

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550130

研究課題名(和文) 鎖状 電子系分子の一次元集積化とその機能探索

研究課題名(英文) Linear pi-Conjugation System with Transition Metals: Preparation, Structure and Chemical and Physical Properties

研究代表者

福元 博基 (FUKUMOTO, Hiroki)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：70313369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新たな電子・光機能材料の創製を目的として、電子系をスパーサー、遷移金属のd電子系をアンカーとする新たな鎖状電子系分子の構築を行ってきた。例えば、両末端にビピリジン(bpy)ユニットを有するポリエン(Ar-(CH=CH)_n-Ar)(n=1,3,4)のRu錯体の合成を行った。これらのレドックス挙動を調べたところ、Ru(II) (III)に由来する酸化還元波は観測されたものの、Ru間の電子相互作用は極めて小さいことがわかった。また、環状オレフィンであるオクタフルオロシクロペンテンフェロセン分子系では、2核および3核錯体ともに鉄間に電子的相互作用が見られた。

研究成果の概要(英文)：We have prepared π -conjugated polyenes, Ar-(CH=CH)_n-Ar (Ar = bipyridyl (bpy)) and their ruthenium complexes. The complexes were electrochemically active, however, electronic communication between the rutheniums was not clearly observed, presumably due to partial localization of electrons between the bpy unit and the linear polyene. We also have studied synthesis and electrochemical properties of dinuclear and trinuclear ferrocene complexes bridged by perfluorocyclopentene unit(s). Both complexes showed electronic interaction between irons revealed by their cyclic voltammograms. This result indicates the C=C bonds in the perfluorocyclopentene contribute to expand the π -conjugation systems in the multinuclear ferrocene complexes.

研究分野：高分子化学

キーワード： 共役高分子 遷移金属錯体 分子ワイヤー錯体

1. 研究開始当初の背景

C=C 結合と C-C 結合が交互に連続したシンプルな構造を持つポリエンは、その骨格上を電子が自由に動くことができる「導線」であることから、有機共役分子の基本的な物理的性質を説明するためのモデル化合物として古くから研究が行われている。「導線」としてのポリエンの特徴が反映されている究極的な例はポリアセチレンである。ポリアセチレンの導電性は、ドーピングにより発生したキャリアが動くことにより発現する。

このような特異な電子・光特性を示すポリエンに電子・光機能材料としての更なる様々な機能特性を見出すことが期待できる。その1つとして、電子の出し入れを行うことができる遷移金属を組み込んだ新しいポリエン系の構築が考えられる。電圧印加をコントロールすることにより、金属のレドックス挙動に伴うポリエン骨格上に流れるキャリアもまたコントロールできると期待できる。

ポリエンをスペーサーとする上記のような遷移金属錯体の例は国内外でもほとんどなかったため、本研究で着手するに至った。

2. 研究の目的

新たな電子・光機能材料の創製を目的として、「導線」であるポリエンの電子系をスペーサー、レドックス活性な遷移金属のd電子系をアンカーとする新たな有機共役-遷移金属複合系の構築を行った。複合系の基本的な化学的性質を明らかにし、機能材料開発へ展開するための評価も行った。

3. 研究の方法

本研究の中心となるポリエン誘導体をまず合成した。具体的には、両末端に金属を固定するユニット(ピピリジン(bpy)、フェナントロリンなどのキレート配位子)を有するポリエン類、Ar-(CH=CH)_n-Ar (n = 1 - 6)をWittig反応などの有機化学の基礎反応を用いて合成した。また、これらポリエン類とレドックス活性な遷移金属、例えばルテニウム、鉄などの錯体と反応させることにより、一群の複合体を構築した。

また、合成した各複合体について、溶液および固体(粉末および薄膜)状態におけるUV-vis・発光スペクトルなどの光学的特性、電気化学的応答などを明らかにした。

4. 研究成果

両末端にbpyユニットを有するポリエン(Ar-(CH=CH)_n-Ar)のうち、テトラエン(n = 4)(24年度)、トリエン(n = 3)(25年度)、モノエン(n = 1)(26年度)を合成することができた。ジエン(n = 2)の合成については再現性のよい結果が得られなかった。合成した

ポリエンの構造をNMR測定によって決定した。ポリエンの水素のカップリングコンスタントの値から、ポリエン部位はall-transであることがわかった。特に、トリエンの場合、良好な単結晶が得られたため、X線結晶構造解析を行ったところ、ポリエン分子はほぼ平面であり、結晶中ではπ-スタッキングしていることが明らかとなった。

次に、ジエンを除くこれらのポリエンとRu(II)(bpy)₂Cl₂錯体の反応により、複合系ルテニウム錯体を得た。錯体の構造は主にNMR測定によって決定した。また、ルテニウム錯体のUV-visスペクトルを測定したところ、ポリエンのπ-π*遷移に基づく吸収に加え、600 nm付近にもショルダーが観測されたことから、確かにルテニウムがポリエンに結合していることも確認できた。

ポリエン錯体のアセトニトリル溶液の電気化学測定を行い、錯体中のルテニウム中心のレドックス挙動を調べた。いずれのポリエン錯体もRu(II) (III)に由来する酸化還元波は観測された。ところが、ポリエンの長さが短いモノエンでも一対の波形としか観測されず、混合原子価状態に特有な波形の分離現象はほとんど観測されなかったことから、ポリエン主鎖を介する金属間電子的相互作用は極めて小さいことがわかった。現在のところ、末端のbpyユニットがRuへ強く配位し、局所的に電子がとどまっていると考えている。

上記の研究と並行して、共役スペーサーとして新たに環状オレフィンであるパーフルオロシクロペンテン(PFCP)を主鎖骨格とするフェロセン多核錯体を合成した。PFCPユニットはC-F結合を6つ有するため、二重結合部位の電子密度は通常のオレフィンよりもかなり低いことが予想される。

まず、2核および3核錯体のX線結晶構造解析を行ったところ、PFCPユニットのオレフィン部位とフェロセンのシクロペンタジエニル環との間にねじれが見られ、分子全体の

共役系が部分的に切断されているように思われた。しかしながら、これらの電気化学測定をおこなったところ、Fe(II) (III)に由来する酸化還元波が段階的に観測されたことから、二つの鉄間の電子的相互作用が分子全体の共役系を通して生じていることがわかった。3核錯体は3つのフェロセンユニットが結合しているが、末端間同士のFeの相互作用は中央-末端間のそれに比べ低く、金属間の距離が長くなればなるほど相互作用も小さくなることも明らかにした。酸化電位は2核、3核錯体共に通常含フッ素オレフィン鉄錯体と比較してほぼ同程度を示しており、電子陰性度の高いフッ素の影響を受けていることもわかった。

2核、3核錯体との比較のために、フェロセンの上下のシクロペンタジエニル環にPFCPユニットを結合させた単核錯体を合成した。この結晶のX線結晶構造解析を行った

ところ、かさ高いはずの二つの PFCP ユニット間の空間的距離が相当短かったことから、フッ素 - フッ素間相互作用が存在することも見出した。本研究には直接関係はない結果であるが、これら新たな知見をもとに、含フッ素有機分子のフッ素 - フッ素間相互作用を利用した高分子機能材料の探索をテーマとした研究を 2015 年度からスタートさせた (フルオロフィリック効果を秩序構造形成の駆動力とする含フッ素 n 型導電性高分子の合成、基盤研究 (C) 15K05513)。

本研究を通して、新しい有機 共役 遷移金属複合系の構築方法を提案することができた。その一方、金属間の電子的相互作用を高めるためには特にスペーサー部位とアンカー部位の共役系を持続させることが重要な鍵であることも課題として残った。今後も引き続き有機 共役 遷移金属複合系の構築に関する研究を行っていく予定である。

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 3 件)

Preparation and chemical properties of poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)s with crown ethereal subunits.

Reactive & Functional Polymers, **2014**, 82, 9-16.

Fukumoto, H.; Kase, Y.; Koizumi, T.; Yamamoto, T. (査読有)

Preparation and chemical properties of π -conjugated polymers containing indigo unit in the polymer main chain.

Materials, **2014**, 7, 2030-2043.

Fukumoto, H.; Nakajima, K.; Kojima, T.; Yamamoto, T. (査読有)

Effects of solvent and temperature on regioregularity of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) prepared by chemical oxidative polymerization.

Polym. J. **2013**, 45, 462-465.

Fukumoto H.; Omori, Y.; Yamamoto, T. (査読有)

[学会発表](計 8 件)

キレート部位を主鎖骨格に含む 共役高分子の合成と金属イオンとの反応性
横山智子、福元博基、久保田俊夫
第 29 回茨城地区「若手の会」交流会(高分子学会) 2014 年 10 月 30 - 31 日、つくばセミナーハウス(茨城県守谷市)

ビピリジン骨格を有する 共役ポリエンを架橋配位子とするルテニウム二核錯体の合成
竹内愛絵里、福元博基、久保田俊夫

第 4 回 CSJ フェスタ 2014、2014 年 10 月 14 - 15 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

ビピリミジン - ジオクチルフルオレン交互共重合体の合成と金属種との反応性

横山智子、福元博基、久保田俊夫

第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 - 26 日、長崎大学(長崎県長崎市)

パーフルオロシクロペンテン骨格をスペーサーとするフェロセン多核錯体の合成と構造

福元博基、細谷孝明、久保田俊夫

日本化学会第 94 春季年会(2014)、2014 年 3 月 27 - 30 日、名古屋大学(愛知県名古屋市)

ビピリジン骨格を有する 共役ポリエンを架橋配位子とするルテニウム二核錯体の合成

竹内愛絵里、福元博基、久保田俊夫

第 24 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2013 年 11 月 15 日、ワークプラザ勝田(茨城県ひたちなか市)

ビピリミジン ジオクチルフルオレン交互共重合体の合成と金属イオンとの反応性

横山智子、福元博基、久保田俊夫

第 24 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2013 年 11 月 15 日、ワークプラザ勝田(茨城県ひたちなか市)

パーフルオロシクロペンテン骨格をスペーサーとするフェロセン多核錯体の合成と構造

福元博基、細谷孝明、久保田俊夫

第 24 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2013 年 11 月 15 日、ワークプラザ勝田(茨城県ひたちなか市)

パーフルオロシクロペンテン骨格をスペーサーとするフェロセン多核錯体の合成と構造

福元博基、細谷孝明、久保田俊夫

第 36 回フッ素化学討論会、2013 年 10 月 3 - 4 日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福元 博基 (FUKUMOTO HIROKI)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：70313369

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者
なし