- 3) J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, and A. Rettori, *Europhys. Lett.*, **27**, 159 (1994).
- 4) A. Caneschi, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5873 (1991).
- 5) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature*, **383**, 145 (1996).
- 6) S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. Adams, H. -L. Tsai, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7446 (1996).
- 7) J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L. -C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **39**, 3615 (2000).
- 8) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4991 (1998); A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, and L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5302 (1999).
- 9) S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2365 (1998).
- 10) B. Pilawa, M. T. Kelemen, S. Wanka, A. Geisselmann, and A. L. Barra, *Europhys. Lett.*, **43**, 7 (1998).
- 11) N. Vernier, G. Bellesa, T. Mallah, and M. Verdager, *Phys. Rev.*, **B56**, 75 (1997).
- 12) A. -L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, and R. Sessoli, *Europhys. Lett.*, **35**, 133 (1996).
- 13) W. Wernsdorfer and R. Sessoli, *Science*, **284**, 133 (1999).
- 14) C. Benelli, J. Cano, Y. Journaux, R. Sessoli, G. A. Solan, and R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.*, **40**, 188 (2001).
- 15) A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pargi, R. Sessoli, G. Spina, F. D. Giallo, and F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2491 (1995).
- 16) E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, A. G. Whittaker, and R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 653.
- 17) M. Soler, E. Rumberger, K. Folting, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *Polyhedron*, **20**, 1365 (2001).
- 18) H. Oshio, N. Hoshino, and T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12602 (2000).
- 19) J. J. Sokol, A. G. Hee, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7656 (2002).
- 20) I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H.U. Gudel, A.V. Irodova, and A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 628 (1999).
- 21) C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, and *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2001**, 467.
- 22) I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andre, H.U. Gudel, A.V. Irodova, and A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 628 (1999).
- 23) A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, Ch.E. Schulz, and R. Sessoli, *Europhys. Lett.*, **35**, 133 (1996).
- 24) W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly, and C. Paulsen, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3903 (1999).
- 25) W. Wernsdorfer, R. Sessoli, and D. Gatteschi, *Europhys. Lett.*, **47**, 254 (1999).
- 26) S. Sangregorio, T. Ohm, C. Raulsen, R. Sessoli, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4645 (1997).
- 27) F. Luis, F.L. Mettes, J. Teraja, D. Gatteschi, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4377 (2000).
- 28) W. Wernsdorfer and R. Sessoli, *Science*, **284**, 133 (1999).
- 29) L.K. Grover, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4709 (1997).
- 30) M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature*, **410**, 789 (2001).
- 31) S. M. J. Aubin, Z. M. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **40**, 2127 (2001).
- 32) K. Takeda, K. Awaga, T. Inabe, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. Tomita, H. Mitamura, T. Goto, N. Mori, and H. Nojiri, *Phys. Rev.*, **B65**, 094424 (2002).

●著者プロフィール

氏名：阿波賀邦夫 Kunio AWAGA
 所属：名古屋大学大学院理学研究科（〒464-8602 名古屋市千種区不老町）
 役職：教授
 趣味：美術館めぐり，ボーリング

4 スピン機能を目指した レドックス共役組織化材料

彌田 智一

1 はじめに—共役組織化

分子は最小の機能ユニットである。多様な機能ユニットを有機的に集積する分子機能材料が期待されて久しい。それには、構造的に自己完結している機能ユニットを相互作用させて集積する必要がある。元来、有機分子の多くは閉殻系で構造的に自己完結しているため、機能ユニットとしての独立性は高い。したがって、水素結合など弱い分子間相互作用を利用して、分子からなるビルディングブロック（機能ユニット）を組織化する超分子化学が大きく発展している。このア

プローチは、従来の合成化学的な分子設計の限界を遙かに凌駕する多様なナノ構造が自己組織化されるので、ナノテクノロジーにおけるボトムアップ法の最有力手段となっている。

分子を機能ユニットとして集積する以上、分子単独では実現できない組織体独自の機能発現が目標となる。もちろん、分子単独よりもはるかに多くの構造パラメーター（設計自由度）を含む分子組織体の構造構築自身が“かたち”の創成として超分子化学の大きな目標であるが、この“かたち”に特異な電子機能の探索が第二世代の超分子化学に求められる。

ピリジニウムとビオローゲンのレドックス過程。

われわれは、光電気化学的に応答する分子を機能ユニットと捉え、それらを電子的に強く相関させながら組み上げ（共役組織化）、組織体に特異な機能発現を目指している¹⁾。本稿では、可逆な色変化と電荷や不対電子の生成・消滅を起こすレドックス活性なピリジニウム基を π 共役系や配位結合で連結したピリジニウム共役組織体について紹介する。

2 レドックス機能ユニット —ピリジニウムとビオローゲン

光や電子によって応答する機能ユニットが組織体に組み込まれたときにどのような刺激応答特性をもつのか興味深い。この光・電子機能と組織体の構造に相関を見いだすことが共役組織化の方法論を確立する作業になる。したがって、まず光電気化学的にレドックス状態を制御できる複数のピリジニウム基を π 共役系で連結し（共役組織化）、得られた組織体構造と多段階レドックスの相関を理解し、ラジカル生成・消滅の制御を通じた外場応答性の分子磁性を実現することが目標となる。例えば、エレクトクロミック材料、電子受容体、電子移動キャリアとして知られているビオローゲンは、2つのピリジニウム基が4位で直接結合した最小の共役組織体である。2段階2電子還元プロセスを示すメチルビオローゲンの還元電位 -420 mVと -840 mV (vs. Ag/AgCl) は、N-メチルピリジニウムの還元電位 -1200 mVより大きく正にシフトし分裂幅は 400 mVにも達する²⁾。これは、ピリジニウム基の電子欠乏性と静電的反発によって説明される。西原、青木らは、複数のフェロセンを π 共役系で連結した一連の分子を合成し、その酸化還元電位の測定からフェロセン間の相互作用を定量的に評価している³⁾。共役組織体を構成するレドックス機能ユニットの有利な点は、酸化還元に伴う不対電子の生成・消滅を利用して分子磁性を評価すれば、機能ユニット間の電子的な相互作用やその経路についてより詳細な知見が得られることである。

3 ビオローゲン π 共役2量体—電子的な構造異性体⁴⁾

従来、ピリジニウム塩の合成はピリジン誘導体の求核置換によるN位アルキル化である。したがって、アルキル基のような飽和結合からなるリンカーで連結された主鎖型ポリビオローゲンのレドックス特性は低分子と何ら変わらない。そこで、ビオローゲンユニット間に強い相互作用を導入して組織化するために合成上の工夫をする必要がある。特殊な例として、電子欠乏性のハロゲン化アリールがピリジン誘導体による求核置換を受けNアリール化されることが知られている⁵⁾。本研究ではこのNアリール化反応をピリジニウム共

Fig. 1 ビオローゲン共役2量体の4段階酸化還元過程。

Fig. 2 DMF 溶液中、亜鉛粉末で還元した mdV^{2+} の3重項シグナル。

役組織化反応として利用し、4,6-pyrimidinyleneと3,6-pyridazinyleneをリンカーとするビオローゲン2量体 mdV^{4+} と pdV^{4+} を合成した。これらは互いに構造異性体である。両者は、 400 mVに及ぶ2段階酸化還元波がそれぞれ約 70 mVに小さく分裂した4段階の還元プロセスを示した。また、これらビオローゲン2量体は、アルコール存在下の光還元過程においても段階的な吸収スペクトル変化が確認された。

この光電気化学的な4段階レドックス過程では、ビオローゲンカチオンラジカルに特徴的な 600 nm付近のブロードな吸収帯が、 pdV^{4+} の場合生成-消失-生成-消失し、 mdV^{4+} の場合2段階生成-2段階消失する変化を示した。2電子還元種 pdV^{2+} はキノイド構造による反磁性である。一方、温度可変ESR測定より、 mdV^{2+} は基底3重項ジラジカルと決定した。この場合の1重項-3重項エネルギーギャップ J/k_B は少なくとも 35 K以上と求められた。岡田らが報告した立体障害のある2,4,6-トリフェニルピリジニウムがフェニレンで結合した分子の2電子還元種がメタおよびパラ異性体にかかわらず熱励起3重項であるのに対して、平面構造をとる pdV^{2+} と mdV^{2+} のスピンスピン相互作用はスピン分極によって容易に説明できる。

4 ピリジニウム共役組織化へのアプローチ

上記ビオローゲン共役2量体の検討から、レドックス機能ユニットの共役組織化が多段階レドックス過程の実現に有効であること、メタフェニレンと同様、置換基間に奇数個の結合を挟む4,6-pyrimidinyleneが強磁性的な相互作用のリンカ

Fig. 3 ピリジニウム共役組織化の合成.

ーとなることわかった. Fig. 3 にスピン多重度の高いポリラジカルを目指したピリジニウム共役組織化のアプローチを示す.

ひとつは, 2 官能性求核試薬ビピリジンと 2 官能性ハロゲン化アリールによる逐次置換反応である (Fig. 3(1)). 重合反応の進行に伴って, 剛直構造と正電荷の増加のために溶解度が低下し高分子化は容易ではない. 一方, 4-cyanopyridinium 塩は 1 電子還元によって生成するピリジニルラジカルが 4 位でカップリングした後, 脱シアノ基を経てビオローゲン骨格を生成することが報告されている⁶⁾. われわれは, この反応を利用して分岐型の 3 官能性モノマーから高密度に架橋した良質なポリビオローゲン膜を電解還元重合によって合成した. この重合は, 用いた電解質アニオンが生成したビオローゲン骨格の対イオンとしてインプリントされながら進行する. その結果, 重合に用いたアニオンより大きな電解質アニオンを含む溶液中では得られた膜の電気化学的活性が著しく低下し, 同じかあるいは小さな電解質アニオンに対しては維持される. このことを利用して, 電解重合の時に対イオンとしてインプリントされた高密度架橋ポリビオローゲンの電気化学的活性が電解質アニオンの大きさに大きく依存するため, アニオンセンシングに利用できることを報告した^{7, 8)}. この反応をピリジニウム共役組織化に利用する場合は, 重合性 4-cyanopyridinium 基を直接置換した π 共役リンカーがモノマーとなる (Fig. 3 (2') (3)). トリアジン骨格に直接置換した 3 官能性共役モノマーの場合も電解還元重合によって電極被覆膜を与えるが, 前者のモノマーに比較して剛直構造のためカップリングの欠陥が残る, 高密度に架橋した π 共役ネットワークを構築するにはある程度の柔構造の導入が必要である. 第三の方法は, 超分子化学における自己組織化法の

Fig. 4 レドックス活性なピリジルピリジニウム配位子.

有力な方法のひとつである配位結合を利用した共役組織化である (Fig. 3(3)).

5 レドックス活性配位子による配位組織体⁹⁻¹¹⁾

可逆な酸化還元過程を示すピリジニウムやビオローゲンに配位サイトを共役させたレドックス活性配位子 **pdpy**²⁺, **mdp**²⁺, **V3py**²⁺ を設計し, 各種金属イオンとの配位高分子を合成した. これらは, 電解およびアルコール存在下の光還元反応においても 2 段階の還元過程を示し, 2 電子還元種 **pdpy**^{•+} と **mdp**^{•+} のジラジカルは 3 重項 ESR シグナルを与えた. さらに, 塩化物イオンを対イオンにした場合, 室温, 空気下, 多結晶あるいは固体粉末の紫外光照射によって表面の青色変化と ESR シグナルが観測されピリジニルラジカルあるいはビオローゲンカチオンラジカルの生成が示唆された. 興味深いことに長時間の光照射によって ESR シグナル強度の減少が見られ, キノイド生成による反磁性の 2 電子還元種の生成が示唆された.

Table 1 にピリジルピリジニウム配位子と金属イオンから合成された高分子金属錯体の結晶構造と磁気特性を簡単にまとめた. 2 次元シート構造の亜鉛錯体を除いて, いずれも 1 次元配位高分子を与え, ほぼ用いた金属イオンから予想される有効磁気モーメントを示した. いずれの高分子金属錯体も低温領域で弱い反強磁性的の相互作用を含む常磁性であった. つまり, これら 2 官能性配位子を通じた through-bond でも through-space でも金属イオン間のスピンスピン相互作用は弱く, 電子的にカップルしていない. ここでのねらいは, 結晶内光誘起電子移動によってピリジニルラジカルを生成し, 金属イオン間の相互作用をメディエートさせることである.

[Cu(II) **V3py**²⁺Cl₂]Cl₂ の粉末サンプル (単結晶構造解析に至っていない) は, 300 nm 以上の紫外光照射によって黄色から緑青色に変化し, 反射吸収スペクトルと粉末 ESR 測定よりビオローゲンカチオンラジカルの生成が確認された. このとき, 高温領域 (>100 K) の磁化が最大 12% 増加し,

Table 1 ピリジルピリジニウム配位子と金属イオンから合成された高分子金属錯体の構造と磁気特性.

Ligand	Formula	d ⁿ	S	crystal structure	(χ T) _{high T}	S(S+1) _{obsd}	μ_{eff}	remark
pdpy ²⁺	[Mn(II) (pdpy ²⁺)SCN ₂ (H ₂ O) ₄]SCN ₂	d ⁵	5/2	monoclinic P2(1)/c	4.38	8.76	5.92	
	[Fe(II) (H ₂ O- (pdpy ²⁺)-H ₂ O)SCN ₄]SCN	d ⁵	5/2	monoclinic P-1	4.31	8.62	5.87	
	[Cu(II) (pdpy ²⁺)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	d ⁹	1/2	monoclinic C2/c	0.38	0.76	1.74	
mdp ²⁺ py3V ²⁺	[Co(II) (mdp ²⁺) (SCN) ₄]	d ⁷	3/2	monoclinic Pn	3.52	5.87	5.31	$\mu_{\text{S+L}} = 5.20$
	[Zn (py3V ²⁺) ₂ (CH ₃ CN) ₂] (ClO ₄) ₂	d ¹⁰	0	monoclinic C2/c	—	—	—	
	[Cu(II) (py3V ²⁺)Cl ₂]Cl ₂	d ⁹	1/2	not analyzed	0.37	0.75	1.72	
	[Cd(II) (py3V ²⁺)SCN ₄]	d ¹⁰	0	monoclinic C2/c	—	—	—	
	[Mn(II) (py3V ²⁺)SCN ₄]	d ⁵	5/2	monoclinic C2/c	4.26	8.52	5.84	
	[Ni(II) (py3V ²⁺)SCN ₄]	d ⁸	2/2	monoclinic C2/c	1.18	1.94	3.07	$g = 2.22$
	[Co(II) (py3V ²⁺)SCN ₄]	d ⁷	3/2	monoclinic C2/c	3.95	6.53	5.62	$g = 2.2, \mu_{\text{S+L}} = 5.20$

Fig. 5 $[\text{Cu(II)pdpy}^{2+}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 結晶の Log-stacking 構造. 結晶水は省略している.

Fig. 6 $[\text{Cu(II)pdpy}^{2+}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 結晶の磁化率の温度依存性. (▲) 光照射前. 100 K で 170 分紫外光照射 (○) および 290 分紫外光照射 (◇). 挿入図は 100 K における磁化率の光照射時間依存性.

低温領域の χT - T 曲線に反強磁性的相互作用が顕著に現れた. これは, 結晶内光誘起電子移動により生成したビオローゲンカチオンラジカル V3py^+ のスピンと Cu(II) のスピンが反強磁性的にカップリングした結果と考えられる. 塩化物イオンを含まない配位高分子錯体では紫外光照射による色調変化も磁気特性変化も観察されなかったことより, ビオローゲン配位子の対イオンである塩化物イオンが電子供与体として作用していることが示唆された.

一方, 単結晶構造解析に成功した $[\text{Cu(II)pdpy}^{2+}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ は, 紫外光照射によって最大 15% の磁化の増加が確認された. この増加した磁化は光照射を停止しても数時間は変化しなかったが, 暗所・室温で放置した場合数日で徐々に減少し元の値に戻った. この磁化変化はピリジニルラジカル $\text{pdpy}^{\bullet+}$ の生成と消滅として説明できるが, 単結晶の紫外光照射による表面の XPS 測定より光反応を追跡した. 光照射前にピリジニウム (402.1 eV), 配位ピリジン (400.4 eV), ピリダジン (399.3 eV) の 3 種類のピークに分割できる窒素 1s のスペクトルが, 光照射によってピリジニウムのピークが減少し, 新たにピリジニルラジカルに帰属できる 399.0 eV のピークが増加した. 一方, 塩素 2p スペクトルでは, 光照射によって塩素原子あるいは分子状塩素と帰属できるピークが増加した. Cu(II) の $g=2.135$ の ESR シグナルは光照射前後において変化せず, 光反応に関与していない. 結局, この光反応は, 配位子の π - π^* 光励起によって塩化物

Fig. 7 $[\text{Cu(II)pdpy}^{2+}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 結晶表面の N 1s と Cl 2p に関する XPS スペクトル. (a と b) 光照射前. (c と d) 紫外光照射後 (10 mW/cm², 4 h).

イオンからピリジニウム部位への電子移動が誘起されてピリジニルラジカルを生成したと結論した. 以上のようなレドックス活性配位子と金属イオンとの配位高分子では, 金属イオンのスピン多重度, 配位子の多段階光還元, そして両者のスピンスピン相互作用の組み合わせによって多彩なスピン状態を実現することができる.

この配位高分子錯体は構造的にも興味深い. これは, 直線状配位子 pdpy^{2+} と銅イオンが交互に連なった 1 次元高分子が配位子の π - π 相互作用により直交積層化した log-stacking 構造を有し, 包接可能な最大 12 Å × 12 Å のチャンネルを形成している. この自己組織化過程は, 1 次元高分子の積層化という 2 段階階層的組織化のためメゾポーラス構造の構築で障害となる相互貫入プロセスを含まない. この配位高分子結晶は, 主骨格を維持したまま配位子の正電荷のアニオン交換能を利用したアニオン性機能分子の導入や巨大チャンネル構造の包接現象の利用などホスト材料として多機能化や複合化

Fig. 8 フェニレン結合型の β ジケトン 2 量体配位子と金属錯体の構造.

Monoclinic, space group $C2/c$, $a=23.0620(8)$, $b=17.9239(12)$, $c=18.2615(3)$ Å
 $\beta=127.24(4)^\circ$, $V=6009(10)$ Å³, $Z=2$, $R=0.048$ $R_w=0.043$

Fig. 9 $Fe_2(\beta m \beta)_3$ の結晶構造.

への展開を可能にする.

6 金属錯体の共役組織化— β ジケトン 2 量体配位子¹²⁾

多座配位子と金属イオンによる安定な錯形成反応は、超分子化合物を構築する強力な自己組織化法となりうる。古くから金属イオンの溶媒抽出剤に用いられてきた β ジケトンは、エノレート構造が 1 価アニオンとして各種金属イオンと安定な無電荷金属錯体を形成する。得られた金属錯体は、金属イオンを含むエノレート構造が 6 員環を構成し、擬芳香族性が金属イオンを共有した構造をもち、1 位と 3 位に置換した機能ユニット間の相互作用経路が確保される。

2 つの β ジケトン配位子を *m*-フェニレンあるいは *p*-フェニレンで連結した β ジケトン 2 量体配位子 $\beta m \beta$ および $\beta p \beta$ を合成した。これらは、低分子ながら多座配位子 β ジケトンの連続的な配位構造を規制するビルディングブロックとして作用する。フェニレンリンカーの結合様式が異なる $\beta p \beta$ と $\beta m \beta$ は互いに構造異性体であるだけでなく、金属イオンとの錯形成によって高分子錯体や閉じた構造の複核錯体を与える。この構造形成は、 β ジケトンの共役組織化による配位子が高次の金属錯体構造を与える階層的自己組織化と言える。Cu²⁺やNi²⁺など 2 価金属イオンと 2:2 の平面 2 核錯体、Fe³⁺やMn³⁺など 3 価金属イオンと 3:2 の捻れた三角柱 2 核錯体を形成する (Fig. 9)。磁化率の温度依存性に 2 核モデル解析¹³⁾を適用すると、これらの $\beta m \beta$ 型 2 核錯体はいずれも金属イオン間に強磁性的相互作用とこれら 2 核錯体間に through-space の弱い反強磁性的相互作用が存在する¹²⁾。相互作用の詳細な検討は割愛するが、これらの金属錯体には π 共役系を介した金属イオン間の相互作用とエノレート 6 員環の $d-\pi$ 相互作用さらには金属イオンを介した $\pi-\pi$ 相互作用が含まれている。 $\beta p \beta$ 配位子からは、高分子金属錯体や環状金属錯体の生成を示唆する同定結果が得られているが、結晶構造解析には至っていない。各種金属イオンに対してキレート配位できる β ジケトン (機能ユニット) を π 共役系で連結 (共役組織化) した多座配位子は、基本単位である β ジケトン単独の金属錯体では実現しない多様な構造を有する複核錯体を形成する。

7 ピリジニウム β ジケトン配位子と金属錯体

β ジケトン金属錯体をリンカーと捉えた共役組織化は、一次元的に π 共役系で結合した分子システムとは異なって

Fig. 10 ピリジニウム β ジケトンのレドックス過程と金属錯体形成.

Configurational Isomers of Bis(pyridinio)- β -diketone Palladium Complex

Fig. 11 β ジケトン金属錯体における相互作用経路.

多様な相互作用とその伝搬経路が期待される。これは、レドックス機能ユニットを配列・配置した分子回路における相互作用の設計指針を与えてくれるだろう。 β ジケトンの 1 位と 3 位にピリジニウム基を置換したレドックス活性 β ジケトンを合成した。ピリジニウム基の置換による電子吸引性のために、 β ジケトンリンカーはエノール構造が支配的で 1 位と 3 位のピリジニウム基は共役系で連結されている。このピリジニウム β ジケトン配位子は、各種金属イオンとの錯形成によって金属イオンを含む 6 員環を形成し、その擬芳香属性が知られている。そのため、錯形成によってエノレート共役系の電子状態が変化するため、金属イオンによる 1 位と 3 位に置換したピリジニウム基間の (配位子内) 相互作用の制御が可能である。さらに、金属イオンとの $d-\pi$ 相互作用を介した配位子間の相互作用も期待できるため、ピリジニウム β ジケトン配位子は共役組織化の多様なリンカーとしてだけでなく、相互作用経路を理解するための有用な材料と言える。例えば、銅(II)イオン、ニッケル(II)イオン、亜鉛(II)イオンとの 1:2 型の金属錯体の還元電位は金属イオンに強く依存する。1:2 型の平面構造が期待される金属錯体では、ピリジニウム基間の相互作用が 3 種類考えられる。ひとつは、配位子のエノレート構造による 1 位と 3 位をつなぐ配位子内相互作用であり、あとふたつは金属イオンとの $d-\pi$ 相互作用を含む配位子間相互作用である。後者は、シス配置とトランス配置が含まれる。

以上のような 3 つの相互作用経路を評価するために、新たにピリジニウム基とフェニル基を置換した β ジケトン配位子 $p \beta o$ を合成し、Fig. 11 のようなパラジウム錯体を合成した。これらは 2 つのピリジニウム基の配置に関する幾何異性体であり、上記 3 種類の相互作用を個別に評価できる。配位子 $p \beta o$ は -840 mV (vs. Ag/AgCl, 以下同じ) に酸化還元ピークを与え、パラジウム錯体は 2 つのピリジニウム基の配置に依存した 2 段階の還元プロセスを示した。 $Pd(p \beta p)(o \beta o)$ は -330 mV と -700 mV に 2 段階の還元電位をもち、レドックスユニット間の相互作用の大きさを表すスプリット幅 (370 mV) は、ピリジニウム基が直接結合したビオローゲンのスプリット幅 (420 mV) に匹敵する。

Fig. 12 ピリジニウム β ジケトン金属錯体の段階的還元プロセスに期待されるスピン・フラストレーション.

一方、配位子間相互作用のモデルとなる $\text{trans-Pd}(\text{p}\beta\phi)_2$ および $\text{cis-Pd}(\text{p}\beta\phi)_2$ は、それぞれ 190 mV と 180 mV のスプリット幅の 2 段階の酸化還元ピークを与えた。紫外可視吸収スペクトルの最長波長側に現れる電荷移動吸収帯も $\text{cis-Pd}(\text{p}\beta\phi)_2$, $\text{trans-Pd}(\text{p}\beta\phi)_2$, $\text{Pd}(\text{p}\beta\text{p})(\phi\beta\phi)$ の順に長波長シフトした。これら金属錯体の 2 電子還元体における 2 つのピリジニルラジカル間の相互作用を電子スピン共鳴によって評価した。これら 3 種類の異性体の 3 重項シグナル強度の温度依存性より、 $\text{trans-Pd}(\text{p}\beta\phi)_2$ と $\text{Pd}(\text{p}\beta\text{p})(\phi\beta\phi)$ は基底 3 重項状態、 $\text{cis-Pd}(\text{p}\beta\phi)_2$ は熱励起 3 重項状態（つまり基底 1 重項状態）と決定された。1 重項-3 重項エネルギーギャップは、配位子内相互作用が $J = +150$ K、金属イオンを介したトランス配置およびシス配置の配位子間相互作用は $J = 80$ K、 $J = -70$ K と与えられる。このことは、4 つのピリジニウム基を置換したパラジウム錯体の 3 電子還元体および 4 電子還元体においてピリジニルラジカル間にスピン・フラストレーションを生じることがわかる (Fig. 12)。

つまり、ピリジニルラジカル間に働く強磁性的 ($J > 0$) および反強磁性的 ($J < 0$) 相互作用が拮抗するため、3 電子還元体ではスピン多重度が 1/2 と 3/2 の状態、4 電子還元体では 0, 2/2, 4/2 の状態がエネルギー的に擬縮退となり、外部刺激によってスピン状態の相互変換を誘起できるスピン機能分子が期待できる。特に、これらの金属錯体の周辺に長鎖アルキル基やデンドロンを置換した誘導体を合成し、液晶性の付与や水面上単分子膜などの高次組織化を試みており、スピン状態の変換・増幅分子システムへの展開を計っている。

8 おわりに

以上、レドックス機能ユニットの共役組織化の合成戦略と得られた組織体の相互作用の評価について紹介した。分子機能を組織化して特異な物性や機能を発現させる第二世代の超分子化学の研究はまだ緒についたばかりであるが、レドックス特性や磁気特性は組織体の電子的な相互作用を評価する有用なプローブとなる。まずは本稿で紹介したように、数量体

程度の組織体を対象に機能ユニットの配置に関する構造異性体を合成し、それらの電子構造や相互作用の違いを評価していくことが重要である。これらの知見を積み重ねていけば、分子を集積回路のように適材適所に配置配列する Molecular Circuitry を可能にするであろう。このことが、提案されて久しい分子素子を実現するヒントになれば幸いである。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(A) (11305061) および特定領域研究(B) (11224101) による支援を受けた。ここで紹介した研究成果は、松下未知雄博士、張傑博士、鎌田香織博士、立川智之君、森川将成君、佐野良介君、川野竜司君との共同研究によるものである。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) T. Iyoda, M. M. Matsushita, and T. Kawai, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 2079 (1999).
- 2) C. K. Mann and K. K. Barnes, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
- 3) K. Aoki, J. Chen, H. Nishihara, and T. Hirao, *J. Electroanal. Chem.*, **416**, 151 (1996).
- 4) M. M. Matsushita, T. Tachikawa, T. Suzuki, T. Kawai, and T. Iyoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 149 (1999).
- 5) J. C. Evance, C. R. Morris, and C. C. Rowlands, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1375 (1987).
- 6) T. Saika, T. Iyoda, and T. Shimidzu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2054 (1993).
- 7) K. Kamata, T. Suzuki, T. Kawai, and T. Iyoda, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 145 (1999).
- 8) K. Kamata, T. Kawai, and T. Iyoda, *Langmuir*, **17**, 155 (2001).
- 9) T. Iyoda, M. M. Matsushita, M. Morikawa, and T. Kawai, *Macromol. Symp.*, **156**, 87 (2000).
- 10) M. M. Matsushita, M. Morikawa, T. Kawai, and T. Iyoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 87 (2000).
- 11) J. Zhang, M. M. Matsushita, X.-X. Kong, J. Abe, and T. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12105 (2001).
- 12) M. M. Matsushita, T. Yasuda, R. Kawano, T. Kawai, and T. Iyoda, *Chem. Lett.*, **2000**, 812.
- 13) O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH Publishers, Inc., New York (1993).

●著者プロフィール

氏名：彌田 智一 Tomokazu IYODA
 所属：東京工業大学資源化学研究所（〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 番地）
 役職：教授
 趣味：子供と遊ぶこと