

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26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26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として、ピフェロセニウム誘導体を中心に、組織化法の検討と組織体の構造・物性評価を行った。組織化部位として水素結合能を有するB(OH)₂基を導入したピフェロセンジボロン酸を新規に合成し、これをビルディングブロックとした。様々な条件で再結晶し、得られた単結晶についてX線結晶構造解析を行った。溶媒フリーの結晶では、分子間で2つのボロン酸が2点の水素結合を含む8員環を形成することで1次元鎖を形成した。ピリジン含有結晶では、1次元鎖の両側の水素原子とピリジンの間で水素結合が確認された。ピリジンは1次元鎖をキャップし、鎖同士を分断するセパレーター分子と見做すことができる。THF含有結晶では、1次元鎖をTHF分子がキャップする構造の他に、4つのB(OH)₂基によって形成される平面構造、およびこれが階段状に連なったネットワーク構造が見られた。1次元鎖構造をベースとして、再結晶に用いる溶媒が鎖間相互作用や距離を制御するための重要な因子となることが示唆された。さらに、ピフェロセンジボロン酸とペンタエリスリトールを縮合させることで、環状4核錯体を得た。化学酸化によって得られた2電子酸化体のUV-vis-NIR測定を行ったところ、ピフェロセニウム種由来の原子価間電荷移動遷移吸収が見られた。詳しい解析から、2つのピフェロセニウム間で電子的な相互作用はほとんどないと結論付けられた。一方、電気化学測定およびDFT計算によって、2つのピフェロセニウム間で静電的な相互作用が働くことが示唆された。ビルディングブロック内の強い相互作用とビルディングブロック間の弱い相互作用を相乗させるための、基礎的な知見を得ることが出来た。

10. キーワード

(1) ビフェロセン

(2) 水素結合

(3) 組織体

(4) 原子価間電荷移動

(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結晶化や単離の困難さから、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やウレア架橋体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2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結晶化や単離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26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(3)件 うち査読付論文 計(3)件

著者名		論文標題			
Keishiro Tahara, Nazuna Terashita, Tetsuhiro Akita, Shohei Katao, Jun-ichi Kikuchi and Ken Tokunaga		1.Electrochemistry, charge transfer properties, and theoretical investigation of a macrocyclic boronate dimer of 1',1''-biferrocenediboronic acid and related ferrocenyl boronate complexes			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Organometallics	有	34	2 0 1 5	299-308	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1021/om501129a					

著者名		論文標題			
Keishiro Tahara, Tetsufumi Nakakita, Shohei Katao and Jun-ichi Kikuchi		2.Organic Mixed Valency in Quadruple Hydrogen-bonded Triarylamine Dimers Bearing Ureido Pyrimidinedione Moieties			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chemical Communications	有	50	2 0 1 4	15071-15074	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4CC06779G					

著者名		論文標題			
Keishiro Tahara, Tetsuhiro Akita, Shohei Katao, Ken Tokunaga and Junichi Kikuchi		4.Construction of covalent- and hydrogen-bonded assemblies from 1',1''-biferrocenediboronic acid as a new organobimetallic building block			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Dalton Transactions	有	43	2 0 1 4	9579-9585	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C4DT00988F					

(学会発表) 計(4)件 うち招待講演 計(0)件

発表者名		発表標題	
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核ボロネード錯体の合成と電気化学特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
第64回錯体化学討論会		2014年09月18日～2014年09月20日	中央大学 後樂園キャンパス(東京都文京区)

発表者名		発表標題	
田原圭志朗・中北哲文・大喜多拓己・菊池純一		トリアリア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	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第95春季年会(2015)		2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県船橋市)

発表者名		発表標題	
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	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第95春季年会(2015)		2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県船橋市)

発表者名		発表標題	
藪本しおり・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	
学会等名		発表年月日	発表場所
日本化学会第95春季年会(2015)		2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県船橋市)

〔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

--