

光酸発生能を有する銅錯体の開発

Development of Copper Complexes Having a Photoacid Generating Function

応用化学専攻 月村 安希

TSUKIMURA Aki

【緒言】

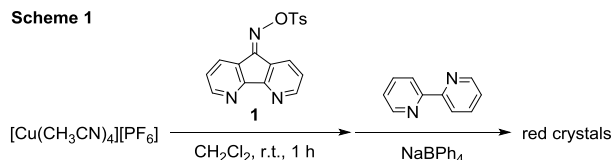
光酸発生剤 (PAG) は特定の波長の光を吸収すると分解して酸を放出する化合物であり、主にカチオン重合や脱保護反応の光開始剤として利用されている。最近では、可視光や近紫外光に感光するフォトポリマーの需要が高まっており、これらに対応できる PAG に注目が集まっている。一般的に、PAG を新規開発する上では、使用光源に対応したクロモフォア的设计・合成が必要不可欠だが、一度合成した PAG の感光性能を変更することは困難とされる。これに対して当研究室では、配位子型 PAG として開発した 4,5-ジアザフルオレノンオキシムトシラート (**1**) がルテニウムと錯形成することで、その感光波長を可視光領域にシフトできることを見出した¹⁾。本研究では、可視光または近紫外光に感光する PAG をターゲットにして、ルテニウムよりも安価な金属で PAG の感光性能を簡便に変更する手法を開発することを目的として検討を進めてきた。今回、**1** が銅(I) と錯形成することにより、補助配位子を変更するだけで 365 nm 光 (i 線) に対する **1** の感光性能を制御できることを明らかにした。

【結果及び考察】

PAG 銅錯体の合成

まず、可視光照射により酸を発生できる銅錯体の合成を試みた。含窒素芳香族二座配位子が 2 つ導入された構造を持つ銅(I) 錯体は、可視光領域に MLCT に帰属される強い吸収を示すことが知られている。そこで、置換可能な配位子を有する銅(I) 錯体と **1** との反応により可視光対応型 PAG が得られると考え検討した (Scheme 1)。

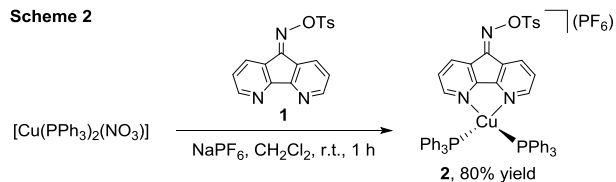
Scheme 1



NaBPh₄ 存在下、[Cu(CH₃CN)₄][PF₆] (1 equiv) と **1** (1 equiv) および 2,2'-ビピリジン (1 equiv) を塩化メチレン中室温で 1 時間反応させることで、赤色結晶が得られた。しかしながら、¹H NMR スペクトル測定を行ったところ、**1** の Ts 基のメチルシグナルが観測されなかったことから、目的の **1** を含む銅錯体は生成しなかったと考えている。

次に、補助配位子としてホスフィンを用いることを計画した。含窒素芳香族二座配位子とホスフィン配位子を 1 つずつ持つ銅(I) 錯体においても、近紫外領域に MLCT に帰属される吸収を示すことが知られていることから、近紫外光に感光して酸を発生する銅錯体の合成を検討した (Scheme 2)。

Scheme 2



NaPF₆ 存在下、[Cu(PPh₃)₂(NO₃)] (1 equiv) と **1** (1 equiv) を室温で 1 時間反応させることで、錯体 **2** が黄色結晶として得られた。**2** の ³¹P{¹H} NMR スペクトルでは、δ 3.11 (s) に PPh₃ に帰属されるシグナルが 1 種類のみ観測され、¹H NMR スペクトルでは δ 2.46 (s) に **1** の Ts 基のメチルに帰属されるシグナルが 3H の強度で観測されたことから、錯体 **2** の構造が支持される。また、予備的な X 線結晶構造解析の結果から、錯体 **2**

は、1 分子の **1** が導入されたカチオン性銅(I) ホスフィン錯体であり、**1** の 2 つの N 原子と 2 つの PPh₃ が配位した四面体形の構造を持つことを確認した (Figure 1)。

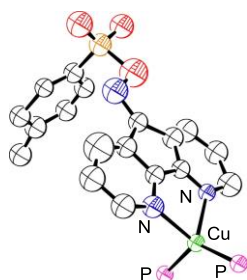
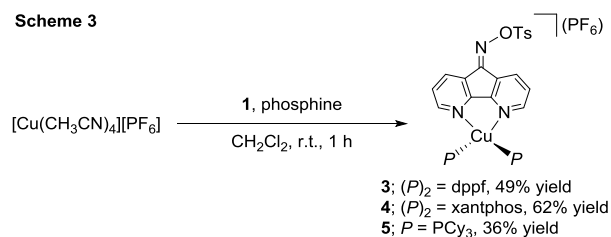


Figure 1. ORTEP drawing for the cationic part of **2**.

さらに、補助配位子に異なるホスフィン配位子を持つ錯体の合成を行った (Scheme 3)。

Scheme 3



塩化メチレン中、[Cu(CH₃CN)₄][PF₆] (1 equiv) と **1** (1 equiv)、1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) (1 equiv) を室温で 1 時間反応させることで、錯体 **3** が橙色結晶として得られた。また、同様の手順で 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (xantphos) および PCy₃ を反応させることにより、類似錯体 **4**、**5** を合成した。錯体 **3-5** は、各種 NMR、IR スペクトルにより同定を行った。

PAG 銅錯体の光吸収特性および酸発生能の評価

得られた錯体をアセトニトリルに溶解させ、UV-vis スペクトルを測定してモル吸光係数を算出したところ、フェロセン部位を持つ **3** を除き可視光領域にはほとんど吸収を示さないものの、i 線に吸収を示した (Figure 2)。

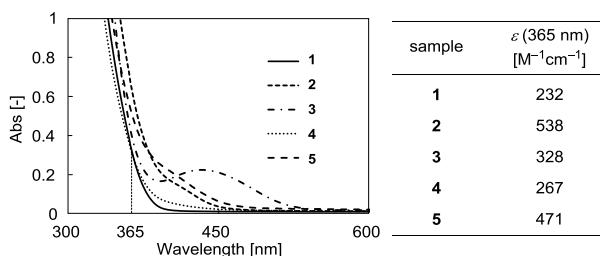


Figure 2. UV-vis spectra of **1** and complex **2-5**.

配位子型 PAG **1** は光分解によって極大吸収波長である 233 nm の吸収が減少する。また、錯体 **2** も光分解で **1** 由来である 233 nm の吸収が減少することから、i 線照射下における **2** の光分解

能を評価した。**2** のアセトニトリル溶液に i 線を照射し、UV-vis スペクトルを測定した。いずれの場合も露光量の増加とともに 233 nm 付近の吸収の減少を観測した。この反応を一次反応としてプロットした図を示す (Figure 3)。錯体 **2** よりも **1** の傾きが大きく、i 線におけるモル吸光係数は **2** の方が大きな値を示すことから、**1** は **2** に変換されることで光分解能が抑制されることが明らかになった。

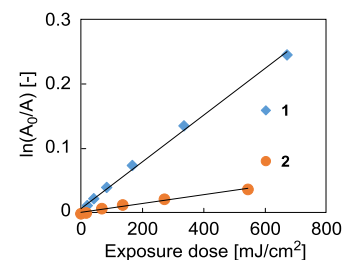


Figure 3. Photolysis of **1** and **2** in acetonitrile.

続いて、i 線照射による錯体 **2-5** の酸発生能の評価を行った。各錯体のアセトニトリル溶液に i 線を照射した後、酸によって退色する指示薬である tetrabromophenol blue sodium salt (TBPBNa) のアセトニトリル溶液を加え、UV-vis スペクトルを測定した。その結果、光照射時間の増加に伴い、指示薬由来の 618 nm の極大吸収の減少を観測したことから、いずれの錯体も i 線に感光して酸を発生することが明らかになった。また、光照射量と TBPBNa の退色率の関係を比較すると、ホスフィン配位子の違いにより酸発生効率が異なることが判明した (Figure 4)。

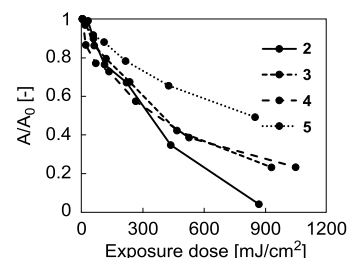


Figure 4. Comparison of the color-fading rate of TBPBNa.

【結言】

i 線照射により酸を発生する PAG 銅(I) 錯体の合成に成功した。この錯体は、補助配位子を変更することで、酸発生効率の制御が可能であった。

【参考文献】

1) 木曾川 悠太 中央大学修士論文 2014 年度。

【対外発表】

ICOMC 2016 108 (ポスター). 他 国内学会 2 件