

## 論文内容の要旨

### 論文題目 : Assembly of Transition Metal Complexes by Anthraquinone-Conjugated Terpyridine Ligands and Their Photochemical/Redox Behaviors

(アントラキノン共役テルピリジン配位子による遷移金属錯体の集積化と光化学的・レドックス挙動)

氏名 宇津野 充弥

【序】金属錯体は電氣的・光学的及び磁氣的に多様な物性と、金属と有機分子との配位結合に起因する多様な構造をとることが可能である。近年、複数の遷移金属錯体を規則的に配列・集積化させる集積型金属錯体の研究が数多く行われており、数々の特異的な構造及び物性が発現した例が報告されている。本研究では、三重項増感剤という光学的特性及び電子アクセプター性、プロトンと連動したレドックス特性を持つアントラキノンと共役させた遷移金属多核錯体を合成し、錯体ユニット間の電子的相互作用に基づく光・電気化学的性質を解明する事を目的とした。

#### 【対面構造を持つ白金複核錯体の発光挙動と白金 (II) イオン間の相互作用】

平面四配位構造を持つ白金 (II) 錯体は、中心金属である白金イオンの  $d_{22}$  の相互作用によって、種々の一次元鎖状構造体を形成する事が知られている。また発光材料としての特性についても知られており、特に白金-ポリピリジン系の錯体については、単独の錯体由来である  $^3LC$ 、 $^3MLCT$  (Metal-to-Ligand Charge Transfer) による発光だけでなく、先述の白金イオンの相互作用によってダイマーを形成し、 $^3MMLCT$  (Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer) と呼ばれる励起状態からの発光を示す事が報告されている。しかし、ダイマー構造と  $^3MMLCT$  発光との相関についての詳細な研究は少ない。そこで、アントラキノンの 1,8 位に白金テルピリジン錯体ユニットを連

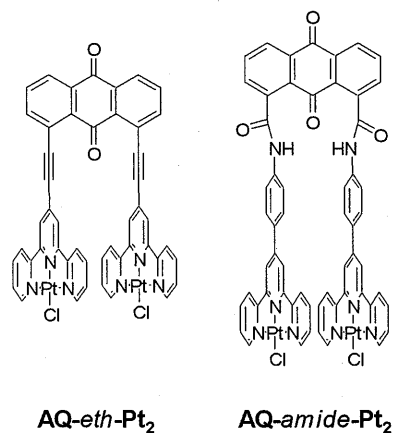


Figure 1. Platinum cofacial dinuclear complexes.

結した新規複核錯体 (Figure) を合成した。アントラキノンと錯体ユニットの結合様式を変えることによって、分子内相互作用に関する検討を行った。錯体 **AQ-eth-Pt<sub>2</sub>** はアセトニトリル溶液中において、420 nm に MLCT 由来の強い吸収を示すほかに、520 nm 付近に弱い吸収が観測された。錯体の DFT 計算の結果、白金中心間の距離が 11 Å と見積もられ (Figure 2)、過去に報告された白金錯体との比較により、この吸収は <sup>3</sup>MLCT に由来するものと帰属された。一方 **AQ-amide-Pt<sub>2</sub>** は MMLCT 由来の吸収帯は観測されなかったが、室温における発光スペクトルの測定の結果、700 nm 以上の長波長域における発光、及びこの発光に関して長寿命成分が観測され、MMLCT 由来の発光、すなわち励起状態における分子内相互作用の存在が示唆された。以上より、結合様式、及び白金イオン間の距離によって、分子内白金相互作用と、それによる光学的性質を変化させた系を構築する事に成功した。

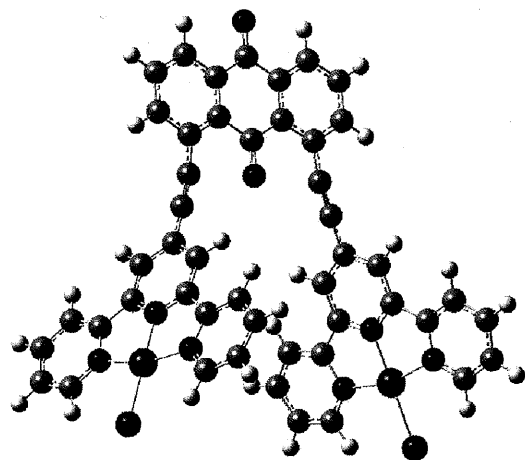


Figure 2. The structure of **AQ-eth-Pt<sub>2</sub>** calculated with DFT (B3LYP) method. To all atoms, the LanL2DZ basis set was applied.

### 【アントラキノン共役錯体分子ワイヤーの電子移動特性】

電極基板上に分子を吸着・固定化し、界面と吸着種との電子移動を研究・解析する事は、生体内電子移動反応モデルの解析や、分子デバイスの創製の観点から注目を集めている。基板上への分子の固定法としては、簡便な作製法と高い安定性を特徴とする自己集合単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) と呼ばれる方法が現在最も一般的である。当研究室では、金電極表面における遷移金属イオンと有機配位子との段階的錯形成反応を利用したボトムアップ法により、電極表面に垂直方向の、一次元構造を持った遷移金属錯体のオリゴマーを作成・固定化に成功し、その電子移動過程について明らかにしてきた。

本研究では、逐次成長用の架橋配位子として、アントラキノンの 1,4 位に三重結合を介して金属配位部位であるテルピリジンを置換した配位子 **tpy-AQ-tpy** を新規に合成し、この架橋配位子を用いたボトムアップ法によって錯体ワイヤーを構築した。この錯体ワイヤー内の電子移動において、スペーサーの構造・性質が影響を及ぼすものと考えられるが、これまで電子移動過程におけるスペーサーの寄与についての詳細な議論はされておらず、この架橋配位子を用いた錯体ワイヤーとフェニレン架

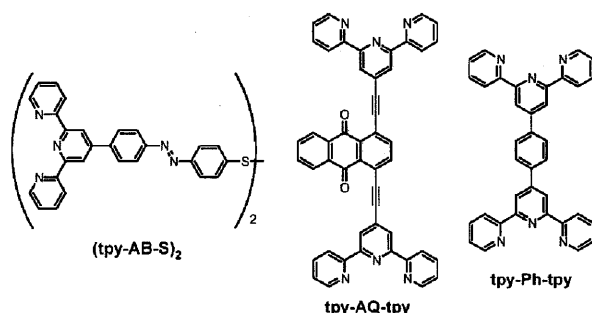


Figure 3. Ligands for preparation of molecular complex wires.

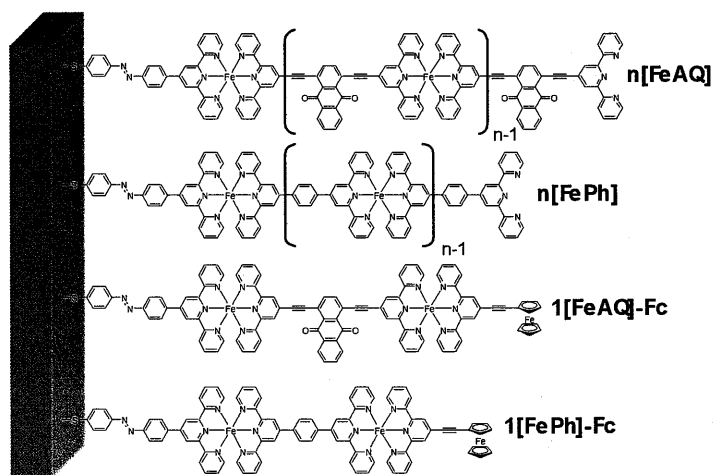


Figure 4. Structural images of  $n[\text{FeAQ}]$ ,  $n[\text{FePh}]$ ,  $1[\text{FeAQ}]\text{-Fc}$ , and  $1[\text{FePh}]\text{-Fc}$ .

の寄与についての詳細な議論はされておらず、この架橋配位子を用いた錯体ワイヤーとフェニレン架

橋の錯体ワイヤーとの比較を行い、その定量的な評価を試みた。作製した錯体ワイヤーの構造を Figure 4 に示す。

Figure 5 に錯体ワイヤー  $n[\text{FeAQ}]$  のサイクリックボルタモグラムを示す。0.90 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) に鉄ビステルピリジン錯体由来する可逆な酸化還元波が観測され、この酸化還元波が固定種由来である事は掃引速度に対するピーク電流値のプロットから確認された。酸化側の電流値から1層あたりの表面被覆量を見積もったところ、 $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  と算出された。2層目以上の膜に関して、ピーク電流値及び表面被覆量が積層数に比例していることから、**tpy-AQ-tpy** によって一次元構造が定量的に形成されていることが示唆された。またクロノアンペロメトリーの測定の結果、2層目以上のワイヤーについては電流の減少にプラトー領域が観測された (Figure 6)。このクロノアンペロメトリーについて、錯体ユニット間の段階的な電子移動のモデルをもとにシミュレーションを行った結果、電極と錯体ユニット、及び錯体ユニット間の電子移動速度定数がそれぞれ  $k_1 = 240 \pm 20 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = (5.2 \pm 0.4) \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と算出され、分子鎖内における電子移動が起こっている事を示唆する結果を得た。この錯体ワイヤーの電子移動能について、当研究室で報告された錯体ワイヤー、 $n[\text{FePh}]$  ( $k_1 = 220 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) と比較すると、 $k_1$  の値に大きな相違は無かったが、 $k_2$  に関しては約3分の1程度の値であり、同じ積層数で比較したときに  $n[\text{FeAQ}]$  の方が、電子移動が遅いことが明らかになった。これは、 $k_1$  に関しては金電極への固定部分の構造が同じなのに対して、 $k_2$  ではスペーサーの構造の相違があるためであると考えられ、架橋部位の構造が電子移動速度に反映された事を示唆する結果を得た。

この電子移動についてさらに考察を進めるために、電子移動速度の温度依存性について検討を行った。

$k_2$  のアレニウスプロットにおいて、(Figure 7)、直線の勾配はフェニレン架橋に比べてアントラキノン架橋の方が小さく、この勾配から求めたフェニレン架橋ワイヤー、及びアントラキノン架橋ワイヤーの活性化エネルギーはそれぞれ  $\Delta G(k_2)_{\text{Ph}} = 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G(k_2)_{\text{AQ}} = 0.97 \text{ kJ mol}^{-1}$  と求まり、フェニレン架橋の方が錯体ユニ

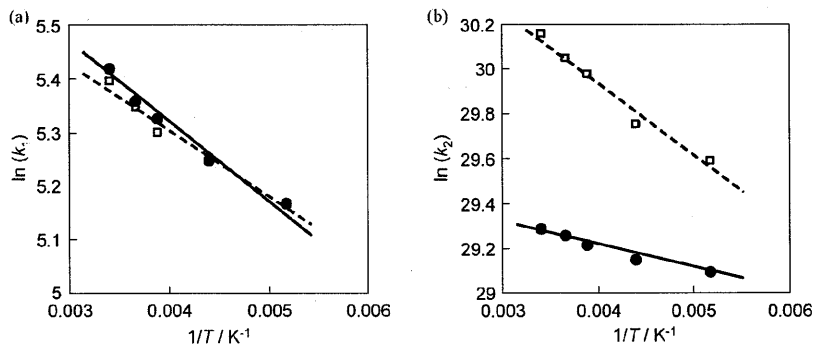


Figure 7. Arrhenius plots of  $n[\text{FeAQ}]$  (circle, solid line) and  $n[\text{FePh}]$  (square, dotted line) for  $k_1$  (a) and  $k_2$  (b).

ット間に存在する活性化エネルギーが大きい事が明らかになった。鉄錯体間の距離は  $n[\text{FePh}]$  では 15 Å、

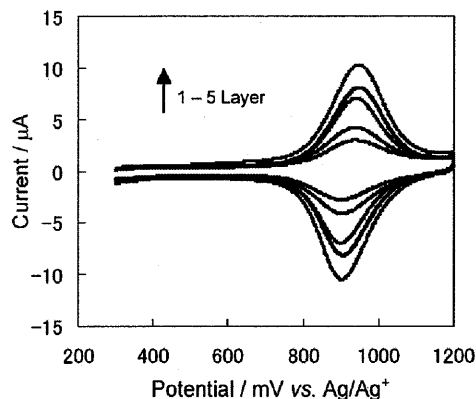


Figure 5. Cyclic voltammograms of  $n[\text{FeAQ}]$  ( $n = 1 - 5$ ) in 1M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at a scan rate of  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

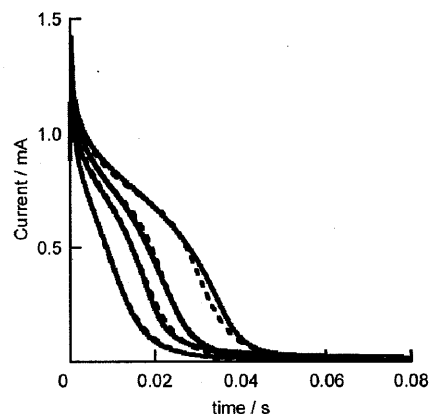


Figure 6. Chronoamperometry of  $n[\text{FeAQ}]$  ( $n = 1 - 5$ ) in 1M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , experimental plots (solid line) and simulated plots (dotted line).

$n[\text{FeAQ}]$  においては 21 Å であり、距離のみを考慮した場合の逆の傾向を示していた。モデル錯体としてアントラキノン架橋鉄二核錯体  $\text{Fe}(\text{tpy})_2-\equiv\text{AQ}-\equiv\text{Fe}(\text{tpy})_2$  について DFT 計算を行ったところ、HOMO、LUMO のいずれも鉄中心から架橋部位全体に広く広がっている事が分かった (Figure 8)。この広がった軌道の寄与により、電子カップリングが強くなり、活性化エネルギーが低下したものと考えられる。

またフェロセン末端錯体ワイヤー  $1[\text{FeAQ}]\text{-Fc}$  及び  $1[\text{FePh}]\text{-Fc}$  についても同様の考察を行った。同時に過去に報告されたアルキルフェロセンの SAM、**C16-Fc** との比較も行った。アレニウスプロットから活性化エネルギーを求めたところ、

$1[\text{FeAQ}]\text{-Fc}$ 、 $1[\text{FePh}]\text{-Fc}$  及び **C16-Fc** においてそれぞれ  $0.87 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $19.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  と算出された。アルキルフェロセンに比べて錯体ワイヤーにおいては活性化エネルギーが大きく減少し、その結果、室温における電子移動速度定数  $k_3$  が 1000 倍ほど大きくなっていたことが分かった。 ( $1[\text{FeAQ}]\text{-Fc}$ :  $k_3 = 350 \text{ s}^{-1}$ ;  $1[\text{FePh}]\text{-Fc}$ :  $k_3 = 330 \text{ s}^{-1}$ ;

**C16-Fc**:  $k_3 = 0.32 \text{ s}^{-1}$ ) それぞれの末端フェロセン部位から電極までの距離を考慮すると、錯体ワイヤーでは長距離間における速い電子移動が起こっており、レドックスサイト間を電子が逐次的に移動する Sequential Electron Hopping による電子移動を示唆する結果を得た。

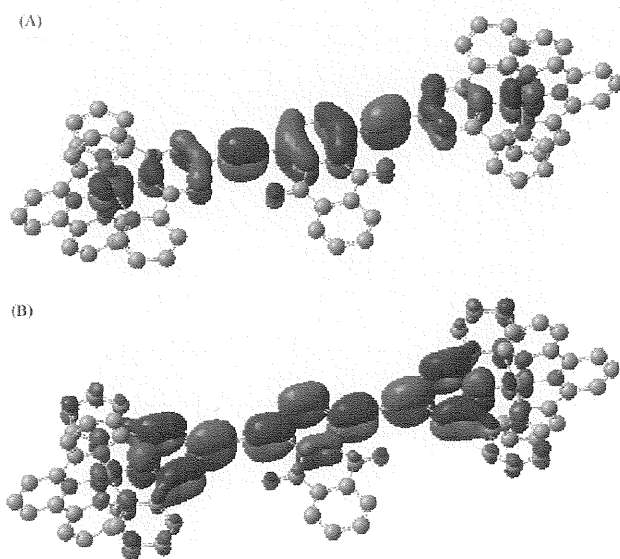


Figure 8. DFT calculation of  $\text{Fe}(\text{tpy})_2-\equiv\text{AQ}-\equiv\text{Fe}(\text{tpy})_2$ , (A) HOMO and (B) LUMO.

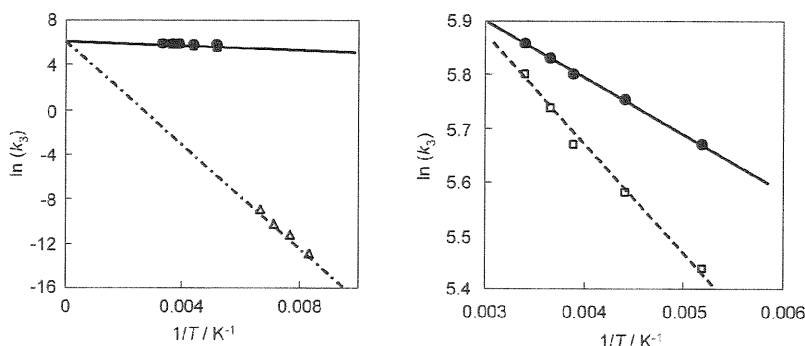


Figure 9. Arrhenius plots of  $1[\text{FeAQ}]\text{-Fc}$  (circle, solid line),  $1[\text{FePh}]\text{-Fc}$  (square, dotted line) and **C16-Fc** (triangle, dashed line) for  $k_3$ .

【まとめ】アントラキノン共役架橋配位子を用いる事で、対面構造を持つ白金複核錯体及び一次元多核錯体を合成した。前者においては結合様式や錯体間の距離を変化させる事でその光学的特性を変化させる系の構築に成功した。後者においては、錯体ユニット間の電子移動過程に関する架橋配位子構造の影響を定量的に評価する事ができた。