

学位論文題名

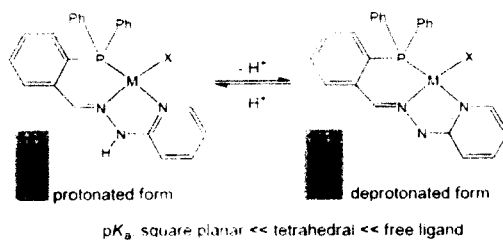
Studies on Construction and Functionality of Metal-Hydrazone Complexes with Controllable Protons

(プロトン制御に基づく金属-ヒドラゾン錯体の多様な構造構築と機能性に関する研究)

学位論文内容の要旨

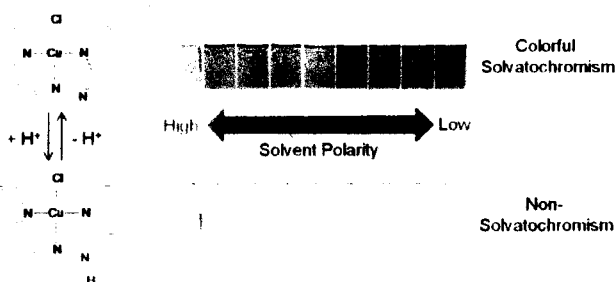
Substituted hydrazones, which are a class of organic compounds with the structure $R^1HC=NNHR^2$ (R^1, R^2 = alkyl, aryl, acyl etc.), are interesting ligands, because of their versatility in coordinating to metals, flexibility to form different conformations, and the complexation with various metal ions has been investigated. In particular, metal-hydrazone complexes have attracted much attention from the viewpoint of the acid-base indicators, chromic sensors, catalytic properties, and biological applications. The key feature of metal-hydrazone complexes is the existence of the active proton in the ligand which can be controlled in the coordination environments. In this study, novel metal-hydrazone complexes were constructed to develop new proton-controlled functional systems.

First, a new series of mononuclear metal-hydrazone complexes, $[Cu(Hpbph)I]$ (1), $[Cu(Hpbph)PPh_3]PF_6$ (2), $[NiCl(Hpbph)]Cl$ (3), $[PtCl(Hpbph)]ClO_4$ (4), and $[PtCl(pbph)]$ (5) ($Hpbph$ = 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde-2-pyridylhydrazone) have been synthesized and their protonation/deprotonation reaction and the acidity constants have been investigated. The coordination geometries of copper(I) complexes were found to be pseudo-tetrahedron, while those of the nickel(II) and platinum(II) complexes provide square planar forms. These metal-hydrazone complexes exhibited distinctive color changes by the protonation/deprotonation on the ligand although their acid/base behaviors were largely different. It was clarified that the acidity constants (pK_a) are largely influenced by the coordination geometry of metal center that plays an important role on their acid-base behavior (Scheme 1).



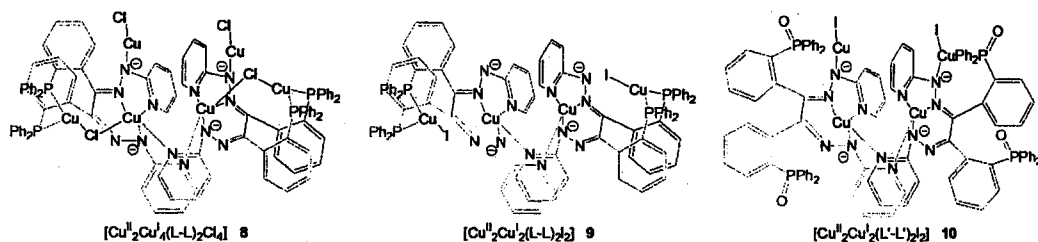
Scheme 1

Second, a new copper(II)-hydrazone complex $[Cu(paph)Cl(CH_3OH)]$ (6) ($Hpaph$ = pyridine-2-aldehyde-2'-pyridylhydrazone) has been synthesized and characterized by the single crystal X-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy. This complex exhibited interesting on-off switching of solvatochromic behavior on the basis of the protonation-deprotonation of the hydrazone moiety (Scheme 2).



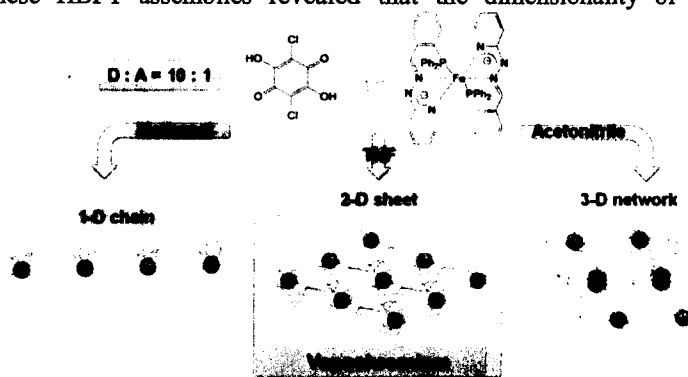
Scheme 2

Third, new mixed-valence copper clusters $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_4(\text{L-L})_2\text{Cl}_4]$ (**8**), $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L-L})_2\text{I}_2]$ (**9**) (L-L = C-C coupled dimer of pbph), and $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L'-L'})_2\text{I}_2]$ (**10**) (L'-L' = the phosphoryl analogue of L-L) have been synthesized from the compounds $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hpbph})\text{Cl}_2]$ (**7**) and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Hpbph})\text{I}]$ (**1**) and characterized them by various spectroscopic measurements. X-ray structure analysis revealed that obtained copper clusters were constructed from six (**8**) and four (**9** and **10**) copper ions with two dimerized hydrazone ligands (L-L and L'-L') (Scheme 3). Interestingly, not only new carbon-carbon bond formation between two hydrazone ligands, but also the redox reaction on the copper center was involved in these reactions. The coordination mode of the hydrazone ligand changed dramatically from the tridentate PNN coordination to the multiple (monodentate, bidentate and bridging) coordination modes. In the clusterization process from the monovalent copper complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL})\text{I}]$ (**1**) in THF solvent, the phosphine part in Hpbph ligand was oxidized only in the synthesis of the cluster **10**. These cluster formation reactions were never observed in the absence of KOH in the formation of **8** and in the Ar atmosphere in the formation of **9** and **10**, suggesting that the oxidation copper(I) ions by O_2 in the air and the deprotonation of the imine nitrogen in the hydrazone are essential to these reactions.



Scheme 3

Finally, novel assemblies using a bis(hydrazone)iron(II) complex in protonated $[\text{Fe}(\text{Hpbph})_2]\text{Cl}_2$ (**11**) and deprotonated $[\text{Fe}(\text{pbph})_2]$ (**12**) forms are described. The bis(hydrazone)iron(II) of complex **11** can act as a diprotic acid, and the acid-dissociation constants were determined to be 7.6 and 10.3 in methanol solution. Several hydrogen-bonded proton-transfer (HBPT) assemblies having different dimensionalities of hydrogen-bonded network structures, $[\text{Fe}(\text{Hpbph})_2](\text{CA})\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**), $[\text{Fe}(\text{Hpbph})_2](\text{HCA})\cdot 2\text{THF}$ (**14**), and $[\text{Fe}(\text{Hpbph})_2](\text{CA})(\text{H}_2\text{CA})\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**15**) were constructed which consist of a deprotonated iron(II)-hydrazone complex (**12**) as a proton acceptor (A) and chloranilic acid (H_2CA) as a proton donor (D). HBPT assemblies **13-15** were obtained from the CH_3OH , THF, and CH_3CN solutions, respectively, with the same D:A ratio of $\text{H}_2\text{CA}:[\text{Fe}(\text{pbph})_2] = 10:1$. These assemblies were found to have one-dimensional (1-D), two-dimensional (2-D), and three-dimensional (3-D) hydrogen-bonded networks with D:A ratios of 1:1, 2:1, and 3:1 for **13**, **14**, and **15**, respectively (Scheme 4). These HBPT assemblies revealed that the dimensionality of the hydrogen-bonded network significantly contributes to the lattice rigidity and vapor adsorption properties. The HBPT assembly with 2-D hydrogen-bonded network for **14** showed an interesting vapochromic behavior in response to the protic/aprotic character of the vapor molecule.



Scheme 4

学位論文審査の要旨

主査	教授	加藤	昌子
副査	教授	稲辺	保
副査	教授	鈴木	孝紀
副査	准教授	張	浩徹

学位論文題名

Studies on Construction and Functionality of Metal-Hydrazone Complexes with Controllable Protons

(プロトン制御に基づく金属-ヒドラゾン錯体の多様な構造構築と機能性に関する研究)

化学の様々な場面において、プロトンの制御は重要な要素の一つである。酸塩基挙動に基づくクロミック特性やイオンセンシング、反応性などとともに、水素結合に基づく超分子構造の構築と制御、プロトン移動など活発な研究が広く展開されている。本論文では、解離制御可能なプロトンを有する置換ヒドラゾン類を多座配位子として用いた新規金属錯体構造体の構築とそれらの化学的特性についての研究成果がまとめられている。本研究では、種々の金属イオンとの錯形成により置換ヒドラゾン配位子のプロトン活性を制御し、特異なクロミック挙動の発現、温和な条件下でのヒドラゾンの炭素-炭素結合形成に基づくクラスター化、さらには、プロトン供与体を組み合わせた水素結合構造体の次元制御に成功している。これらの成果は、X線構造解析を駆使した確かな構造的知見に基づいて、プロトンの結合解離を配位化学的に制御して新たな機能を引き出した点に特長がある。

本論文は6章から構成されている。第1章では研究の背景について述べられている。引き続き、第2章では、本論文の基盤的研究となる、配位構造により制御されたヒドラゾン錯体の酸塩基挙動について述べている。ヒドラゾンのNHプロトンは金属錯体に配位することにより活性化され、その酸性度は、四面体構造を持つ銅(I)錯体より平面四配位構造のニッケル(II)や白金(II)錯体の方が著しく増大することを系統的に明らかにした。以下の3章～5章では、それぞれ、溶液挙動、反応性、固体の構造の観点から、プロトン制御に基づく興味深い特性の発現に成功している。

第3章では、銅(II)ヒドラゾン錯体において、プロトン体と脱プロトン体でソルバトクロミズム挙動がスイッチされることを明らかにした。すなわち、脱プロトン体では、可視部に配位子内電荷移動遷移 (ILCT) が観測され、これが大きな溶媒効果を示す。一方、プロトン体では遷移エネルギーが短波長シフトするとともに、溶媒効果もほとんど見られなくなる。これは配位子の π 共役系の広がりに対応して変化する電荷移動をプロトンの脱着により制御した点において非常に興味深い。

第4章では、置換ヒドラゾン配位子の炭素-炭素結合形成に基づく混合原子価銅クラスターの構築について述べている。本系の特徴は、非常に温和な条件（室温、中性溶液）下でも炭素-炭素結合反応が起こることである。反応機構の詳細は未解明であるが、共有結合形成およびクラスター形成の両方の観点から興味深い反応の発見として評価できる。

第5章では、ヒドラゾン鉄(II)錯体を用いた水素結合プロトン移動集積体の次元制御と蒸気による色変化（バイポクロミズム）について述べている。本研究では、プロトン供与体としてクロラニル酸を用いて、プロトン受容体であるヒドラゾン鉄(II)錯体との水素結合複合体を構築したが、用いる溶媒を変えることにより、1次元、2次元、3次元水素結合ネットワーク構造の作り分けに成功した。その中で2次元構造のみがバイポクロミック挙動を示すことが見出された。この結果は、小分子による固体中のプロトン制御で誘起される新しいクロミック現象として注目される。

第6章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

本論文の第2章の成果は、昨年、日本化学会の欧文誌において公表されている。また、第5章は、米国化学会の学術誌、*Inorganic Chemistry* に本年7月29日付で論文掲載されたところである。その他の章（第3章および第4章）の研究成果についても投稿準備中で、1年以内に公表できるものと考えられる。

以上のように、本研究で得られた成果は、プロトンの結合解離を配位化学的、超分子化学的に制御することにより新たな機能を引き出した点において、金属錯体集積体の化学に大きく貢献するものであり、本論文の内容は高く評価できる。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。