

新規フェノール類を用いた PCET 活性錯体の合成 および電子状態に関する研究

(阪大院理) 磯貝和生, 平尾泰一, 齋藤徹, 松本幸三, 蔵田浩之, 久保孝史

Studies on synthesis and electronic state of PCET complexes based on new phenols

(Osaka Univ.) Kazuki Isogai, Yasukazu Hirao, Toru Saito, Kozo Matsumoto, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo

【序論】PCET(プロトン共役電子移動)は電子の移動にプロトンの移動が連動する現象であり、生体内での電子伝達経路(光化学 II^[1]など)や水の酸化還元に関与していると考えられている。また一方でキノイドロン錯体に圧力を印加した際に起きる相転移にも PCET が関与している^[2]とされ、分子性導体の機能開拓においても興味深い現象である。

当研究室ではフェノール・フェノキシラジカル間の分子間 PCET に着目し、非常に安定なアリールオキシラジカルを用いて PCET を研究している。これまでに AO ラジカルとそのアルコール体を用いることで PCET 反応の遷移状態と予測された構造^[3]に酷似した水素結合錯体を結晶として単離することに成功した(Figure 1)。水素結合距離が若干長かったものの、磁気秩序を駆動力とした PCET の発現を実験的に確認した。

このように我々は水素結合錯体を結晶として単離し、PCET 活性となる構造、電子状態を調べてきた。本研究では上記の AO ラジカルの系よりも容易に PCET 活性とできるような水素結合錯体を構築すべく、主骨格がベンゾジチオフェンであるアリールオキシラジカル、BDTO ラジカルを設計、合成した(Figure 2)。また、置換基の異なる数種の誘導体を合成し、比較検討した。

【結果と考察】BDTO ラジカル誘導体とそれぞれ対応するアルコール体を混ぜて塩化メチレン・ヘキサンの混合溶媒系から再結晶することで、それぞれの BDTO ラジカル誘導体に対応する水素結合錯体が結晶として得られた。Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系では AO ラジカルの系と同様なラジカル：アルコール = 1 : 1 の二量体となる水素結合錯体であったが、

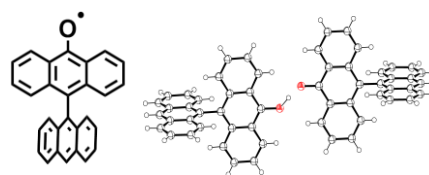


Figure 1. AO ラジカル及び AO ラジカルの水素結合錯体

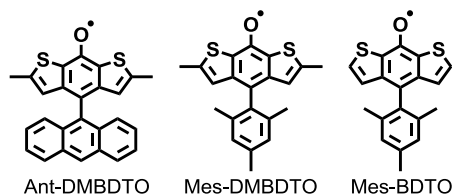


Figure 2. BDTO ラジカル誘導体

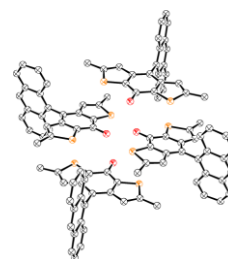


Figure 3. Ant-DMBDTO ラジカルの水素結合錯体

Ant-DMBDTO の系ではラジカル：アルコール = 1 : 3 の四量体となる水素結合錯体であった (Figure 3)。それぞれの水素結合距離を右に示す。また、磁化率測定から二量体及び四量体間では互いに相互作用をほとんどしていないことがわかった。

	水素結合距離 / Å
Ant-DMBDTO	2.56, 2.87
Mes-DMBDTO	2.83
Mes-BDTO	2.66

水素結合周辺の電子状態を調べるために温度可変 IR 測定を実施した。Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系では温度を変えても C=O 伸縮の吸収位置に変化は見られなかった。一方で Ant-DMBDTO の系では温度を変えると C=O 伸縮の吸収位置に変化が見られた (Figure 4 上図の点線の四角)。また Ant-DMBDTO の系のみが OH 伸縮にかなりの低エネルギーシフトを示し、さらにサイドバンドを与えた (Figure 4 下図の点線の四角)。

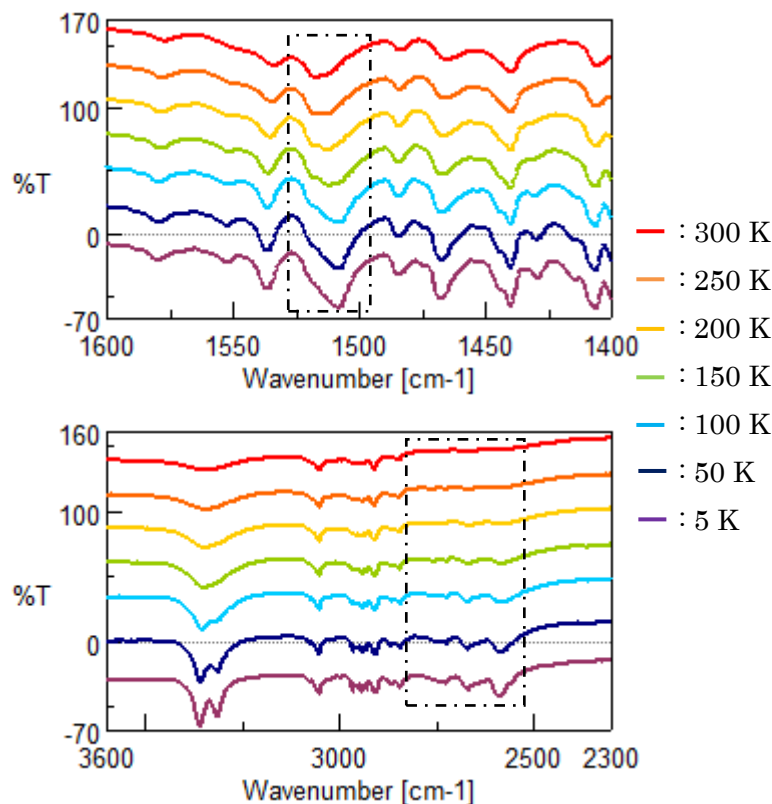


Figure 4. Ant-DMBDTO の系の温度可変 IR

同じく水素結合部の水素原子の位置を知るために 200 K

及び 100 K の X 線回折から得られた差フーリエ図を観察した。Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系では温度によらず、酸素原子間に 2 つの水素原子のピークが見つかった。つまり水素原子がどちらか一方の酸素原子寄りに局在していることがわかった。一方、Ant-DMBDTO の系では温度を下げた時(200 K→100 K)、差電子密度の分布は 2 つのピークから 1 つのピークへと変化し、水素原子が非局在化した可能性が示唆された。

以上の Ant-DMBDTO の系に関する IR スペクトルの変化及び差フーリエ図の結果から、Ant-DMBDTO の系は温度低下に伴い PCET 活性状態へと変化した可能性がある。また Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系との比較から、水素結合距離もしくは分子の配置が PCET 活性化のキープイントであることが推察される。本討論会ではそれぞれの水素結合錯体の構造、磁化率測定、温度可変 IR 測定及び差フーリエ図の結果について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] Curtis W. Hoganson and Gerald T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953-1956.
- [2] K. Nakasuji *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1862-1864.
- [3] James M. Mayer *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142-11147.