルカリ土類金属イオンや希土類金属イオンとの錯形成挙動について検討を行った。その結果、ABCE はトランス体のみが錯形成能を示し、また、アルカリ金属イオンよりもはるかに強い錯形成能を持つことを示した。アルカリ土類金属イオンとの錯形成においては、CE 環が大きいほど大きな錯形成能を示すことがわかった。この結果より、ABCE のアルカリ土類金属イオンの錯形成挙動は、ABCE 中のドナー電子の数と、この分子の柔軟性に大きく依存しているということがわかった。また、イオンの大きさが Ca^{2+} とほぼ同じで 3 価の電荷を持つ希土類金属イオンに対しては、AB19C6 のみが錯形成能を示した。この錯形成能は、軽希土類金属イオンに対して大きく、その中でも最も強く錯形成した Pr^{3+} に対する錯形成定数は Yb^{3+} に対する錯形成定数の 1 万倍以上であった。また、 Pr^{3+} に対する錯形成定数は、アルカリ土類金属イオン中でもっとも強く錯形成する Sr^{2+} に対する錯形成定数よりさらに大きかった。一方希土類金属イオンはどれもイオン半径が Ca^{2+} とほぼ同じではあるが、選択性については、イオン半径が異なっているアルカリ土類金属イオン間での選択性よりも、はるかに優れていた。従って、AB19C6 の希土類金属イオンに対する錯形成挙動は、金属イオンの表面電荷と AB19C6 の金属イオンを脱溶媒和させる力と AB19C6 のサイズ選択能に依存していると考えられる。アルカリ土類金属イオンに対する錯形成挙動では、金属イオンの溶媒和は希土類金属イオンに比べ小さく錯形成に影響を及ぼさないため、イオン半径が一番適合する Sr^{2+} と強く錯形成していると結論できた。

第四章では、ABCE のトランス体の溶液中での分光学的性質についての検討を行った。

置換基を持たないアゾベンゼンは $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはトランス体が $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはシス体が大きい。これはトランス体の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が禁制であるためである。これに対し、CE 環を持たない 2,2'-ジメトキシアゾベンゼン (DMAB) と AB19C6 は、トランス体の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドの吸光度がシス体の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドよりも大きかった。これは分子軌道計算より検討して 2 つのベンゼン環がほぼ垂直になっており、 $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドの禁制が部分的に解けたと考えられた。これはアゾ基の非共有電子対と 2-位の酸素原子の間に反発があり、そのためにこのような構造をとっていると考えられる。また、分子軌道計算より CE 環が小さいほどこのゆがみが小さいことがわかり、AB16C5 と AB13C4 ではトランス体の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはシス体のものよりも小さくなった。AB16C5 や AB13C4 においても、アゾ基の非共有電子対とオルト位の酸素原子の間の反発はあるが、CE 環が小さく分子に柔軟性がないため、AB19C6 のようにこの反発が小さくなるような構造が取れず、逆にベンゼン部位のひずみが生じないため、 $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドは禁制のままであると考えられる。以上のことから CE 環はアゾベンゼン部位の構造に大きく影響し、吸収スペクトルに顕著にその影響を与えることが示された。

これらの化合物の金属イオンとの錯形成による吸収バンドのシフトから、アゾ基と金属イオンの相互作用について検討した結果、一般に CE 環が小さいほどアゾ基との相互作用が強いことがわかった。

第五章では、上述の ABCE 及びその錯体の光異性化挙動について述べている。すなわち、これら化合物のアゾ基における光異性化反応は、ベンゼン環上の置換基の影響を大きく受けていることを示した。アルカリ土類金属イオンは、錯形成により AB16C5 と AB19C6 の光異性化を促進することが示された。これはアゾ基の反転異性化での活性化状態におけるシストランスへの分枝率が錯形成の安定化エネルギーによって変化していることによると結論できた。AB13C4 の光異性化は AB16C5 や AB19C6 とは異なり、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起では光異性化は促進され、 $n \rightarrow \pi^*$ 励起では Sr^{2+} と Ba^{2+} との錯形成により抑制された。ABCE 類のアルカリ土類金属錯体の光異性化では、 $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 励起状態の錯形成による安定化により光異性化が促進され、逆に励起状態が不安定化されながらも金属イオンがアゾ基近傍に滞まるものほど、光異性化が抑制されると結論づけられた。さらに、AB19C6 の希土類金属錯体について同様に検討した結果、光異性化は軽希土類金属イオンとの錯形成により抑制され、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ どちらの励起によってもほぼ同じ量子収率を示した。 La^{3+} を除く錯体分子は常磁性を持っており、三重項状態への系間交差が可能となるので、励起状態で大きく安定化された $\pi\pi^*$ 状態は、 $n\pi^*$ 励起状態とも同一の三重項状態へ移ると考えられ、三重項状態の安定化エネルギーが大きいと、熱異性化におけるエネルギー障壁を越すことが困難になり、異性化が抑制されると結論づけられた。 Eu^{3+} 錯体の特異的な光異性化の抑制は励起状態における酸化還元挙動と考えられる。

これらの検討の結果、ABCE の金属錯体の光異性化は、錯体のアゾ基の電荷密度、さらに励起状態における錯形成による安定化、熱異性化反応の活性化エネルギーと系間交差の関与に影響を受けることがわかった。

以上のことから、アゾベンゼン化合物の光異性化挙動は、配位部である CE 環の導入により、金属イオンを錯形成という手段で相互作用させることによって制御できることがわかった。アゾベンゼンのみならず、機能性分子の機能を変化させるとき、これまでは専ら分子骨格に置換基を導入していた。これに対し、本論文では金属イオンとの可逆的な錯形成により、アゾベンゼンの機能を変化させ得ることを示したものである。この方法はアゾベンゼンのみならず、多くの機能性分子の機能の制御法への応用が期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 市 川 和 彦
副 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 教 授 平 尾 健 一
副 査 教 授 下 村 政 嗣 (電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

Complexation and Photochemical Properties of Azobenzocrown Ethers

(アゾベンゾクラウンエーテルの錯形成及び光化学的挙動)

光による種々の機能制御が可能な物質は、新素材・高機能材料として重要視されてきている。この中で、アゾベンゼン化合物はシス・トランス異性体間の変換が光によって可能であることから広く研究されてきている。申請者は、可逆的なシス・トランス光異性化挙動を示すアゾベンゼンに、金属イオンに対する選択的な錯形成能を持つクラウンエーテル(CE)を組み込んだアゾベンゾクラウンエーテル(ABCE)化合物を対象とし、この光異性化挙動を錯形成した金属イオンによって制御しようとする試みを行った。

本論文は、光異性化のメカニズムと、それに対する金属イオンの錯形成との関係の詳細な研究の成果をまとめたものである。以下に本研究の成果を要約する。

本研究ではアゾベンゾクラウンエーテルとして、13員環を持つアゾベンゾ13クラウン4 (AB13C4)、16及び19員環を持つAB16C5、AB19C6の分光学的性質、金属イオンとの錯形成挙動、そして光異性化挙動についての検討を行った。

まず、これらの化合物について、アルカリ土類金属や希土類金属イオンとの錯形成挙動について検討を行い、その結果、ABCEはトランス体のみが金属イオンに対し錯形成し、アルカリ土類金属イオンとの錯形成においては、錯形成能はCE環が大きいほど大きいことがわかった。この結果より、ABCEのアルカリ土類金属イオンの錯形成挙動は、化合物中のドナー電子の数と分子のフレキシビリティに大きく依存していることがわかった。また、3価の電荷を持つ希土類金属イオンに対し、AB19C6のみが錯形成する事を見いだした。この錯形成挙動については、Pr³⁺やNd³⁺に対して約10⁷ M⁻¹という大きな錯形成能と、その選択性においては、Sm³⁺やEu³⁺に対してほぼ10倍、Yb³⁺に対して1万倍以上という大きな選択性が確認され、アルカリ土類金属イオンに対するそれよりも優れていた。申請者の検

討により、AB19C6の希土類金属イオンに対する錯形成挙動は、金属イオンの表面電荷とAB19C6のサイズ選択能に依存していると考えられた。希土類金属イオンに対するこのような大きな錯形成能と優れた選択性は今までに報告がなかったものである。

アゾベンゼン化合物の溶液中での分光学的性質については、置換基を持たないアゾベンゼンは $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはトランス体が、 $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはシス体が大きいということが知られている。しかし、CE環を持たない2,2'-ジメトキシアゾベンゼン(DMAB)とAB19C6は、トランス体の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドがシス体の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドよりも大きかった。これは分子軌道計算より検討して、2つのベンゼン環がほぼ垂直になっており、ゆがみによって $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドの禁制が部分的に解けたと考えられた。また、CE環が小さいほどこれらのアゾベンゼン部位のゆがみが小さいことがわかり、AB16C5とAB13C4ではトランス体の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドはシス体のものよりも小さくなる。AB16C5やAB13C4においても、アゾ基の非共有電子対とオルト位の酸素原子の間の反発はあるが、CE環が小さく分子にフレキシビリティがないため、AB19C6のようにこの反発が小さくなるような構造が取れず、 $n \rightarrow \pi^*$ 吸収バンドは解けないと考えられた。CE環はアゾベンゼン部位の構造に大きく影響し、吸収スペクトルに顕著にその影響を及ぼすことがわかった。

さらに、これらの化合物及びその錯体の光異性化挙動について検討された。その結果、光異性化反応は置換基の影響を大きく受けていることがわかった。また、ABCEの光異性化はアルカリ土類金属イオンとの錯形成により一部を除いて促進されることがわかった。アルカリ土類金属錯体の光異性化では、励起状態においても錯形成により安定化しているものは、アゾ基と金属イオンとの相互作用により光異性化が促進され、逆に励起状態で不安定化しながらも金属イオンがアゾ基近傍に滞るものほど、寿命が短く光異性化が抑制されると結論づけられた。さらに、AB19C6の希土類金属錯体について同様に検討された結果、光異性化は希土類金属イオンとの錯形成により抑制され、抑制が金属イオンによって違うことがわかった。希土類金属イオン間について申請者の検討の結果、ABCEの金属錯体の光異性化に影響を及ぼす因子は、錯体のアゾ基の電荷密度、励起状態における錯形成による安定化、熱異性化反応の活性化エネルギーと系間交差の関与ということがわかった。以上の検討より、アゾベンゼン化合物の光異性化挙動が金属イオンとの錯形成により制御できることがわかった。このように化合物の光異性化挙動を金属イオンとの錯形成により可逆的に制御する方法は、今までに報告されなかったものである。

機能性分子の機能を変化させるとき、これまでは専ら分子骨格に置換基を導入していた。それに対し、申請者は金属イオンとの可逆的な錯形成により、アゾベンゼンの機能を変化させた。この方法はアゾベンゼンのみならず、多くの機能性分子の機能の制御法への応用が期待できるものである。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども合わせ、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。