

## フェロセン・ビオロゲン連結系分子の合成と物性

(東邦大理) ○持田 智行, 川島 直, 萩原 孝司

【緒言】ビオロゲン誘導体は興味ある光・電気化学的性質を示すことで知られている。ビオロゲン誘導体に紫外光を照射すると、対アニオンから電子を受け取ってラジカルが生成し、濃青色に着色する。私達はドナー部位とアクセプター部位が連結した $\pi$ -d系レドックス活性分子の電子状態に興味を持ち、様々なフェロセン-ビオロゲン $\pi$ 連結型分子(1-3)、さらには類似骨格を持つ参照分子(4)および白金架橋型分子(5)の合成を行ってきた(右図、対アニオンはPF<sub>6</sub>など)。本講演では、分子構造、電気化学的性質、光吸収の比較をもとに、これら一連の分子の電子状態について総合的に議論する。

【結果】これらの分子の合成と安定性については以前報告した<sup>1)</sup>。

**電気化学的性質.** フェロセンおよびビオロゲンに対する置換基効果は、それぞれHammett  $\sigma_p$  定数およびTaft polar  $\sigma^*$  定数と相関があるとされている。すなわちこの系は互いに異なる相互作用を及ぼし得る部分構造からなると考えられ、その電子状態は興味深い。一連の分子のビオロゲン部位の酸化還元電位 ( $E_1^{1/2}$ ,  $E_2^{1/2}$ ) を置換基定数に対してフィッティングした結果、良好な直線関係が得られた(図1)。これより

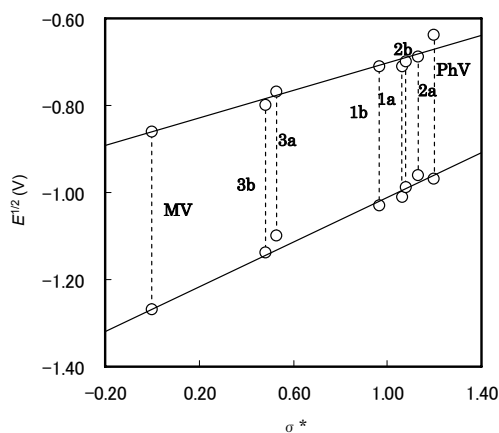
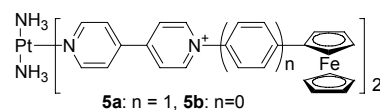
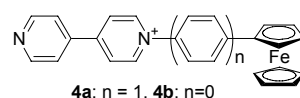
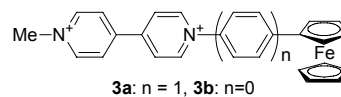
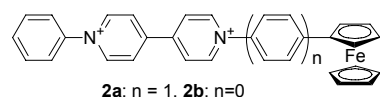
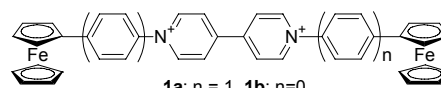


図1. 1-4のビオロゲン部の第一、第二酸化還元電位とTaft  $\sigma^*$  定数の相関

フェロセニル基および4-フェロセニルフェニル基の $\sigma^*$ 定数がそれぞれ0.48および0.52と求まった。このように、ビオロゲンの電位はTaft定数と相関している。一方、フェロセン部のドナー性に対しては、ビオロゲン上の置換基による効果は小さく、フェニレン部の有無( $n = 0$  or  $1$ )が主たる影響を与えることが分かった。さらに、ビオロゲン体1-3と参照物質4では、アクセプター側の電位は大きく変化するにもかかわらず、フェロセン側のドナー性にはほとんど差は生じない。以上の結果はいずれも、フェロセンとビオロゲン部が電気化学的に独立していることを意味している。



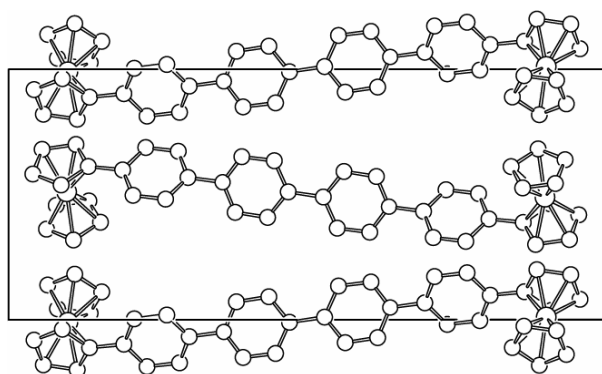


図 2. 1a のパッキング図

**分子構造.** 1a, 3a, 3b, 4a, 4b の  $\text{PF}_6$  塩について X 線構造解析を行った。1a の結晶図を図 2 に示す (対アニオンは略)。いずれの分子でもビオロゲン部と隣接置換基のねじれ角は大きく ( $37^\circ$ – $45^\circ$ )、系列 b ( $n=0$ ) の分子においてはフェロセンとフェニル基の平面性が高い、という共通した特徴が見られた。前者の関係は、ビオロゲン部とフェロセン部の  $\pi$  共役が小さいことを意味しており、これはフェロセンとビオロゲン部の電気化学的独立性を裏付けている。後者はフェロセンの酸化還元電位にフェニレン基の有無が影響することを支持している。

**光吸収.** 1–4 においては、フェロセンからビピリジニウム部への分子内電荷移動吸収帯が 500–700 nm 付近に観測され、この順で短波長シフトが認められた。一連の分子について、吸収位置と分子構造の対応を確認した。さらに、Marcus-Hush の取り扱いを適用して、CT 吸収帯の位置と強度をもとに、光励起に伴う再配向エネルギー、およびドナー・アクセプター間の電子的相互作用パラメータを見積もった。通常の場合、光 CT 状態のエネルギーが実測不可であるため、こうした解析には幾分大胆な仮定が用いられている。ところが私達は、参照化合物との酸化還元電位の相関関係に着目し、仮定を排した合理的な解析を行うことが出来た。得られた値は、この系において比較的強い相互作用があることを示している。以上のように、分子構造と光・電気化学的特性の間に明確な相関が認められた。

**光応答.** 光照射による電荷分離種の生成を試みる目的で、3a のポリマー分散フィルム (PVP) を作成し、77 K で光照射を行った。その結果、CT 吸収帯の光照射には全く応答を示さないことが判明した。一方、UV 光照射では容易にラジカルが発生し、フィルムの色変化が生じた。このとき ESR ではフェロセニウムカチオンの信号は認められなかった。これは通常のビオロゲンと同様、対アニオンから電子移動した化学種が生成していることを示している。

**白金架橋分子の性質.** 白金架橋分子 (5) の酸化還元電位および CT 吸収帯は、ビオロゲン誘導体 1–3 と参照物質 4 の中間に位置することが分かった。

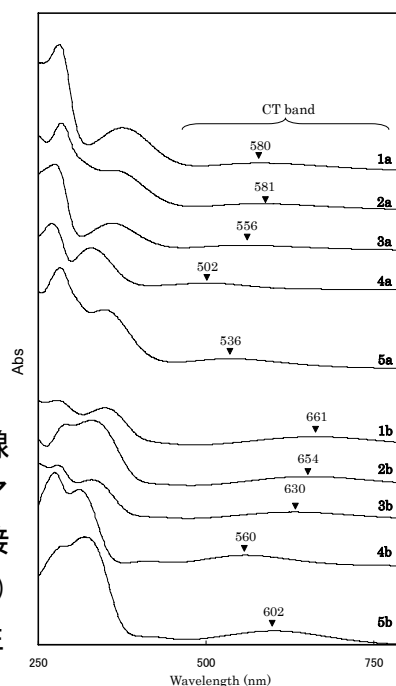


図 3. 1–4 の紫外・可視吸収スペクトル (アセトニトリル溶液中)