

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790016

研究課題名(和文) 分子内の電荷配置を“情報”として伝播する複核フェロセン超分子デバイスの開発

研究課題名(英文) Construction of supramolecular multi-ferrocenyl assemblies toward molecular devices using intramolecular charge distributions as information

研究代表者

田原 圭志朗 (Tahara, Keishiro)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：50622297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子内電荷移動特性を分子素子へ応用するため、複核フェロセン錯体をビルディングブロックとする組織体の開発と機能評価を行った。新たに合成した1',1''-ビフェロセンジボロン酸を化学酸化することで、結晶中で水素結合によるビフェロセニウム種の1次元鎖を構築し、その原子価状態を明らかにした。また、共有結合組織体として、ビフェロセンダイマーを新たに合成し、溶液中においてビフェロセン間で静電反発が有効に働くことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Covalent and non-covalent assemblies were constructed from multi-ferrocenyl complexes as building blocks to obtain insight into utilization of intramolecular charge transfer properties for molecular devices. 1',1''-Biferrocenediboronic acid was newly synthesized and chemically oxidized to afford a 1D hydrogen-bonded chain of valence-trapped biferrocenium species in the solid state. A Biferrocene dimer was also prepared as a covalent assembly, exhibiting inter-biferrocenyl interactions derived from electrostatic repulsions in its solution.

研究分野：錯体化学

キーワード：フェロセン 超分子 分子内電荷移動

### 1. 研究開始当初の背景

分子エレクトロニクス観点から、スイッチングやメモリーとして機能する分子デバイスの研究が盛んに行われている。このような分子性材料の候補として、分子内電荷移動 (ICT) によって電荷分布が変化する原子価互変異性錯体などの利用が検討されている。熱、光、圧力などの外部刺激により、ICT に付随して色・磁性などの性質が変化するが、分子間での協同効果を有効に働かせた例などが報告されている。このような先駆的な研究とは異なるアプローチとして、分子間の相互作用によって互いの電荷分布が自在に変動させることができれば、分子の電荷配置を情報として伝播させることが可能となり、新たな仕組みのデバイスの開発に繋がると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、2つの電子状態を相互変換できる原子価互変異性錯体や混合原子価錯体に対して、外部電荷を導入するための化学的手法を開拓することを目的とした。さらに、電子状態をスイッチングするため、外部電荷の摂動効果を明らかにすることを旨とした。

### 3. 研究の方法

レドックス活性で、芳香族化合物として化学修飾が容易なコンポジットとしてフェロセンを選択した。クロスカップリング反応などによって、別のレドックス活性なコンポジットを共有結合により連結し、ICT 可能なビルディングブロックとした。これに組織化部位や外部電荷への応答部位を化学修飾により導入した。電気化学測定、UV-vis-NIR スペクトルなどの各種分光学測定、DFT 計算、X線結晶構造解析により、組織体の構造や ICT 特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) ビフェロセン誘導体の水素結合による組織化と物性評価

鉄2価、3価を含む混合原子価錯体としてビフェロセニウムに着目し、ビフェロセンの両端にボロン酸基を付与した新規ビルディングブロック1を開発した(図1)。1を様々な溶媒共存下で再結晶し、得られた単結晶についてX線結晶構造解析を行った。B(OH)<sub>2</sub>基が分子間で2点の水素結合を含む8員環を形成することで1次元鎖が形成した。また、側方からの水素結合によって、溶媒が1次元鎖をキャップしていた。水素結合アクセプター性の溶媒分子を適切に選択することで、鎖間距離の調節や鎖を束ねることによる2次元シートへの変換などが可能となる。

1を化学酸化し、再結晶を行ったところ、1次元鎖と対面型二量体が形成した。前者のネットワーク構造では正電荷は2つのフェロセンにまたがって非局在化し、後者の有限構造では正電荷は1つのフェロセン部位に局在化

した。混合原子価状態にある柔軟性の高いビルディングブロックを用いて、配列様式の異なる組織体を作り分け、それらの間で原子価の捕捉状態が異なることを明らかにした。

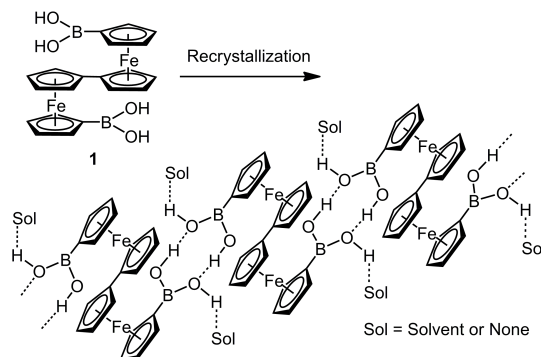


図1. ジボロン酸の水素結合による組織化

#### (2) ビフェロセン誘導体の共有結合による組織化と物性評価

1とペンタエリトリトールをアセトン中で加熱し、析出した固体からクロロホルムに可溶性成分を抽出し、エーテルから再結晶することで、エステル縮合した環状二量体2を得た(図2上)。2について、ジクロロメタン中で電気化学測定を行ったところ、支持電解質のテトラブチルアンモニウム塩の対アニオンがPF<sub>6</sub><sup>-</sup> < B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> < BArF<sub>4</sub><sup>-</sup>と高くなるほどフェロセン部位の酸化電位の分裂が増大した。この電解質依存性からビフェロセニウム間に静電反発が働くことを見出した(図2下)。また、2電子酸化体2<sup>2+</sup>の近赤外領域の吸収は、2つの原子価間電荷移動(IVCT)遷移の重ね合わせであると解釈でき、ビフェロセニウム間では電子移動しないことを確認した。ディスクリートな錯体において、ビルディングブロック内の電子的相互作用とビルディングブロック間の静電相互作用を組み込むことに成功した。

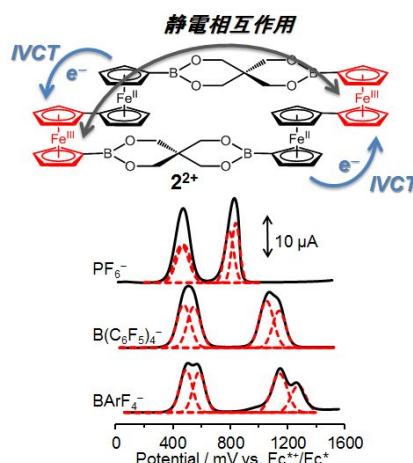


図2. (上) 環状二量体2の2電子酸化体における相互作用 (下) 2の微分パルスボルタモグラム

#### (3) フェロセン部位を有する新たなカテコレート配位子の開発

原子価互変異性錯体の一つにジオキソレ

ンを配位子とする遷移金属錯体が挙げられる。この錯体は、遷移金属イオン-カテコレート部位間での ICT によって、2つの安定な電子状態をとることができる。これに加え、さらに安定な電子状態をとることができれば、多重安定錯体としての応用が期待できる。そこで、フェロセンとカテコールを共有結合で連結した新たな配位子を開発し、配位子の特性を調査した。

配位子自身の特性に注目するため、レドックスの関与が小さい遷移金属イオンとして  $Pt^{2+}$  を選択し、新規白金ジイミン錯体 **3** を合成した(図3)。**3** は2つのコンポーネント(白金ジイミン錯体とフェロセン)を共有結合で結合したコンジュゲートとも見なせるが、2つのコンポーネントは酸化電位が非常に近い。実際に**3**の電気化学測定を行ったところ、酸化電位は大きく分裂し、白金ジイミン錯体部位とフェロセン部位が電子的に相互作用していることを確認した。1電子酸化体  $3^+$  はジクロロメタン中で近赤外領域にブロードな吸収帯を示した(図3)。参照実験および DFT 計算により、 $3^+$  において正電荷はフェロセン部位に大きく局在しており、近赤外領域の吸収はフェロセニウム部位からカテコレート部位への ICT 遷移に帰属された。この ICT 遷移吸収を解析したところ、関連するフェロセン誘導体と比較して、両部位の間での電子カップリングが大きく、再配向エネルギーが小さいことが明らかになった。今後、酸化数が変化し易い遷移金属イオンを用いることで、多重安定性を有する錯体合成へ応用できると考えられる。

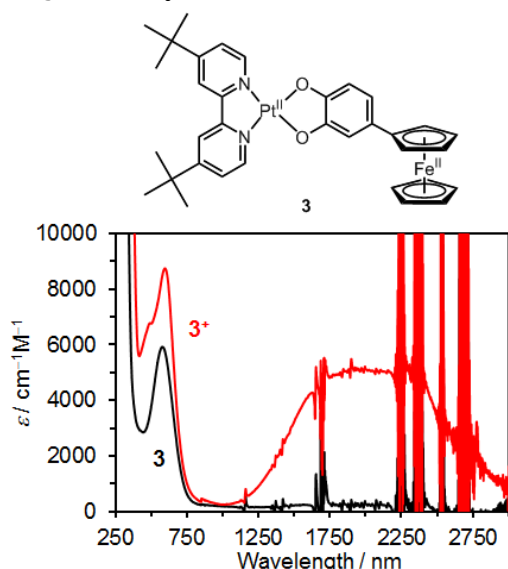


図3. (上)白金ジイミン錯体**3**の構造 (下)**3**の化学酸化前後のUV-vis-NIRスペクトル

以上のように、IVCT や ICT により2つの電子状態を行き来できるフェロセン誘導体に対して、外部電荷の導入手法(超分子化学や配位化学を利用した手法)を開拓し、フェロセン誘導体の電子カップリングや静電反発に及ぼす摂動効果を明らかにした。

## 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6件、すべて査読有り)

1. K. Tahara, T. Akita, S. Yabumoto, N. Terashita, S. Katao, J. Kikuchi and K. Tokunaga, Construction of hydrogen-bonded networks of 1',1'''-diboronic acids of biferrocene and biferrocenium cation, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, **805**, 139-147.
2. K. Tahara, S. Akehi, T. Akita, S. Katao, J. Kikuchi\* and K. Tokunaga, Tuning of intramolecular charge transfer properties and charge distributions in ferrocene-appended catechol derivatives by chemical substitution, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 14635-14645.
3. K. Tahara, N. Terashita, T. Akita, S. Katao, J. Kikuchi and K. Tokunaga, Electrochemistry, charge transfer properties, and theoretical investigation of a macrocyclic boronate dimer of 1',1'''-biferrocenediboronic acid and related ferrocenyl boronate complexes, *Organometallics*, 2015, **34**, 299-308.
4. K. Tahara, T. Nakakita, S. Katao and J. Kikuchi, Organic mixed valency in quadruple hydrogen-bonded triarylamine dimers bearing ureido pyrimidinedione moieties, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 15071-15074.
5. K. Tahara, T. Akita, S. Katao, K. Tokunaga and J. Kikuchi, Construction of covalent- and hydrogen-bonded assemblies from 1',1'''-biferrocenediboronic acid as a new organobimetallic building block, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 9579-9585.
6. K. Tahara, T. Akita, S. Katao and J. Kikuchi, Construction of di- and tetra-ferrocenyl spiroborate complexes from catechol building blocks and their redox behaviors, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 1368-1379.

〔学会発表〕(計12件)

1. 田原圭志朗, 藪本しおり, 寺下なづ菜, 菊池純一, ホウ素の化学を利用したピフェロニウム誘導体の原子価間電荷移動特性の改変, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月25日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).
2. 田原圭志朗, 秋田哲宏, 寺下なづ菜, 藪本しおり, 菊池純一, ピフェロセウムをビルディングブロックとする組織体の開発と電荷移動特性の評価, 第48回酸化反応討論会, 2015年10月23日, 同志社大学寒梅館(京都市).
3. 田原圭志朗, 明比省吾, 藪本しおり, 菊

- 池 純 一, Tuning intramolecular charge transfer properties and charge distributions between a ferrocenyl center and a non-innocent framework by chemical substitution, 第 65 回錯体化学討論会, 2015 年 9 月 21 日, 奈良女子大学 (奈良市).
4. 田原圭志朗, 中北哲文, 大喜多拓己, 菊池純一, トリアリールアミン部位を有するウレア誘導体の合成と混合原子価状態の評価, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市).
  5. 大喜多拓己, 田原圭志朗, 菊池純一, レドックス活性部位を導入した新規ピリジルウレア誘導体の合成と物性評価, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市).
  6. 藪本しおみ, 田原圭志朗, 秋田哲宏, 菊池純一, 1,1''-ピフェロセンジボロン酸を用いた 1 次元水素結合鎖の配列制御, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市).
  7. 田原圭志朗, 秋田哲宏, 寺下なづ菜, 菊池純一, ピフェロセンジボロン酸を用いた 4 核ボロネート錯体の合成と電気化学特性, 第 64 回錯体化学討論会, 2014 年 9 月 18 日, 中央大学後楽園キャンパス (東京都文京区).
  8. 田原圭志朗, 秋田哲宏, 菊池純一, ボロン酸の化学を利用した二核フェロセン錯体の組織体の合成と物性評価, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学・東山キャンパス (名古屋市).
  9. 中北哲文, 田原圭志朗, 菊池純一, ウレイドピリミジンジオンを四重水素結合部位として有するトリアリールアミン誘導体の合成と物性評価, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋市).
  10. 秋田哲宏, 田原圭志朗, 菊池純一, 1,1''-ピフェロセンジボロン酸を用いたレドックス活性オリゴマーの合成と物性評価, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学・東山キャンパス (名古屋市).
  11. 秋田哲宏, 田原圭志朗, 菊池純一, 1,1''''-ピフェロセンジボロン酸をビルディングブロックとする組織体の構築, 第 7 回有機電子系シンポジウム, 2013 年 12 月 13 日, 高崎ビューホテル (群馬県高崎市).
  12. K. Tahara, T. Akita and J. Kikuchi, Synthesis and characterization of 4,5-diferrocenylveratrole and construction of Tetraferrocenyl Spiroborate Assembly, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), Nov. 5, 2013,

International convention center (Jeju, Korea).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田原 圭志朗 (KEISHIRO TAHARA)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：50622297