

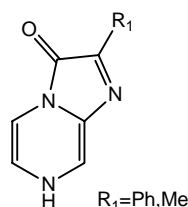
## 2P025

### 生物発光基質のドナー性を用いた電荷移動錯体の研究

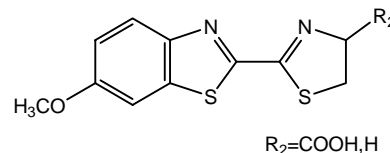
(電通大量子物質工) 鈴木麻衣, 藤井 崇, 平野 誉, 野上 隆, 石田尚行

#### 【序】

天然有機化合物由来の電導性、磁性材料開発の例は多くない。イミダゾピラジノン誘導体(IP)<sup>1)</sup>はオワンクラゲやウミホタル、ベンゾチアゾリルチアゾリン誘導体(BTT)はホタルの生物・化学発光基質骨格として知られている。生物発光の初期過程は O<sub>2</sub> 付加である



イミダゾピラジノン誘導体



ベンゾチアゾリルチアゾリン誘導体

ことが明らかにされている。つまりこれら基質は、容易に酸化可能なためドナー性を持つと考えられる。我々は電子供与性と CT 錯体形成能について IP と BTT で実験を行った。次に、IP と BTT 遷移金属イオンや希土類イオンへの配位能を検討した。配位子の光励起から金属イオンへのエネルギー移動や、配位子から希土類への光 CT の可能性がある。

#### 【結果と考察】

IP 誘導体と BTT 誘導体の CV、DPV を測定したところ、すべてがドナー性を持つことがわかった (図 1)。アセトニトリル中で、PhIP の第一酸化電位は 98 mV (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) と求められた。参考のため、同一条件での TTF の第一酸化電位を測定したところ -58 mV であった。

BTTCOOH と BTT<sub>H</sub> はそれぞれ -2 mV と -3 mV (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) であった。すなわちほぼフェロセンなみのドナー性を有している。

TCNQ と PhIP をアセトニトリルで溶解、それらを混合し、1 晩放置すると、透明度のある茶色針状晶の錯体が得られた。錯体の構造は X 線結晶構造解析 (図 2) により同定した。交互積層型であった。TCNQ の結合長の比較<sup>2, 3)</sup> などから電荷移動量はあまり大きくないことが示唆される。IR スペクトルにおける C-N 伸縮の吸収帯の解析から 16% 電荷移動していることがわかった。この錯体の電導性を調べたところ、絶縁体であった。

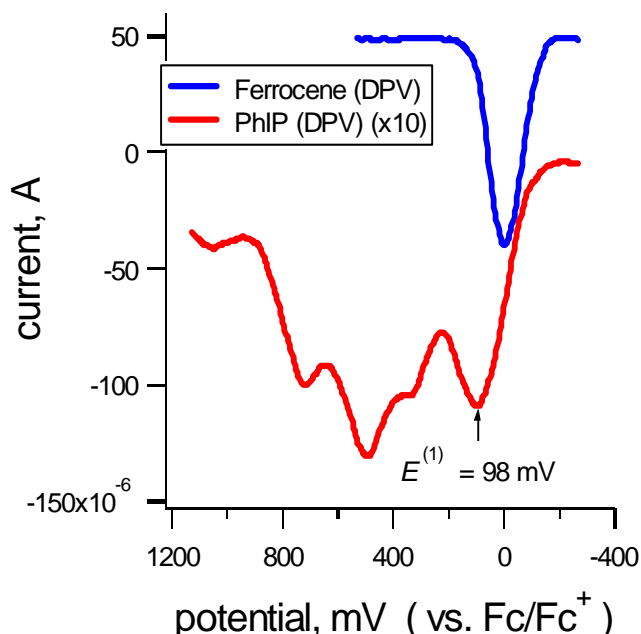


図 1 . PhIP の DPV 測定

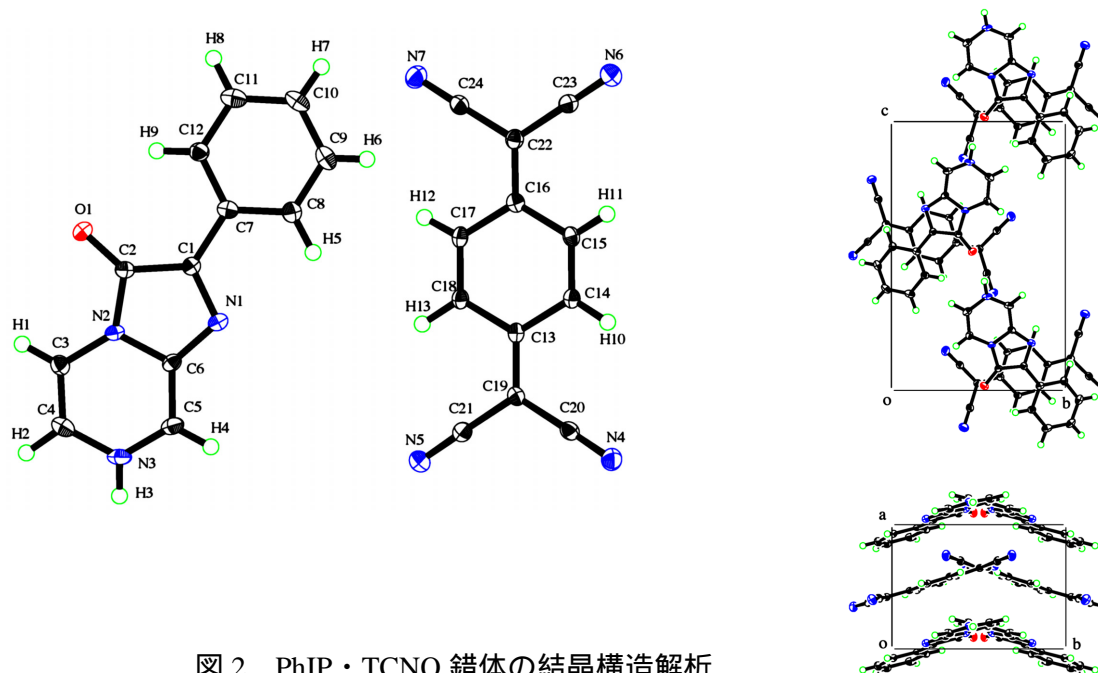
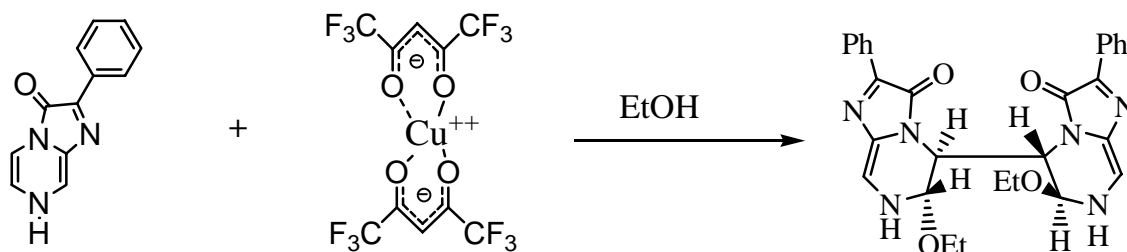


図 2 . PhIP · TCNQ 錯体の結晶構造解析

金属錯体の検討では、共沸脱水した  $\text{Gd}(\text{hfac})_3$  と PhIP を脱水ジクロロメタンに溶かし、減圧濃縮すると、橙色の針状晶が得られた。X 線結晶構造解析によれば、 $[\text{PhIP-Gd}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]$  であり、PhIP のカルボニル基の酸素原子で金属イオンと配位していることがわかった。他の希土類イオンとの合成も行い、錯体の光励起、続いてエネルギー移動の実験を進めている。



このような研究の一環として  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  と PhIP との反応をエタノール中で行ったところ、ブロック状晶と針状晶の 2 種類の橙色結晶が析出した。構造を  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , 2D-NMR、X 線結晶構造解析により同定した結果、これらは異なった立体配置を持つ二量体であることがわかった。この反応は、二価銅による一電子酸化に続いてラジカルカップリングを経ていると考えられる。

#### References

- 1) Nakai, S. et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **2003**, 76, 2361-2387.
- 2) Long, R. E. et al., *Acta Cryst.* **1965**, 18, 932-938.
- 3) Konno, M.; Saito, Y. *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1294-1299.