

様 式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成25年度）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名 若手研究(B) 4. 補助事業期間 平成25年度～平成27年度

5. 課題番号

2	5	7	9	0	0	1	6
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 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

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
5 0 6 2 2 2 9 7	タハラ ケイシロウ 田原 圭志朗	物質創成科学研究科	助教

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

平成25年度は、分子素子を構成する基本ユニットに適した混合原子価化合物の探索とその組織化法の検討を行った。レドックス中心部位には金属錯体のフェロセンを、組織化部位には金属配能を有するカテコールを組み合わせた2核錯体を分子設計し、合成を行った。まず、新規化合物4,5-ジフェロセニルペラトロールを根岸カップリングにより合成し、NMRやX線結晶構造解析により同定した。電気化学測定において、2つのフェロセンの酸化電位の大きな分裂が観測され、2つのフェロセンは、架橋部位のペラトロールを介して電子的相互作用していることを明らかにした。また、1電子酸化体は混合原子価錯体に特徴的な原子価間移動吸収を近赤外領域に示した。実際にDFT計算により、2つのフェロセンとペラトロールのHOMOが効果的に混成していることを確認した。次に、三臭化ホウ素による脱保護反応により、4,5-ジフェロセニルカテコールの合成を行った。本化合物は空気に対して不安定であったため単離することは出来なかったが、カテコールとホウ酸との縮合によってポレートが形成することを利用して、フェロセン4核スピロポレート錯体を合成することができた。すなわち、カテコールの配位化学を利用して、フェロセン二核錯体をユニットとして組織化することに成功した。電気化学測定および酸化体の近赤外吸収測定より、この4核ポレート錯体はフェロセン二核ユニット内の電子的相互作用に加え、二核ユニット間の電子的相互作用を発現することを明らかにした。

10. キーワード

(1) カテコール

(2) フェロセン

(3) ボレート

(4) 混合原子価

(5)

(6)

(7)

(8)

11. 現在までの達成度

(区分)(3) やや遅れている。

(理由)

今年度使用した化合物の取り扱いの困難さから、予想以上に時間を割く必要があったため、当初計画より研究が遅れる部分があった。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

今後は、取り扱いが容易な有機レドックス分子を基幹物質にする予定であり、研究を効率的に進めていく。また、新たな大学院生1名と協力し、研究を推進していく。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

予想以上に使用している化合物の取り扱いが困難であったため、研究の進行が一部遅れているため。

(使用計画)

当初の翌年度請求分に加え、適切な化合物の新たな合成・探索のため、試薬・消耗品等の購入に充てる。さらに、得られた化合物の機能評価のための物品購入に充て、研究を遂行する。

13.研究発表(平成25年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(1)件 うち査読付論文 計(1)件

著者名		論文標題			
Keishiro Tahara, Tetsuhiro Akita, Shohei Katao and Jun-ichi Kikuchi		Construction of di- and tetra-ferrocenyl spiroborate complexes from catechol building blocks and their redox behaviors			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Dalton Transaction	有	43	2014	1368-1379	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C3DT52503A					

(学会発表) 計(5)件 うち招待講演 計(0)件

発表者名		発表標題	
Keishiro Tahara, Tetsuhiro Akita, Jun-ichi Kikuchi		Synthesis and Characterization of 4,5-Diferrocenylveratrole and Construction of Tetraferrocenyl Spiroborate Assembly	
学会等名	発表年月日	発表場所	
4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4)	2013年11月04日~2013年11月07日	International Convention Center, jeju, Korea	

発表者名		発表標題	
秋田哲宏・田原圭志朗・菊池純一		1,1'-ビ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	
学会等名	発表年月日	発表場所	
第7回有機電子系シンポジウム	2013年12月12日~2013年12月14日	高崎ビューホテル、群馬県高崎市	

発表者名		発表標題	
秋田哲宏・田原圭志朗・菊池純一		1,1'-ビ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	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会第94春季年会	2014年03月27日~2014年03月30日	名古屋大学東山キャンパス、愛知県名古屋市	

発表者名	発表標題	
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アルアミン誘導体の合成と物性評価	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第94春季年会	2014年03月27日～2014年03月30日	名古屋大学東山キャンパス、愛知県名古屋市

発表者名	発表標題	
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	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第94春季年会	2014年03月27日～2014年03月30日	名古屋大学東山キャンパス、愛知県名古屋市

(図書) 計(0)件

著者名	出版社		
書名		発行年	総ページ数

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

--