

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750123

研究課題名（和文） π 共役結合の拡張と多分岐化に基づく多電子移動反応の1段階化研究課題名（英文） 1-step multi-electron transfer redox active molecules based on the π -conjugated and branched structure

研究代表者

西海 豊彦 (NISHIUMI TOYOHICO)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10377476

研究成果の概要（和文）：これまでの研究で、tetraphenylethene誘導体の電気化学測定において、1段階2電子移動する有機化合物について、

1,2-bis(4-methoxyphenyl)1,2-bis(4-dimethylaminophenyl)-ethene (MAE)が最適な分子構造であることが分かった。(1)MAEを π 共役を介して結合した高分子 (2) MAEをアルキル鎖を介して結合した高分子 について検討した。(1)について、昨年度の検討より、1段階2電子移動サイト間の相互作用が強いため、最初の2電子移動だけ1段階で進行し、3電子目移行の移動は、段階的に生起することが判明した。(2)について、MAE 2量体、3量体からなるオリゴマーのアセトニトリル溶液中の電気化学測定を行った。拡散律速の電流であることを確認し、電流値の立ち上がりからNernstの式を用いて電子移動数 n を計算すると、それぞれ、2.1, 2.2となり、MAEユニット間の相互作用が無く、それぞれ独立して1段階2電子移動することが分かった。1段階2電子移動分子を高分子化するためには、ユニット間の相互作用を考慮して、アルキル鎖を介した結合が最適であり、1段階で複数の2電子移動を生起する分子が実現出来ることが分かった。

研究成果の概要（英文）： In order to realize the 1-step multi-electron transfer molecules, I synthesized a series of tetraphenylethene derivatives. It reveals that the structure of 1,2-bis(4-methoxyphenyl) 1,2-bis(4-dimethylaminophenyl)-ethene (MAE) possesses a necessary and sufficient condition for 1-step two-electron transfer electrochemical reaction with good stability. For developing devices, two kinds of polymers which have MAE units are investigated as follows. (1) with π -conjugated unit (2) with alkyl chain. In the case of (1), multi-electron transfers took place in multi steps because the strong interaction between MAE units via π -conjugated unit. In the case of (2), the oligomers and polymers show a kind of 1-step 2-electron transfer redox wave. The electron transfer numbers of the dimer and the trimmer are estimated to be 2.1 and 2.2, respectively, using Nernst equation. The main chain of the polymer which contains the 1-step multi-electron transfer unit such as MAE should be by alkane because of the low interaction between units via alkyl chain.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気化学、多電子移動有機分子

1. 研究開始当初の背景

多電子移動反応の1段階化の研究で、最も単純なモデルとして2電子移動反応を扱う。1960年代以降の多電子移動反応の研究は、複核金属錯体について行われてきた。本研究は1990年代以降にみられる有機化合物における多段階電子移動反応の研究に着想を持つ。 dendritic や、ホール輸送材料に代表される多段階電子移動を示す有機分子は、数多く報告されているが、2電子移動の電気化学反応を、1段階で生起する有機物質の研究は、2000年代以降に報告が始まった分野である。本研究では、分子設計と有機合成、高分子化、デバイス化を実施する。

ここで、2電子移動反応の1段階化とは、電位逆転機構に基づいて、2電子移動反応において、1電子目よりも2電子目の電子移動が電位的に起こりやすく、1つ目の電子移動反応が引き金となって、多電子移動が雪崩のように引き起こされる反応である。サイクリックボルタモグラムの(CV)測定シミュレーション結果を図1に示した。(a)は、1電子目が、 -100 mV 、2電子目が 100 mV の2段階の1電子移動反応が連続して起こる場合である。(b)は1段階2電子移動反応で、(a)の1電子目と2電子目の酸化還元電位が逆転し、1段階で2電子移動反応が起こっている。ピークにおいて、電極上の反応速度を示す電流値は、電位逆転に基づく2電子同時反応が起こることで、1電子の電子移動反応に対して2倍ではなく、 $n^{1.5} = 2^{1.5} = 2.83$ 倍であり、ピークが鋭い($I_p = 0.446 F(F/RT)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C$)。つまり、拡散による物質輸送に対して電子輸送効率が高い。エネルギー変換効率に関するピーク電位の位置は、1電子移動反応の場合の 57 mV に対して、半分の 29 mV であり、電子授受のための過電圧が小さい。以上の2点より、電位逆転1段階2電子移動反応は、電子子メディエータとして用いられれば、高効率で働くと考えられる。

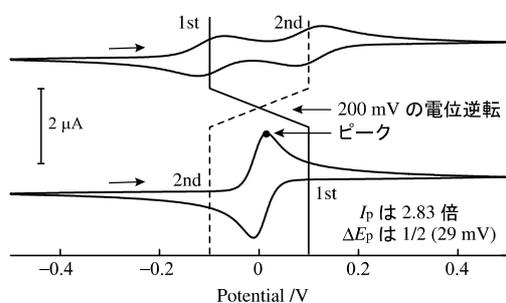


図1 2電子移動反応のCVシミュレーション (a) 2段階2電子移動 (b) 1段階2電子移動 [条件] 濃度 0.1 mM 電極直径 1.6 mm 分子直径 1.3 nm 溶媒 MeCN

2. 研究の目的

tetrakis(4-dimethylaminophenyl)-ethene (**1**) は、CV測定において -0.2 V 付近に電位逆転に基づく1段階2電子移動反応を示し、酸化還元波のピーク電位差(ΔE_p)は、理論値に近い 30 mV を示す。第一の目的に、図2に示すdimethylamino基をmethoxy基に置換した分子を設計、合成し、電気化学測定を行った。

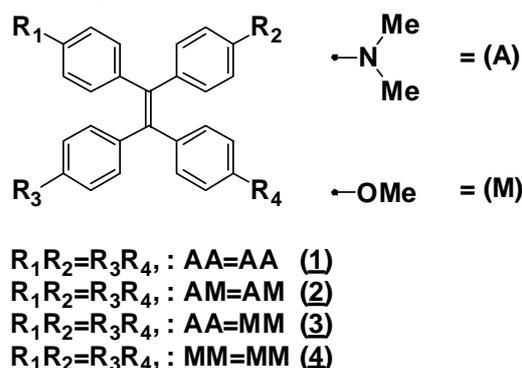


図2 tetraphenylethene 誘導体の構造

これらの分子の電気化学測定分光電気化学測定を行い、1段階2電子移動反応の必要要件を求める。

次にデバイス化のため、 π 共役を介して結合した高分子と、MAEをアルキル鎖を介して結合した高分子について検討、合成し、それらのオリゴマー、ポリマーについて、電気化学測定を行った。

3. 研究の方法

原料となるケトンには、Friedel-Craftsアシル化反応により合成した。MAE誘導体の化合物(**1**)~(**4**)は、対応するジアリルケトンのMcMurryカップリング反応で得た。**(2)**は、シストランスの異性体が1:1の割合で混合した状態で得られた。これらは、分取GPCクロマトグラフィーにより精製し、ToF-Mass、NMRにより同定した。Pt disk電極を用いて、サイクリックボルタモグラム測定、電子移動数決定を行った。分光電気化学測定により、電子移動数と化学種の確認を行った。

4. 研究成果

アセトニトリル中で(**1**)~(**4**)のCV測定を行ったところ、それぞれ $-0.16, 0.05, 0.21, 0.57\text{ V}$ (vs Ag/Ag^+)で酸化還元波を示した。 ΔE_p はそれぞれ、 $31, 34, 79, 100\text{ mV}$ を示した。電位逆転の大きさが、置換基効果で異なっていることを示している。**(2)**のCVを図3に示した。酸化還元ピーク電位は、掃引速度に依存せず、酸化還元波のピーク電流値と掃引速度の $1/2$

乗が比例関係にあることから、(1)同様に拡散支配の電極反応であることを確認した。

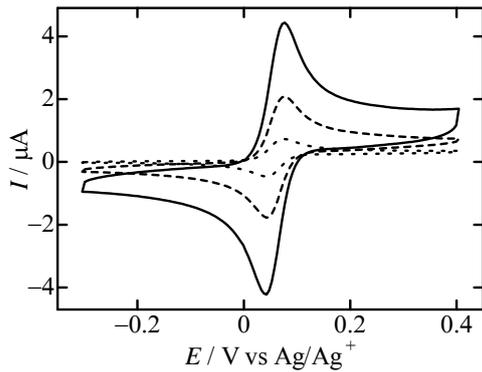


図 2 Cyclic voltammograms of 0.1 mM (2) in acetonitrile containing 0.1 M TBAH at 1.6 mm in diameter Pt disk electrode. Scan rate (solid) 0.5 V/s, (dashed) 0.1 V/s, (dotted) 0.01 V/s.

(1)~(4)の CV を図 4 に示した。

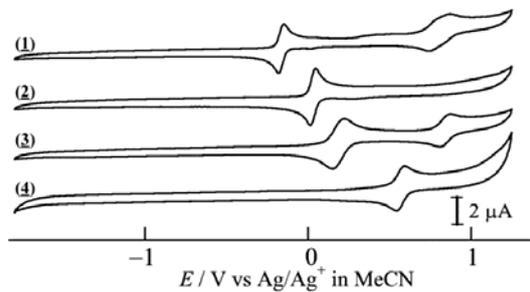


図 3 CV of 0.1 mM MAE derivatives in acetonitrile with 0.1 M TBAPF₆ at the Pt electrode ($\phi = 1.6$ mm. $\nu = 100$ mV/s).

(2)が広い電位掃引に於いて、0 V 付近で 1 段階 2 電子移動反応を示すことが分かった。MAE 誘導体が 1 段階 2 電子移動反応を示すための要件は、テトラフェニルエテン骨格のエテンを介して、それぞれの側にジメチルアミノ基が必要であることが分かった。

次に高分子化のため、MAE ユニットを π 共役で結合した、図 5 の様な分子を設計合成した。

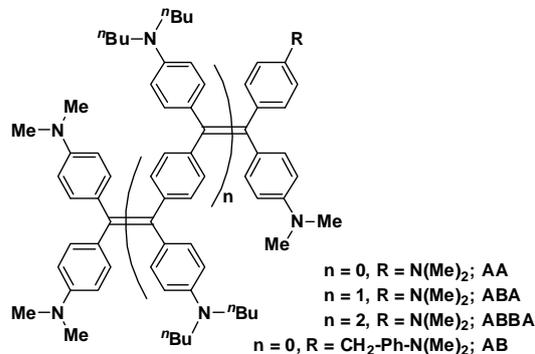


図 5 π 共役で結合した MAE 誘導体の分子構造

AA、AB、ABA の CV を図 6 に示した。AA

は典型的な 1 段階 2 電子移動反応を示した。AB は、N 原子の数が 3 で、分子構造が非対称であるが、1 段階 2 電子移動反応を示した。限界電流が AA より小さいのは、分子半径が大きいためである。ABA の CV は限界電流の 2/3 の高さに肩が表れた。多段階の電子移動反応が生起していることが示唆される。

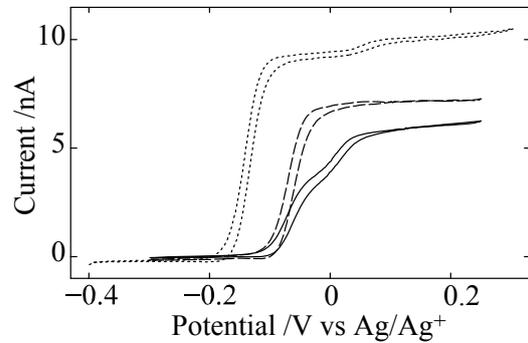


図 6 CV of 0.2 mM (···) AA, (---) AB and (—) ABA in acetonitrile with 0.1 M TBAPF₆ at the Pt electrode ($\phi = 0.1$). Scan rate = 5 mV/s.

AA と ABA の分光電気化学測定結果を図 7 に示した。AA は、1 段階 2 電子移動反応を示すので、 $-0.20 \sim -0.10$ V の狭い電位変化に対し 1 種類の等吸収点を持ってスペクトルが変化した。一方 ABA は、 $-0.10 \sim -0.025$ V の電位変化に対して、AA と類似した 1 種類の等吸収点を持つスペクトル変化が観測されたが、0.0 V 以上では、等吸収点がシフトし、0.200 V を印加したときの結果に終息した。 π 共役を介した相互作用により 4 電子目の移動反応後の安定構造が取れないためと考えられる。

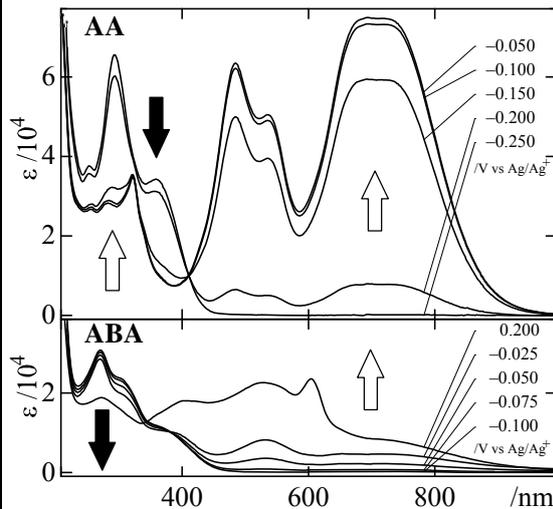


図 7 アセトニトリル中、AA と、ABA の分光電気化学測定

MAE ユニットを π 共役で結合した場合、最初の 1 電子目と 2 電子目は電位逆転に基づく 1 段階 2 電子移動を示すが、3 電子目以降

は電位が分裂することが分かった。そこで、MAE ユニットを図 8 の様にアルキル鎖で結合することを考えた。高分子化することで、電位応答の鋭いフィルムが作製可能と考えた。二量体、三量体、高分子を合成し、電気化学測定を行った。

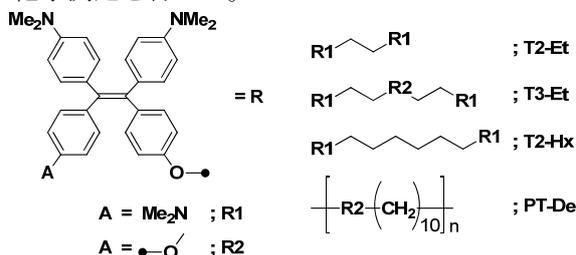


図 8 アルキル鎖で結合した MAE 誘導体の分子構造

T2-Et, **T3-Et** の CV を図 9 に示した。ピーク電流値と掃引速度の関係から拡散律速の電流であることを確認した。**T3-Et** の酸化波が 2 段あるのは、置換基の異なる MAE ユニットが 2:1 の割合で含まれるためである。Nernst の式から電子移動数 n を見積ると、**T2-Et**, **T3-Et** でそれぞれ、2.1, 2.2 となった。MAE ユニット間の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を介した相互作用がなく、それぞれのユニットで独立して 1 段階 2 電子移動していることが示唆される。

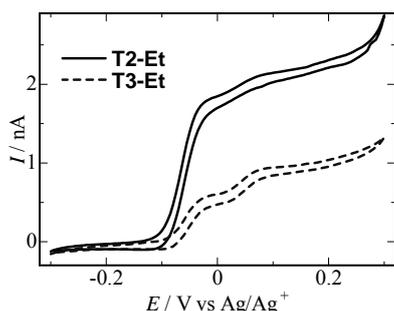


図 9 CV of 0.1 mM MAE derivatives in MeCN with 0.1 M TBAP at the Pt electrode (ϕ 0.1 mm). $v = 5$ mV/s.

MAE ユニットを高分子化した **PT-De** の膜の CV を図 10 に示した。MAE ユニット間の相互作用は無く、応答性の良い酸化還元ピークを 0 V 付近に 1 つ示すことが分かった。酸化還元ピーク電位差は、10 mV と小さく、ピークの半幅幅から求めた電子移動数 n は 1.4

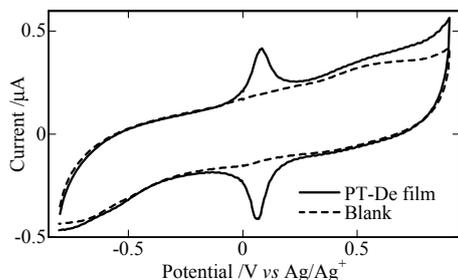


図 10 CV of **PT-De** cast film in MeCN with 0.1 M TBAPF₆ at the Pt electrode ($\phi = 1.6$ mm). Scan rate = 100 mV/s.

となった。**PT-De** を Pt mesh 電極にキャストし、分光電気化学測定を行ったところ、還元および酸化状態は、高分子においても 100 mV 以下でスイッチし、**MAE** の結果と良く一致した。酸化還元サイクルを増やしても過電圧を加えても高分子は安定で、良好な電気化学応答性が持続した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Toyohiko Nishiumi

One-step Multi-electron Transfer Reaction of Organic Molecules Based on Potential Inversion Process

Review of Polarography、査読無、2010、56、81-88

[学会発表] (計 4 件)

① 西海豊彦、青木幸一

1 段階 2 電子移動テトラフェニルエテン高分子の電気化学応答

電気化学会第 79 回大会、2012 年 3 月 30 日、静岡県アクトシティ浜松

② 西海豊彦、青木幸一

1 段階 2 電子移動ポリエーテルの電気化学測定

第 57 回ポーログラフィーおよび電気分析化学討論会、2011 年 12 月 1 日、沖縄県男女共同参画センター「ていりる」

③ Toyohiko Nishiumi, Koichi Aoki

Electron-transfer number of oligomers having 1-step 2-electrontransfer units.

PACIFICHEM 2010、2010 年 12 月 17 日、Honolulu, USA

④ 西海豊彦、青木幸一

1 段階 2 電子移動分子二量体の電気化学測定

第 56 回ポーログラフィーおよび電気分析化学討論会、2010 年 11 月 6 日、秋田大学手形キャンパス(秋田県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西海 豊彦 (NISHIUMI TOYOHIKO)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10377476