

様式 F - 7 - 2

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実績報告書（研究実績報告書）

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27年度は、分子内電荷移動特性を分子デバイスへ応用するため、新たな原子価互変異性金属錯体の開発を行った。フェロセンとカタコロールを共有結合で連結することで、配位子自身が2つの電子状態をとれる新たな非イノセント配位子を合成した。この配位子を用いた白金ジイミン錯体を開発し、1電子酸化体の電荷分布およびフェロセン-白金カタコロール錯体間の電子的相互作用を分光測定およびDFT計算により明らかにした。フェロセンと白金カタコロール錯体は酸化電位が近いにも関わらず、正電荷はフェロセン部位に大きく分布していた。有機金属錯体のd軌道とカタコロール部位の軌道で、正電荷の収容能力に差があることを見出した。

また、前年度に開発したビルディングブロックの1',1'''-ピフェロセンジボロン酸を用いて、混合原子価状態での組織化法の検討および得られた組織体の構造評価を行った。1',1'''-ピフェロセンジボロン酸をヨウ素で化学酸化し、単結晶を作製した。この結晶中において、ピフェロセニウムはB(OH)₂基の水素結合によって1次元鎖を形成し、溶媒分子が側方からの水素結合でキャップしていた。+1の正電荷は2つのフェロセニル基に非局在化していた。一方、このビルディングブロックをエステル化し、ゆっくりと加水分解を行いながら、化学酸化を行い、単結晶を作製を行った。この結晶中において、2分子のピフェロセニウムが向かい合って水素結合を形成した二量体が得られ、+1の正電荷は片方のフェロセニル基に局在化していた。このように水素結合の組織化様式の異なる2つの単結晶を作り分け、原子価の捕捉状態が異なることを見出した。

10. キーワード

- (1) ピフェロセニウム (2) 水素結合 (3) 原子価互変異性 (4) _____
- (5) _____ (6) _____ (7) _____ (8) _____

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(1/4)

11. 研究発表

(雑誌論文) 計(2)件/うち査読付論文 計(2)件 (最終年度分)

/うち国際共著論文 計(0)件 (最終年度分) /うちオープンアクセス 計(0)件 (最終年度分)

著者名		論文標題				
Keishiro Tahara, Shogo Akehi, Tetsuhiro Akita, Shohei Katao, Jun-ichi Kikuchi, Ken Tokunaga		Tuning of intramolecular charge transfer properties and charge distributions in ferrocene-appended catechol derivatives by chemical substitution				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Dalton Transactions	有	44	2 0 1 5	14635-14645	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c5dt01998b						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
Keishiro Tahara, Tetsuhiro Akita, Shiomi Yabumoto, Nazuna Terashita, Shohei Katao, Jun-ichi Kikuchi, Ken Tokunaga		Construction of hydrogen-bonded networks of 1',1''-diboronic acids of biferrocene and biferrocenium cation				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Journal of Organometallic Chemistry	有	805	2 0 1 6	139-147	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.jorgchem.2016.01.022						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(学会発表) 計(3)件/うち招待講演 計(0)件 (最終年度分) /うち国際学会 計(0)件 (最終年度分)

発表者名		発表標題	
Keishiro Tahara, Shogo Akehi, Shiomi Yabumoto, Jun-ichi Kikuchi		Tuning intramolecular charge transfer properties and charge distributions between a ferrocenyl center and a non-innocent framework by chemical substitution	
学会等名	発表年月日	発表場所	
第65回錯体化学討論会	2015年09月21日 ~ 2015年09月23日	奈良女子大学 (奈良県奈良市)	

(課題番号: 25790016)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(2/4)

発表者名	発表標題	
田原圭志朗・秋田哲宏・寺下なづ菜・藪本しおみ・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	
学会等名	発表年月日	発表場所
第48回酸化反応討論会	2015年10月23日～ 2015年10月24日	同志社大学寒梅館(京都府京都市)

発表者名	発表標題	
田原圭志朗・藪本しおみ・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	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第96春季年会	2016年03月24日～ 2016年03月27日	同志社大学・京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

〔図書〕計(0)件(最終年度分)

著者名	出版社		
書名		発行年	総ページ数

12. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕計(0)件(最終年度分)

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 (最終年度分)

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	

13. 科研費を使用して開催した国際研究集会

(国際研究集会) 計(0)件 (最終年度分)

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

14. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究: -

15. 備考

--