

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750115

研究課題名（和文） 電子・光機能性を有する有機共役-遷移金属複合系の構築

研究課題名（英文） Organic-metal Conjugation System: Preparation, Structure and Chemical and Physical Properties.

研究代表者

福元 博基 (FUKUMOTO HIROKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：70313369

研究成果の概要（和文）：ポリエン（Ar-(CH=CH)_n-Ar）誘導体を主体とする直線状π共役化合物をスペーサーとし、その両末端またはスペーサー上にキレート部位を有した有機π共役系を合成した。これら有機π共役系に遷移金属錯体と反応させ、新たな有機共役-遷移金属複合系を構築した。例えば、テトラエン（n=4）の両末端にアリアル基（Ar）としてレドックス活性なフェロセン（Fc）を導入したポリエンはシクロペンタジエニル基を有するルテニウム錯体と反応することにより、テトラエン上にルテニウムが二つ結合したルテニウム-鉄4核錯体を選択的に与えることを見出した。また、NMR測定によりテトラエン骨格は二つのルテニウムに配位することにより、s-シス体に構造変化することもわかった。

また、9,9-ジアルキルフルオレンまたはジアルコキシフェニレンとキレート部位であるシッフ塩基を主鎖骨格に含むπ共役高分子は様々な遷移金属との反応により錯形成することを見出した。例えば、ニッケル(II)との反応によって得られた有機π共役-遷移金属複合系はエレクトロクロミズムが観測された。

研究成果の概要（英文）：We have prepared newly π conjugated polyenes, Ar-(CH=CH)_n-Ar, or linear polymers containing chelating units at both ends of the polyene or in the polymer backbone. The π-conjugated organic compounds reacted with various transition metal complexes to give organic-inorganic hybrid conjugation system. For example, Ferrocenyl (Fc) complex of tetraene (n = 4), Fc-(CH=CH)₄-Fc, made complexation with a ruthenium compound bearing a cyclopentadienyl (cp) ligand to afford ruthenium-iron tetranuclear complex, in which two Ru-Cp fragments coordinated to the tetraene backbone in s-cis coordination mode. π-Conjugated poly(aryleneethynylene)s consisting of chelating N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine (salophen) units and the nickel complex units were prepared in high yields by the palladium-catalyzed polycondensation of the corresponding monomers. Both the Ni-free and Ni-containing polymers were electrochemically active, and showed electrochromic properties revealed by their spectro-electrochemical data.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成、ナノ材料、 π 共役化合物、金属錯体

1. 研究開始当初の背景

C=C 結合と C-C 結合が交互に連なったシンプルな構造を持つポリエンは、その骨格上を π 電子が比較的自由に動くことができる“導線”であることから、有機 π 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。ドーピングされることで発生したキャリアが動くことにより導電性が発現する。また、レチナルなどの生体分子では光誘起によるポリエン部位のシストランス異性化が神経細胞の励起を引き起こすことも分かっている。このように外部刺激からの応答として特異な電子・光特性を示すポリエンに電子・光機能材料としてのさらなる様々な機能特性を見出すことが期待できる。

ポリアセチレン自身は有機溶媒に不溶かつ大気中で長期間安定に存在することは困難であるため、現実的にはポリエン鎖長をある程度まで短くし、ポリエンの両末端を化学的に安定な芳香環でキャップすることが望ましい。実際にポリエンの一端をドナー、他端をアクセプターでキャップしたいいわゆる“push-pull”ポリエンの例がある。外部から電圧を印加することでポリエン分子の分極がさらに強くなり、その結果、ポリアセチレンと同様にキャリアがポリエン上を移動することができる。このキャリア移動の速度はドナー、アクセプターに相当するユニットの電子的性質に依存すると考えられることから、ポリエンの両末端の分子設計は材料開発を行なう上で重要な要素であるといえる。

次なる展開として、レドックス活性である金属フラグメントの導入が考えられる。特に複数の酸化数を取りうる遷移金属の場合、2金属間にポリエンの π 電子系が介在しているため、新たに構築した有機 π 共役-遷移金属複合系（以下、複合系と略す）のレドックス挙動も複合化前の金属のレドックスに比べて異なることが予想される。ゆえに、電場、光などの外部刺激に対する複合系の応答、例えば、導電性や発光特性などの物理的性質を金属の種類・個数、共役系の長さなどを変えることにより制御することができる。

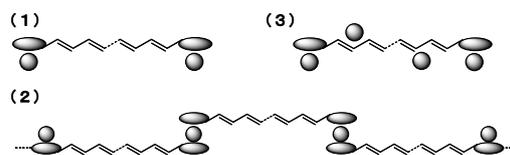
このような複合系ではスペーサーとしてポリエンが用いられることが多く、国内では穂田（東工大）、鬼塚（阪大）らが、国外では Gladysz（ドイツ）、Lapinte（フランス）が中心となって研究を行なっている。オリゴフェニレン、オリゴチオフェンなどの芳香族化合物についてもいくつか報告されている。

しかしながら、ポリエンに関しては Sponsler（アメリカ）の鉄錯体 (*Organometallics* **2003**, *22*, 3485 など) 以外には系統的に研究されている例がほとんどないのが現状である。

2. 研究の目的

C=C 結合と C-C 結合が交互に連なったシンプルな構造を持つポリエンは、その骨格上を π 電子が比較的自由に動くことができることが基礎的研究から知られている。このポリエンの“電気導線”としての性質と遷移金属の酸化還元特性を融合させることによって得られる物質群に特異な電子・光特性を見出すことが期待できる。

本研究は新たな電子・光機能材料の創製を目的として、ポリエンの π 電子系をスペーサー（架橋配位子）、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 π 共役-遷移金属複合系の構築を行なう。これら新たな物質群の基本的な分光学的・電気化学的性質を明らかにし、電子・光機能材料開発へ展開するための機能評価を検討する。



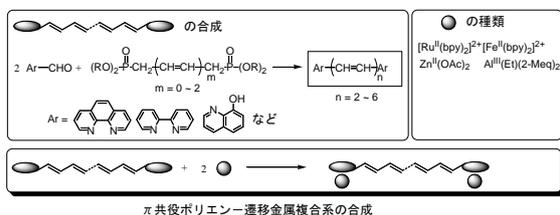
本研究で構築する有機 π 共役-遷移金属複合系

3. 研究の方法

分子導線となるポリエン誘導体の合成を行う。これまでの経験上、ポリエン、 $\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ar}$ の長さは、 $n = 2 - 6$ の間に限定する。両末端に導入する金属を固定するユニットとして、ピピリジン (bpy)、フェナントロリン、キノリノールなどのキレート配位子を選び、これらのアルデヒド誘導体を合成する。ポリエンの長さが長くなるにつれて有機溶媒に対する溶解性が低下するので、適宜アルキル鎖などの脂溶性置換基も導入する。次いで Wittig 反応を用いて目的とするポリエン誘導体を得る。

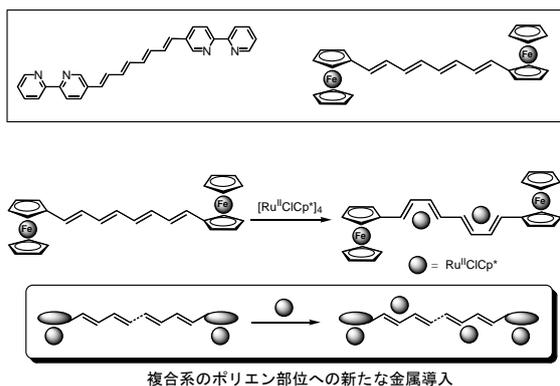
導入する金属として、例えばキレート部位がピピリジン・フェナントロリンの場合、レドックス挙動が明確である $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})]^{2+}$ など、キノリノールなどの N^{O} 配位子では主に発光特性を調べることを目的として Al, Zn などの典型元素を含めた Pt, Eu などの遷移金属について検討する。得られた複合系について、まず溶液状態で UV-vis スペクトル、発光スペクトルを測定し、

金属の導入によりポリエンの π - π *遷移および発光にどのような影響を与えるかなどの基本的な情報を得る。また、サイクリックボルタメトリー (CV) による電気化学的応答とエレクトロクロミズム (EL) の測定を行い、レドックス挙動ならびに色調の変化を明らかにする。



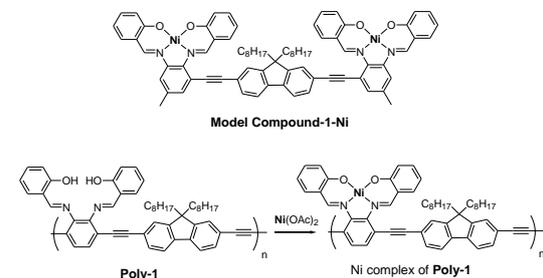
4. 研究成果

21年度はまず分子導線となるポリエン (Ar-(CH=CH)_n-Ar) 誘導体を合成した。具体的には合成しやすいテトラエン (n = 4) の両末端にアリアル基 (Ar) として金属配位子として知られる 2,2-ビピリジルならびにレドックス活性なフェロセン (Fc) を導入したポリエンについて検討した。両者ともテトラエンの両末端にアリアル基を導入することで、大気中でも分解せずに安定に存在していることがわかった。後者は例えばシクロペンタジエニル基を有するルテニウム錯体と反応することにより、テトラエン上にルテニウムが二つ結合したルテニウム-鉄4核錯体を選択的に与えることも見出した。また、NMR測定によりテトラエン骨格は二つのルテニウムに配位することにより、s-シス体に構造変化することもわかった。



22年度は、9,9-ジアルキルフルオレンまたはジアルコキシフェニレンとキレート部位であるシッフ塩基を主鎖骨格に含む π 共役高分子の合成と、それらの様々な遷移金属との錯形成反応を試みた。例えば、ニッケル (II) との反応によって得られた有機 π 共役-遷移金属複合系の電気化学的測定を行ったところ、酸化 (ca. 1.0 V vs. Ag⁺/Ag) 側に

掃引した時に 430 nm に現れていたピーク強度が減少し、新たに 600-700 nm の吸収ピーク強度が増加し、エレクトロクロミズムが観測された。また、低分子モデル錯体を合成し、対応する高分子錯体との諸特性との比較検討も行った。



シッフ塩基を主鎖骨格に含む π 共役高分子の遷移金属との錯形成反応

本研究ではいくつかの有機 π 共役-遷移金属複合系の構築を行うことができたが、電子・光特性などの機能特性の探索についてはまだ不十分であり、今後も本課題を継続する予定である。

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1件)

Fukumoto, H.; Yamane, K.; Kase, Y.; Yamamoto, T. " π -Conjugated Poly(aryleneethynylene)s Consisting of Salophen and Ni-Salophen Units in the π -Conjugated Main Chain: Preparation and Chemical Properties" *Macromolecules* 2010, 43, 10366-10375. 査読あり

[学会発表] (計4件)

1. 福元 博基、藤原 佳紀、山本 隆一
"チオフェン-ピリジンまたはピリミジンの交互共重合体の合成とその特性評価"
第59回高分子討論会、2010年9月15日-17日、北海道大学

2. Fukumoto, H.; Yamamoto, T.
"Preparation and Chemical Properties of Regioregular π -Conjugated Polymers Containing Pyrimidine Units"
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), July 5-9, 2010, Kyoto, Japan

3. 福元 博基、山本 隆一
"チオフェン-ピリミジンの交互共重合体の合成とその性質"
日本化学会第90春季年会2010年3月26日-29日、近畿大学

4. 福元 博基、高月 さやか、Lee Bang-Lin、山本 隆一
"長さの異なるアルキル鎖を有するポリピリ

ミドピリミジンの合成とその固体構造”
第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 16 日—18
日、熊本大学

〔図書〕(計 1 件)

福元博基、「 π 共役高分子」、有機半導体デバ
イス—基礎から最先端材料・デバイスまで
—(分担)、オーム社、2010、p98-102

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福元博基 (FUKUMOTO HIROKI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：7 0 3 1 3 3 6 9

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし