

分子内電子移動を鍵とするドナーアクセプター連結分子の 電子状態変化と溶媒効果

阪大院理

○平尾泰一，長岡玄，久保孝史

Electronic state changes and solvent effect of donor-acceptor connected molecules associated with intramolecular electron transfer

○Hirao Yasukazu, Nagaoka Gen, Kubo Takashi

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】

Recently, functional molecules that respond to environmental stimulus have attracted attention. By using intramolecular electron transfer as a key reaction, we have developed molecules responsive to the polarity of the medium. In this work, we designed a donor-acceptor type molecule having galvinoxyl as a donor unit and acridinium as an acceptor unit, in which both units are connected by a cross-conjugation. The zwitterionic structure **1-ZI** and the neutral biradical structure **1-BR** were switched depending on the change in the polarity of the medium. We tried to elucidate solvent effects and electronic structures by using spectroscopic methods after synthesizing and isolating zwitterion **1-ZI**. Significant spectral changes were observed depending on the polarity of the solvent in the NMR and UV-Vis-NIR measurements.

【序】 生体内の反応では温度や液性などの環境の微小な変化が反応に大きく影響することが知られおり、これらの微小な環境の変化に応答することが可能な機能性分子の開発は生体内の仕組みを明らかにするための有効な手法の一つであると考えられる。そこで、現在我々はドナー骨格の酸化電位とアクセプター骨格の還元電位を近づけた狭い HOMO-LUMO ギャップを有するドナーアクセプター型分子の開発を行っている。これまでにアクリダン及びアントロンを共役系で連結させた化合物において溶媒の極性に応答した構造異性化反応を報告している^[1](Fig. 1)。

今回、分子内にドナー部位としてガルビノール、アクセプター部位としてアクリジニウムを交差共役で連結させた **1-ZI** の設計を行った (Fig. 2)。電荷分離状態にある双性イオン構造 (**1-ZI**) は、分子内電子移動によって電子状態が異なるビラジカル構造 (**1-BR**) をとることが可能である。例えば溶媒の極性が低下した時、溶媒和の違いにより、双性イオン構造の不安定化と中性ビラジカル構造の安定化が生じ、室温程度の熱で分子内電子移動が誘起されて中性ビラジカル構造へと平衡が傾く可能性がある。

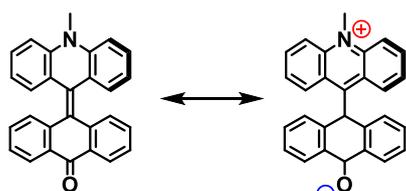


Fig. 1. Structural change with solvent polarity.

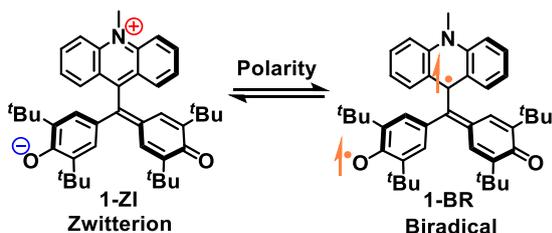


Fig. 2. Target molecule.

【方法 (実験・理論)】 アクリジン骨格とガルビノール骨格をカップリング反応させた後、ガルビノール骨格の脱プロトン化をアルミナカラムで行うことで **1-ZI** の合成を行った。得られた **1-ZI** の結晶化を行い、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかとした。今回設計した **1-ZI** は、HOMO がガルビノール骨格に LUMO がアクリジニウム骨格に分布していることが量子力学計算から予想された。そのために、骨格間の電子移動に対応する HOMO から LUMO への遷移が、UV-Vis-NIR 測定において低エネルギー領域に観測されるはずである。この CT バンドの溶媒依存性を観察することで分子内電子移動反応について調査した。また、双性イオン構造とビラジカル構造の電子状態の違いについて、NMR 測定や ESR 測定等から解析した。

【結果・考察】 **1-ZI** の UV-Vis-NIR 測定を種々の溶媒を用いて行ったところ、900~2000 nm 付近にドナー骨格とアクセプター骨格間の電子移動 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される幅広い CT バンドが観測された。この CT バンドについて溶媒依存性を調べたところ、溶媒の極性が低下するに伴って長波長側にシフトする傾向が見られた。この結果は、電子移動遷移における基底状態が双性イオン構造であり、励起状態が中性状態であることを示唆している。

また、ジクロロメタン溶液中で温度可変 NMR の測定を行ったところ、室温ではシャープに観測されたアクリジン骨格のピークが、室温より少し高い 37 °C においてはブロードに観測された。これは熱励起によって常磁性化学種が発生していることを示しており、分子内電子移動に生成する中性状態が開殻ビラジカル電子構造をもつことを支持するものである。また量子化学計算から見積もられたスピン密度の大きい炭素に結合した水素ほどブロードの程度が大きくなっていることも確認できた。

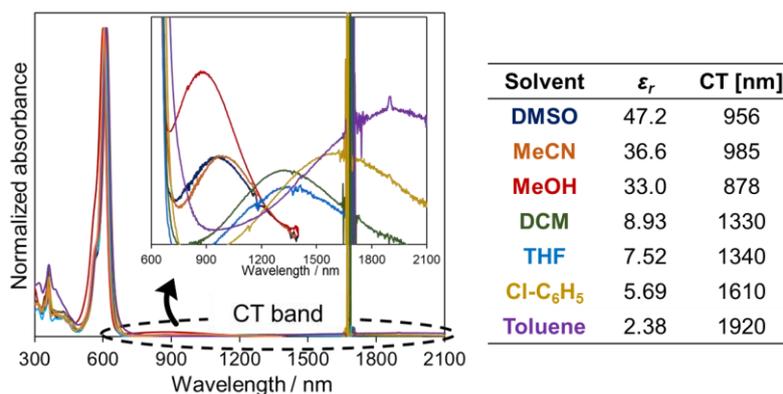


Fig. 3. UV-vis-NIR spectrum of **1-ZI**.

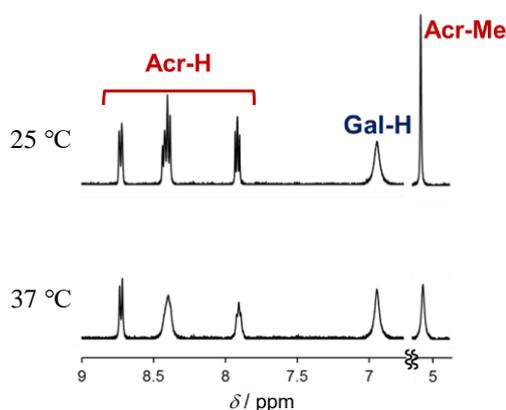


Fig. 4. VT-NMR spectrum of **1-ZI** in DCM.

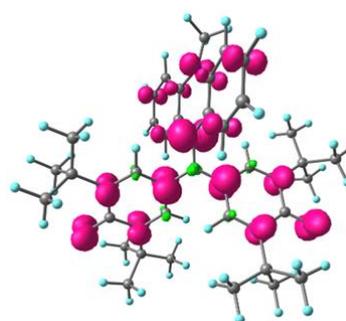


Fig. 5. Spin density of **1-BR** (BP86/def2-SVP//CAM-B3LYP/6-31G**).

現在、スピン状態などの電子的特性について ESR、SQUID 測定から考察を行っている。また、ガルビノールの ^tBu 基を MeO 基で置換することによりドナー性をさらに向上させた分子の開発についても行っている。

【参考文献】 [1] Y. Hirao, N. Nagamachi, K. Hosoi, T. Kubo, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 510–514