
有機・有機金属ハイブリッド型混合原子価酸化還元活性分子群の創製

1 8 5 5 0 0 2 7

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年6月

研究代表者 小川 智
岩手大学工学部教授

<はしがき>

近年、情報の高密度化を目指し、メモリー（スイッチング）機能を持つ分子群の合成が盛んに行われている。これらの分子の設計においては、如何にして情報の劣化を伴わずにメモリーを書き込み、さらに読み出すかが重要な課題となっている。分子へのメモリーの書き込み、読み出しとは、すなわち、分子の電子状態をプローブすることに他ならない。一方、申請者らが最近標的としている芳香環に結合あるいは縮合した5員環内に周期律表第14, 15, 16族元素を含む環構造は、オクテット則に合致しない特異 π 系平面性分子群の創製が期待される。この現象は、新規な π 系の構築のみならず、イオン性あるいは中性分子からの可逆的多電子移動過程、マルチラジカル種の生成とその化学的挙動、さらには、分子間、分子内における孤立電子間のスピン相互作用に関して、多くの情報をもたらすモデル系となるほか、電子状態をプローブすることが可能な新規な電子伝達有機分子群の創出につながる。本研究では、複素5員環内に高周期14, 15, 16族元素を導入した有機分子群を合成し、その構造、多電子酸化還元挙動を明らかにするとともに、一分子内に複数の孤立電子を持つ常磁性化学種を形成させ、その分子間、分子内におけるスピン相互作用の本質を解明し、混合原子価状態における可逆多電子移動を利用した新規な電子デバイス分子群の開発を行おうとするものである。具体的には、含ヘテロ原子複素5員環分子群の分子内に、生来、酸化還元活性な金属中心を持つメタロセン類を組織的に配置、複合化することにより、可逆多中心多段階多電子酸化還元システムを構築する。さらに集積化により、そのスピン相互作用を利用し、分子一つに多機能を持たせる、あるいは、超分子集合体としての多機能発現を試みる。この着想は、高周期14, 15, 16族ヘテロ原子特有の最外殻電子の容易な授受による酸化還元活性の向上、および多電子移動過程の可逆性の向上、混合原子価状態の安定形成により電子状態を自在にプローブするという考え方に基づくものである。

一方、有機合成における有機金属メタロセン錯体の有用性が注目され、それをプリカーサーとして多くの新規化学種が合成されている。さらに、従来では考えられない特殊な構造を持つメタラサイクル類、およびそれに起因する異常な反応性についても注目されている。そのため合成化学、反応化学を専門とする多くの有機化学研究者が化合物の設計、合成、さらには、それらメタラサイクル類を利用した機能性材料の創製に邁進している。本研究は、その基礎的研究のひとつに位置づけられ、研究成果は有機金属化学のみならず、広く合成化学分野、機能材料分野の進展に大きな寄与をするものと考えられる。一方、有機分子における異常な π 系の形成による、特殊な構造を持つ化学種、およびそれに起因する異常な反応性、機能が注目されており、その異常系の構築には、従来の π 安定系にいかにして電子を与えるか、また逆に電子を奪うかが焦点となるが、高歪み分子中のヘテロ原子間結合に由来する電子移動を利用する発想はこれまでに全く無かった。当該分野における、本研究の独自性は、電子移動能を持つ有機分子である複素環骨格の開発およびその組織的配置と、さらには生来から電子移動能を持つ有機金属メタロセン錯体との複合化に

よる相乗効果を加味した有機・有機金属ハイブリッド型混合原子価状態を利用した可逆多中心多段階多電子酸化還元システムの創出にある。具体的に申請者らが標的分子群として、いる高周期14, 15, 16族ヘテロ原子集積体の段階的な可逆多中心多電子移動に必須な、一般芳香環、あるいは、金属原子を芳香環が挟み込んだメタロセン等を基本骨格とする特殊芳香環の単環上に集積した例は、これまでになく、申請者ら独自の発想である。また、酸化還元活性な有機複素環ユニットの組織的配置や遷移金属錯体との複合化による可逆電子移動の機能発現の試みは、これまでに例はなく、申請者の着想は、極めて独創的であり、かつ先駆的と考えられ、学術的意義は極めて高い。

さらに、典型元素の中でもヘテロ元素として位置づけられる高周期14, 15, 16族の化学は、炭素を中心とする第二周期典型元素と遷移金属元素の橋渡しをする元素であり、これまで、その原子価、結合形式についての研究が進められてきた。その結果、第三周期以降の元素には、従来の炭素の化学からは説明できないような種々の現象が見られ、逆に、炭素を中心とする第二周期元素の化学が例外だとする認識が生じはじめている。しかしながら、これまでのヘテロ原子に関する取り扱いは、特定の族、すなわち、14, 15, 16族元素が独立した枠組みで進められてきた。そこで、本研究課題達成からの先駆的な知見が供給されれば、族を超えた有機的な機能融合が実現することとなる。一方、標的化合物であるベンゼン縮合型含メタロセン複素環分子群あるいは多メタロセン含有複素環分子群の報告例は、国内外とも全くなく、また、それらの混合原子価状態の形成や電子状態をプローブするといった可逆多中心多段階多電子移動システムの研究はない。したがって、これまで申請者らが研究を進めてきたメタロセンを酸化還元活性な有機複素環ユニットに組織的に配置する試みや、有機化合物と遷移金属錯体とを複合化する着想は、極めて独創的であり、かつ先駆的業績と考えられ、研究業績欄に示した研究成果も含め、有機合成化学、有機反応化学、構造有機化学の分野と有機金属化学の橋渡しが可能であり、さらには、社会の要請に応えた機能性材料の創出、開発につながる重要な研究と考えられる。

研究組織

- 研究代表者 : 小川 智 (岩手大学工学部教授)
 研究分担者 : 吉本則之 (岩手大学大学院工学研究科准教授)
 研究分担者 : 木村 毅 (岩手大学地域連携推進センター准教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	2,500,000	0	2,500,000
平成19年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,700,000	360,000	4,060,000

研究発表

(1) 学会誌等

- 1) N. Yoshimoto, M. Maruyama, T. Nishikawa, Y. Iwasa, T. Shimoda, and S. Ogawa, Effects of Growth Conditions on Structure of Organosilane Monolayers on SiO₂ Substrates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **445**, 49-55 (2006).
- 2) T. Yamamoto, S. Ogawa, M. Sugawara, Y. Kawai, and R. Sato, Efficient Synthesis, Structure, and Redox Reactions of 1,4,6,9-Tetraisopropylchalcogenanthrenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, (No.3), 460-467 (2006).
- 3) S. Ogawa, H. Muraoka, and R. Sato, Design of Reversible Organic-organometallic Multi-redox Systems Using Thianthrene Having Ferrocene Fragments. *Tetrahedron Lett.*, **47**, (No.15), 2479-2483 (2006).
- 4) S. Ogawa, K. Kikuta, H. Muraoka, F. Saito, and R. Sato, Synthesis, Structure, and Both Cathodic and Anodic Reversible Redox Reactions of Benzochalcogenophenes Containing Ferrocene Units. *Tetrahedron Lett.*, **47**, (No.17), 2887-2891 (2006).
- 5) T. Yamamoto, S. Ogawa, and R. Sato, Structure and Electrochemical Property of Novel 1,4-Diselenins. *Chem. Lett.*, **35**, (No.4), 422-423 (2006).
- 6) S. Ogawa, H. Muraoka, K. Kikuta, F. Saito, and R. Sato, Design of Reversible Multi-electron Redox Systems Using Benzochalcogenophenes Containing Aryl and/or Ferrocenyl Fragments. *J. Organomet. Chem.*, **692**, 60-69 (2007).
- 7) A. Alam, M. Kon-no, S. Ogawa, and R. Sato, Cyclic Polysulfides Fused to Polyaromatics. *Tetrahedron*, **63**, 927-933 (2007).
- 8) A. Alam, H. Ohta, T. Yamamoto, S. Ogawa, and R. Sato, A New Method for the Synthesis of Dinaphtho[1, 2- b; 2',1'-d]thiophenes and selenophenes. *Heteroatom Chem.*, **18**, (No.3), 239-248 (2007).
- 9) R. Sato, G. Hamasaka, T. Yamamoto, H. Muraoka, S. Nakajo, and S. Ogawa, Macrocyclic Compounds Having Sulfide Moieties Derived from o-Terphenyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, (No.4), 768-776 (2007).
- 10) R. Sato, T. Fujio, S. Nakajo, S. Ogawa, and A. Alam, Synthesis and Reactions of Benzopentathiepin Having Hydroxyl Group, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3013-3016 (2007).
- 11) A. Alam, S. Ogawa, H. Muraoka, M. Kon-no, S. Nakajo, and R. Sato, Tetrathiaselenepin Ring Fused to Benzene and Naphthalene, *Chem. Lett.*, **36**, (No. 5), 618-619 (2007).
- 12) J. Takeya, M. Yamaguchi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, Very High-mobility Organic Single-crystal Transistors with In-crystal Conduction Channels. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102120 1-3 (2007).
- 13) R. Sato, H. Ohta, T. Yamamoto, S. Nakajo, S. Ogawa, and A. Alam, Synthesis of Novel Axially

Chiral Cyclic Benzopolysulfides. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4991-4994 (2007).

- 14) A. Alam, S. Ogawa, H. Muraoka, M. Kon-no, S. Nakajo, and R. Sato, Selenium-Containing Tetrachalcogenins and Pentachalcogenepins Fused to Aromatic Systems, *Eur. J. Org. Chem.*, 6097-6105 (2007).
- 15) S T. Mori, S. Nishino, T. Nishikawa, and S. Ogawa, Effect of Self-Assembled Monolayer on Electroluminescence Properties of Organic Light-Emitting Diodes. *J. J. Appl. Phys.*, **47**, (No.1), 455-459 (2008).
- 16) A. Alam, M. Yamaguchi, T. Yamamoto, S. Nakajo, S. Ogawa, and R. Sato, Macrocyclic Compounds from Benzenedithiols and Triazine: Modification of Tetrathiacalix[4]arene. *J. Heterocyclic Chem.*, **45**, 461 (2008).
- 17) R.Sato, A.Alam, H. Ohta, K. Mori, Y. Sato, M. Okawa, M. Tada, S. Nakajo, S. Ogawa, and T. Yamamoto, Novel chiral cyclic polysulfides with a biphenyl backbone: investigation of atropisomerism and pentathiepin ring inversion. *Tetrahedron*, **64**, 3751-3759 (2008).

(2) 口頭発表

- 1) 小川 智、西川尚男、小林慎一郎、岩佐義宏、下田達也。自己組織化単分子膜の作製とそれによる TFT 特性の制御。第 1 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、B1-04、pp32、筑波、2006. 5. 29~30。
- 2) 小川 智、西川尚男、竹谷純一、中澤康浩、山本達也、佐藤 瀏、川瀬健夫、下田達也。新規ヘテロアセン分子群を用いた電界効果トランジスタの特性。化学系学協会東北大会、1B13、pp87、秋田、2006. 9. 22~24。
- 3) 小川 智、吉田匡宏、中條しづ子、佐藤 瀏。カルコゲン配位子を有する高配位スピロテルランの合成および構造。化学系学協会東北大会、2P038、pp131、秋田、2006. 9. 22~24。
- 4) 小川 智、刈谷義昭、佐藤 瀏、西川尚男。シリル末端アクセプター型自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。化学系学協会東北大会、3C06、pp107、秋田、2006. 9. 22~24。
- 5) 佐藤 瀏、多田匡志、中條しづ子、小川 智。含硫黄多環芳香族化合物の合成と特性。化学系学協会東北大会、3C07、pp108、秋田、2006. 9. 22~24。
- 6) 村岡宏樹、小川 智、佐藤 瀏。チオフェン骨格をスペーサーとした多フェロセン化合物群の合成と酸化還元特性。第 18 回基礎有機化学連合討論会、C28、pp206、福岡、2006. 10. 7~9。
- 7) 佐藤 瀏、菅原直人、中條しづ子、小川 智。ボラジン環の構造に及ぼす置換基の影響。第 36 回複素環化学討論会、30-06、pp255、長崎、2006. 11. 22~24。
- 8) Ashraful Alam、金野 優、小川 智、佐藤 瀏。Pentachalcogenepin Fused to Aromatics. 第 33 回有機典型元素化学討論会、0-08、福岡、2006. 12. 7~9。

- 9) 平原律雄、西川尚男、富成征弘、小川 智、川瀬健夫、竹谷純一。自己組織化単分子膜による酸化膜表面修飾と有機単結晶トランジスタ特性。第 54 回応用物理学関連連合講演会、27a-W-8、神奈川、2007. 3. 27~30。
- 10) S. Ogawa, H. Muraoka, and R. Sato, Synthesis, Structure, and Reversible Multi-electrons Redox Reactions Benzochalcogenophenes Containing Ferrocene Fragments. 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of sulfur, Saitama, Japan, OB-1, pp.37, Aug. 20-25 (2006).
- 11) S. Ogawa, M. Suda, and R. Sato, Synthesis and Redox Properties of 1,3-Benzodithiolium Salts. 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of sulfur, Saitama, Japan, P-70, pp.138, Aug. 20-25 (2006).
- 12) S. Ogawa, and R. Sato, Electrochemical Properties of Thiophenes Having Ferrocene Fragments. H. Muraoka, 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of sulfur, Saitama, Japan, P-80, pp.148, Aug. 20-25 (2006).
- 13) R. Sato, M. Konno, Y. Chiba, A. Ashraful, and S. Ogawa, Isolation, Structure, and Reactivity of Pentathiepin Monooxide. 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of sulfur, Saitama, Japan, P-99, pp.167, Aug. 20-25 (2006).
- 14) R. Sato, M. Konno, Y. Chiba, A. Ashraful, and S. Ogawa, Isolation, Structure, and Reactivity of Pentathiepin Monooxide. Second Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, Tokyo, Japan, P-29, pp.143, Aug. 26-28 (2006).
- 15) 小川 智、刈谷義昭、佐藤 瀏、西川尚男。シリル末端アクセプター型自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。第 87 春季年会、1D3-11、pp937、大阪、2007。
- 16) 小川 智、小関良子、佐藤 瀏、西川尚男。シリル末端ドナー型自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。第 87 春季年会、1D3-12、pp937、大阪、2007。
- 17) 佐藤 瀏、菅原直人、中條しづ子、小川 智。ホウ素近接位にカルコゲン置換基を有するボラジン誘導体の合成と性質。第 87 春季年会、1D3-17、pp938、大阪、2007。
- 18) 小川 智、吉田匡宏、井上さゆり、佐藤 瀏。カルコゲン配位子を有するスピロテルランの合成、構造、および反応。第 87 春季年会、2D3-35、pp950、大阪、2007。
- 19) 佐藤 瀏、金野 優、Ashraful Alam、中條しづ子、小川 智。ペンタチエピンモノオキシドの構造と反応。第 87 春季年会、3D3-34、pp958、大阪、2007。
- 20) 佐藤 瀏、多田匡志、中條しづ子、小川 智。インドールに接合した 1,4-ジチインの合成と酸化還元特性。第 87 春季年会、3D3-39、pp959、大阪、2007。
- 21) 小川 智、須田 充、中條しづ子、佐藤 瀏。1,3-ベンゾジチオリウム塩類の合成と酸化還元反応。第 87 春季年会、3D3-40、pp959、大阪、2007。
- 22) 佐藤 瀏、千葉 友、中條しづ子、小川 智。含硫黄スペーサーで連結した多環芳香族化合物の光特性。第 87 春季年会、3D3-41、pp959、大阪、2007。
- 23) 村岡宏樹、小川 智、佐藤 瀏。チオフェン骨格をスペーサーとしたフェロセントリマ

- 一の合成と酸化還元特性。第 87 春季年会、3D3-46、pp960、大阪、2007。
- 24) 伊藤睦夫、李 万燕、吉本則之、小川 智、藤代博之、浅部喜幸。D S - 2 T 結晶の溶液成長と T F T 特性。第 68 回応用物理学会学術講演会、7p-M-4、pp1230、北海道、2007. 9. 4 ~8。
 - 25) 森 竜雄、西野敏祐、西川尚男、小川 智。S A M を利用した正孔輸送材料の多結晶化抑制と E L 特性の改善。第 68 回応用物理学会学術講演会、4p-ZS-4、pp1318、北海道、2007. 9. 4 ~8。
 - 26) 西川尚男、富成征弘、小川 智、川瀬健夫、竹谷純一。高移動度有機単結晶トランジスタ特性のホール効果。第 68 回応用物理学会学術講演会、4p-ZS-4、pp1354、北海道、2007. 9. 4 ~8。
 - 27) 佐藤 瀏、鎌田祐也、照井誠一、中條しづ子、小川 智。芳香族スルフィド類を置換基とするトリアリールボランの合成とその性質。化学系学協会東北大会、1B08、pp124、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 28) 嶋田和明、高田勇吉、小川 智。イソテルラゾールの環化付加反応を経る多置換ピリジン誘導体の合成。化学系学協会東北大会、1B08、pp124、山形、2007. 9. 21 ~23。化学系学協会東北大会、1B09、pp125、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 29) 佐藤 瀏、嶋脇大恵、Ashraful Alam、中條しづ子、小川 智。セレンを含む環状ポリカルコゲニドの合成と反応。化学系学協会東北大会、1B10、pp125、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 30) 佐藤 瀏、柚 佳憲、Ashraful Alam、勝又実穂、中條しづ子、小川 智。ピレン縮環系環状ポリスルファン類の合成とその性質。化学系学協会東北大会、1B11、pp126、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 31) 小川 智、井上さゆり、嶋田和明、西川尚男。末端ドナー型自己組織化単分子膜の作製と膜構造の評価。化学系学協会東北大会、1B08、pp124、山形、2007. 9. 21 ~23。化学系学協会東北大会、1B12、pp126、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 32) 佐藤 瀏、小林康子、今野 優、中條しづ子、小川 智。二つの置換基を有する新規なテトラチンおよびペンタチエピン母骨格の構築。化学系学協会東北大会、3P041、pp252、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 33) 佐藤 瀏、大川真慶、中條しづ子、小川 智。多数のベンゼン環によって連結したビス型ポリスルフィド類およびその誘導体の合成と反応。化学系学協会東北大会、3P042、pp252、山形、2007. 9. 21 ~23。
 - 34) 小川 智、吉田匡宏、井上さゆり、嶋田和明。カルコゲン配位子を有する高配位スピロテルランの合成、構造、および反応。第 57 回有機反応化学討論会、0-18、pp49、東広島、2007. 9. 29 ~30。
 - 35) 嶋田和明、東 匠、小川 智。ビス (N, N-ジアルキルカルバモイルカルコゲノ) メタン類の非対称開裂を経る高周期カルコゲノアルデヒド類の発生。第 37 回複素環化学討論

- 会、10-21、pp41-42、長野、2007. 10. 17-19。
- 36) 村岡宏樹、小川 智。有機-有機金属ハイブリッド分子群の合成と酸化還元特性。第 37 回構造有機化学討論会、1A-06、pp20-21、札幌、2007. 10. 27-29。
- 37) 村岡宏樹、小山和弘、嶋田和明、小川 智。チオフェンをスペーサーとしたトリフェロセン類の合成と酸化還元特性。第 37 回構造有機化学討論会、3P-50、pp301、札幌、2007. 10. 27-29。
- 38) 小川 智、刈谷義昭、山本達也、嶋田和明。ベンゾチオフェン骨格を有するジチイン誘導体の合成と物性。第 34 回有機典型元素化学討論会、19A、pp89-92、大阪、2007. 12. 13~15。
- 39) 佐藤 瀏、金野 優、中條しづ子、小川 智。環状ポリスルファンの合成と反応。第 34 回有機典型元素化学討論会、30A、pp133-136、大阪、2007. 12. 13~15。
- 40) 村岡宏樹、小山和宏、嶋田和明、小川 智。チオフェンをスペーサーとしたフェロセントリマーの合成と酸化還元特性。第 88 春季年会、1H4-37、pp1164、東京、2008. 3. 26~30。
- 41) 嶋田和明、東 匠、小川 智。ビス (N,N-ジメチルカルバモイルテルロ) メタン類の非対称開裂を経るテルロアルデヒド類の発生。第 88 春季年会、2H4-03、pp1169、東京、2008. 3. 26~30。
- 42) 小川 智、佐藤誠勇、村岡宏樹、柚 佳憲、嶋田和明、佐藤 瀏。ジフェロセニルベンゾテルロフェン類の合成、構造並びに酸化還元特性。第 88 春季年会、2H4-04、pp1169、東京、2008. 3. 26~30。
- 43) 小川 智、伊藤央貴、村岡宏樹、嶋田和明。ジスチリルチエノチオフェン類の合成及び酸化還元特性。第 88 春季年会、2H4-45、pp1174、東京、2008. 3. 26~30。
- 44) 小川 智、井筒健太、嶋田和明、村岡宏樹。チオール末端ドナー型自己組織下端分子膜の作製とその膜構造の評価。第 88 春季年会、3H4-17、pp1179、東京、2008. 3. 26~30。
- 45) 小川 智、井上さゆり、嶋田和明、西川尚男。シリル末端ドナー型自己組織下端分子膜の作製とその膜構造の評価。第 88 春季年会、3H4-18、pp1179、東京、2008. 3. 26~30。
- 46) 小川 智、似内勇哉、嶋田和明、村岡宏樹。ベンゾ[b]チオフェン縮合型ジチイン類の合成と物性。第 88 春季年会、3H4-53、pp1185、東京、2008. 3. 26~30。
- 47) 小川 智、刈谷義昭、山本達也、嶋田和明。ベンゾチオフェン骨格を有するジチイン誘導体の合成と物性。第 88 春季年会、3H4-54、pp1185、東京、2008. 3. 26~30。
- 48) 小川 智、吉田匡宏、村岡宏樹、嶋田和明。カルコゲン配位子を有する高配位スピロテルランの合成、構造、および反応。第 88 春季年会、4H4-45、pp1192、東京、2008. 3. 26~30。
- 49) 嶋田和明、高田勇吉、大崎 佑、小川 智。イソテルラゾール類とアセチレン系ジエノフィルのヘテロ環化付加を経る多置換ピリジン誘導体の合成。第 88 春季年会、2J1-37、pp1235、東京、2008. 3. 26~30。

- 50) 嶋田和明、高田勇吉、大崎 佑、小川 智。イソテルラゾール類のヘテロ環化付加を経る種々の縮環ピリジン誘導体の新輝合成。第 88 春季年会、2J1-38、pp1235、東京、2008. 3. 26～30。
- 51) 佐藤 瀏、金野 優、中條しづ子、小川 智。縮環及び非環式型テトラチインの合成と反応。第 88 春季年会、3H4-02、pp1176、東京、2008. 3. 26～30。

(3) 出版物

なし

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

- 1) 西川尚男、小川 智、「有機半導体化合物、有機半導体薄膜、有機半導体塗布液および有機薄膜トランジスタ」
特願 2006-256399 出願 2006 年 9 月 20 日
- 2) 西川尚男、小川 智、「有機化合物または有機金属化合物、および半導体装置」
特願 2007-139624 出願 2007 年 5 月 25 日
- 3) 吉本則之、藤代博之、小川 智、「薄膜の製造方法及び半導体装置」
特願 2007-242624 出願 2007 年 9 月 19 日
- 4) 西川尚男、小川 智、「半導体装置の製造方法、電子機器の製造方法、半導体装置および電子機器」
特願2007-307146 出願 2007年11月28日

研究成果

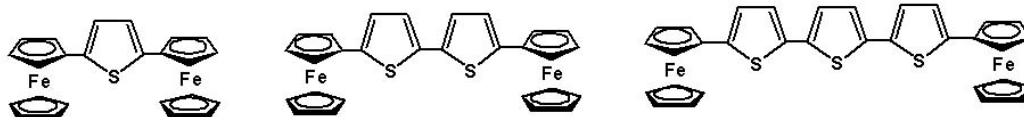
1 緒言

1-1 分子設計

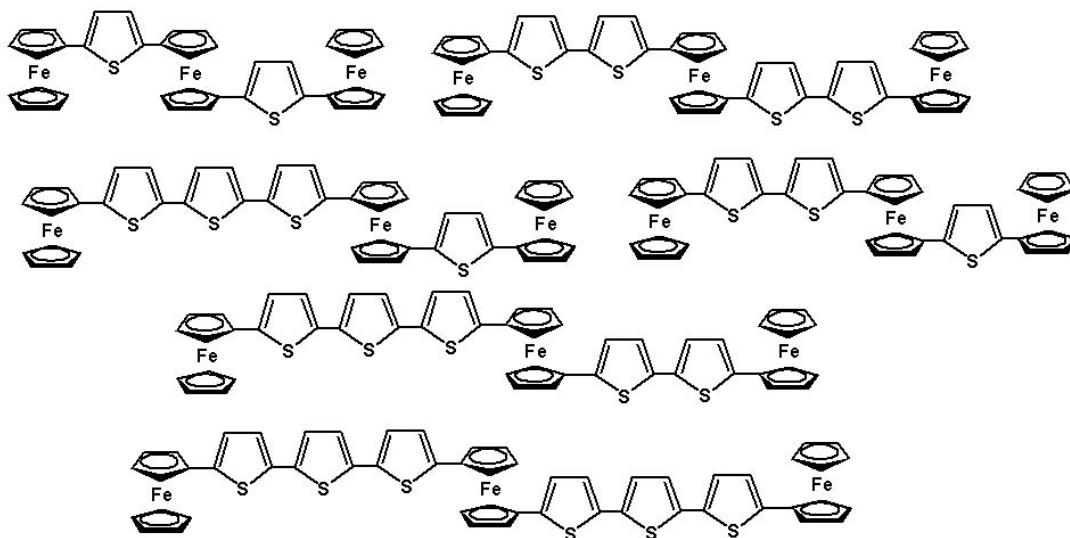
末端のフェロセンユニットと電子移動過程とスペーサーの長さの相関を検討するとともに、これまで例の少ないチオフェン、ピチオフェン、ターチオフェンの酸化還元特性を明らかにすることを目的とし、ジフェロセニルチオフェン、ジフェロセニルピチオフェン、ジフェロセニルターチオフェンを標的分子とした。

またフェロセントリマーについても、フェロセン間をチオフェン、ピチオフェン、ならびにターチオフェンで架橋した、6種のフェロセントリマーの合成を試みた。

Biferrocenyl compounds



Triferrocenyl compounds

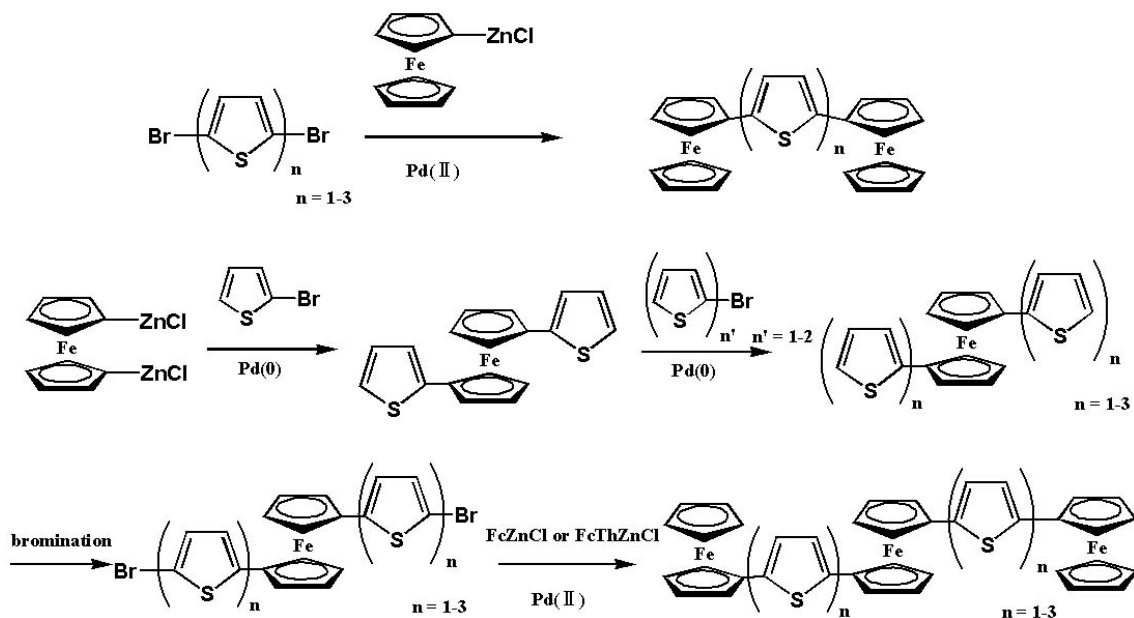


1-2 合成計画

標的分子ジフェロセニルオリゴチオフェンの合成計画としては金属触媒を用いたカップリング反応によるオリゴチオフェンへのフェロセニル基の導入がもっとも簡便であると予想される。そのため、末端のチオフェンの2,5位をブロモ化した合成前駆体を用いることとした。

またトリフェロセニル化合物に関しては1,1'位にチエニル基の導入を1つ、または二つず

つ行い、相当する化合物の 2,5 位を同様にブロモ化し、それを前駆体として用いることとした。最後にカップリング反応によってフェロセニル基を導入することで標的分子の合成を行う。



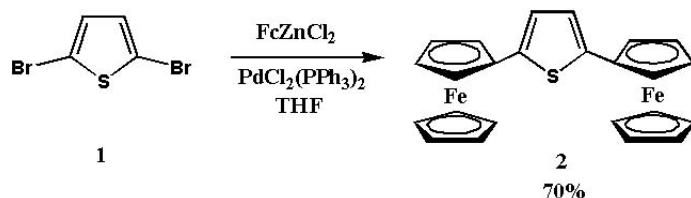
2 ジフェロセニル化合物の合成と電気化学特性

2-1 標的分子の合成。

2-1-1 2,5-ジフェロセニルチオフェンの合成

2,5-ジフェロセニルチオフェンは、以前 Iyoda らによって報告されている合成法に従い、2,5-ジブロモチオフェン **1** に対し塩化フェロセニル亜鉛とパラジウム触媒(II)とのカップリング反応によって 2,5-ジフェロセニルチオフェン **2** を合成した。(Scheme 1)

Scheme 1

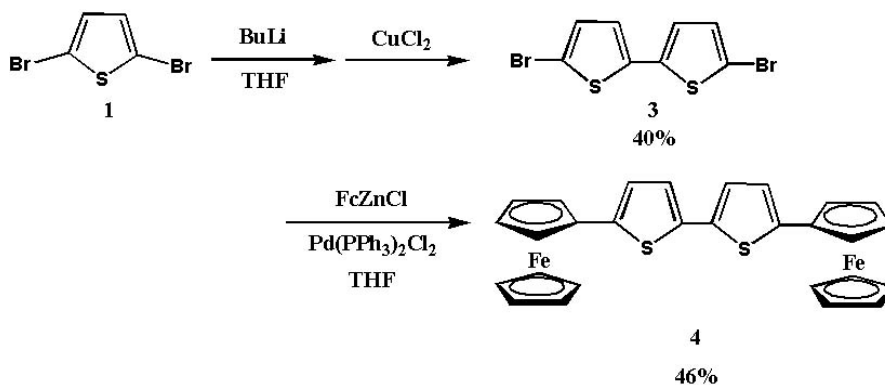


2-1-2 ジフェロセニルピチオフェン(4)の合成

出発物質である 2,5-ジブロモチオフェン **1** から、リチウムハロゲン交換反応の後に、塩

化銅(II)を用いた酸化的カップリングによってカップリング反応前駆体となるジブロモ体 **3** を合成した。目的とした 5,5'-ジフェロセニル-2,2'-ピチオフェンの合成は、ジブロモ体に対し塩化フェロセニル亜鉛とをカップリング反応させることで達成した。(Scheme 2)

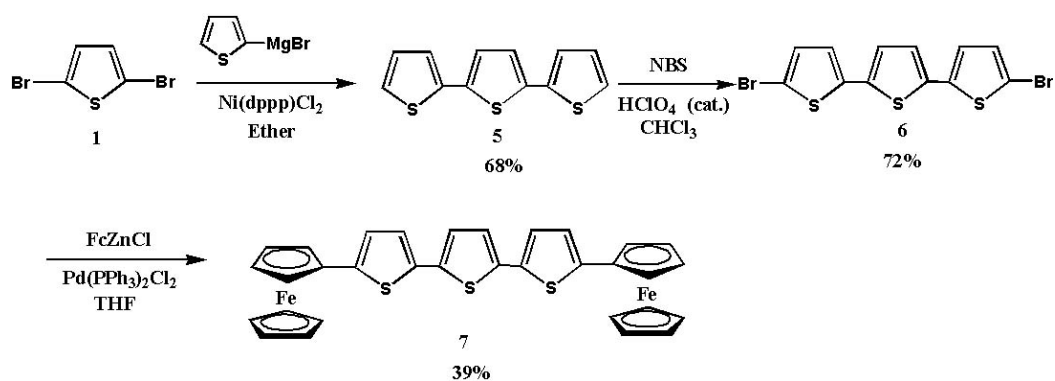
Scheme 2



2-1-3 ジフェロセニルターチオフェンの合成

2,5-ジブロモフェロセンを出発物質とし、ニッケル触媒存在下、調整したチエニルマグネシウムブロミドとの Grignard カップリングにより、ターチオフェン **5** を合成した。さらに 5,5'位を N-ブロモスクシンイミドによってブロモ化し合成前駆体であるジブロモターチオフェンを合成した。先と同様にカップリング反応にてフェロセニル基を導入し、ジフェロセニルターチオフェン **7** を合成した。(Scheme3)

Scheme 3



2-1 電気化学特性

有機化合物の電子移動過程を評価する方法としてサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた電気化学測定があげられる。これにより、有機分子の電子移動能ならびに電子授受体における安定性の評価を電気化学的に行うことが可能である^{42,43}。

2-2-1 サイクリックボルタンメトリー測定

合成した三種のフェロセンダイマーについて、サイクリックボルタンメトリーを用い、その酸化還元特性について評価を行った。

アノード側の CV 測定は化合物の溶解性、ならびに-3.0V までの走引が可能なことを考慮し測定溶媒として THF、支持電解質として $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ を選定し還元側の測定を行った。また、カソード側の測定では、一般的に多金属混合原子価 dendrimer やクラスター、オリゴマー、ポリマーの電気化学特性の評価に用いられる代表的な溶媒として、アセトニトリル、ジクロロメタンがあげられる。オリゴフェロセニルシステムのような単分子内にフェロセニル基の数が多く場合、中性分子のアセトニトリルへの溶解性は悪く、さらに多くの場合多段階酸化の過程で形成する多カチオン種がアセトニトリル溶媒中不安定であり、二段階目以降の酸化の電気化学的可逆性が失われてしまうことが報告されている。この問題を解決するために、多フェロセニル化合物の測定媒体（測定溶媒・支持電解質）の改良が検討され、新しい支持電解質カウンターアニオンとして、従来のアニオン(例、 $[\text{ClO}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$)よりも嵩高く低配位性の $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ が多フェロセニル化合物の測定に適していることが明らかとされている。この報告のもと支持電解質として $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を用い、さらには溶媒にはジクロロメタンを選定した。

2-2-2 電気化学特性

ここに 2,5-ジフェロセニルチオフェンのサイクリックボルタモンメトリーの結果を示す。(Figure2, 3)

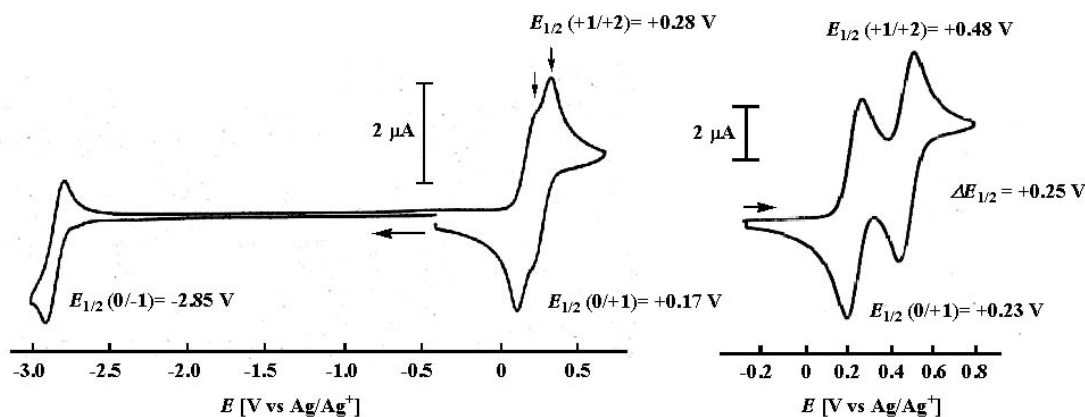
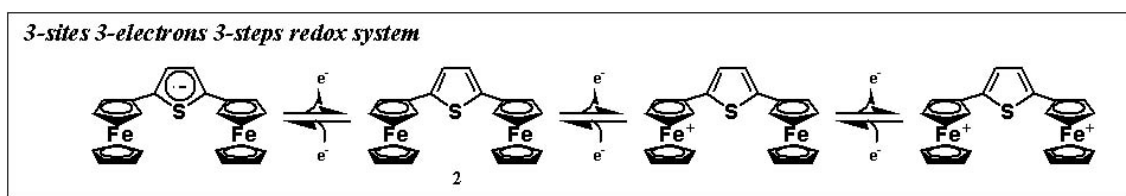


Figure 2. Cyclic voltammogram of diferrocenylthiophene (2): Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.1 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ /THF solution; scan rate, 100 mVs^{-1} ; temperature, 248 K.

Figure 3. Cyclic voltammogram of compound 2: Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.05 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ / CH_2Cl_2 solution; scan rate, 200 mVs^{-1} ; temperature, 293 K.

2,5-ジフェロセニルチオフェンを THF 溶媒下、室温中還元側酸化側の同時測定を行ったところチオフェン部位の単電子還元由来する還元波は疑可逆で観測された、これは室温下におけるラジカルアニオンが不安定であるためその一部が分解してしまったためである

と考えられる。そこで 243K で再度測定を行ったところ、還元側においてチオフェン部位の可逆な還元波が半波電位-2.85V に観測された(Figure2)。酸化側では二つのフェロセニルユニットからの酸化波が半波電位 0.17V と 0.28V に観測された。従って、低温条件下において 3 中心 3 電子 3 段階の酸化還元システムに成功した。



また、測定溶媒を塩化メチレンに電解質を高い[Bu₄N][B(C₆F₅)₄]に変更し再度測定を行ったところ、フェロセンユニットからの 2 段階の酸化の半波電位の差の増加が確認された。(Figure3) この溶媒効果は以下のように説明できる。

CV 測定における溶媒-基質の相互作用やイオン対相互作用などの錯形成は、媒体(測定溶媒-支持電解質)の効果によるものであり、混合原子価状態を経由する多段階酸化の電位差に強く影響する。錯形成に影響する溶媒の重要なパラメーターとして誘電率(ϵ)、双極子モーメント(m)、ドナー数(DN)、アクセプター数(AN)が挙げられる。DN, AN とは、それぞれのカチオン種、アニオン種との溶媒和のしやすさ示すパラメーターである。DN が大きいほどカチオン種に溶媒はしやすく、AN が大きいほどアニオン種と溶媒和しやすいことを意味する。CV における多フェロセニル化合物の多段階酸化過程の観測において特に重要となる溶媒のパラメーターは AN である。これは溶媒が支持電解質カウンターアニオンと溶媒和することでカチオン種と支持電解質カウンターアニオンとのイオン対形成を妨げるためである。つまり、混合原子価状態において Fe(III)と支持電解質カウンターアニオンとがイオン対形成をすれば、当然 Fe(II)から Fe(III)への電子の非局在化は起きにくくなり、結果として混合原子価状態における金属中心間の相互作用は低下し、多段階酸化の半波電位は減少する。したがって、支持電解質カウンターアニオンが測定溶媒によって溶媒和され、カチオン中心とのイオン対形成を妨げれば Fe(II)から Fe(III)への電子の非局在化による金属中心間の相互作用が強められ(混合原子価状態が安定化され)、半波電位差は増加する。今回の場合測定溶媒として用いた THF と塩化メチレンでは AN が 7.8 と 12.8 で塩化メチレンのほうが大きいので、塩化メチレン溶媒中では THF を測定溶媒にした時よりも半波電位差が増加したと考えられる。

次にジフェロセニルピチオフェン(4)の測定結果を Figure 4, 5 に示す。THF 溶媒下、低温下にて測定を行ったところ、半波電位-2.50V にピチオフェン部位の単電子還元由来する可逆な還元波が観測された後、酸化側ではフェロセンユニットからの 2 電子移動過程が

半波電位 0.18V に一波で観測された。これに対して、溶媒をジクロロメタン、電解質をかき高い[Bu₄N][B(C₆F₅)₄]に変更し再度酸化側の測定を行ったところ、測定溶媒効果にて混合原子価種の混合原子価金属間の相互作用が高まり、半波電位+0.24V、及び+0.35V にフェロセン部位からの電子移動が段階的に観測された。さらに酸化側に走引を行うと半波電位 1.44V にはビチオフェン部位の可逆単電子酸化が観測された。従って、ジフェロセニルビチオフェン(4)は還元側においてビチオフェン部位、酸化側において二つのフェロセニルユニットに由来する独立した 2 段階酸化にくわえて、ビチオフェン部位からの単電子酸化が観測され、結果として 3 中心 4 電子 4 段階の可逆酸化還元システムの確立に成功した。

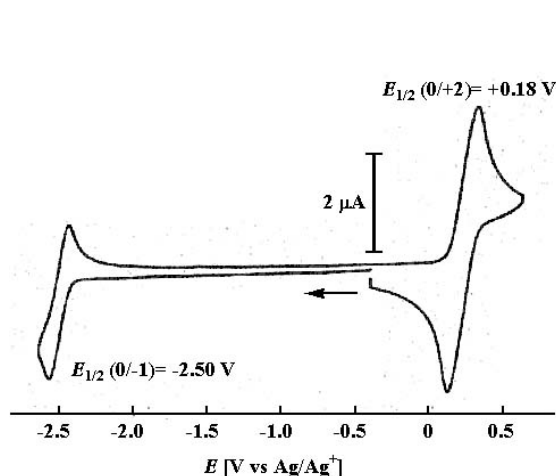


Figure 4. Cyclic voltammogram of diferrocenylbithiophene (4): Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in 0.1 mol dm⁻³ [Bu₄N][PF₆]/THF solution; scan rate, 200 mV s⁻¹; temperature, 233 K.

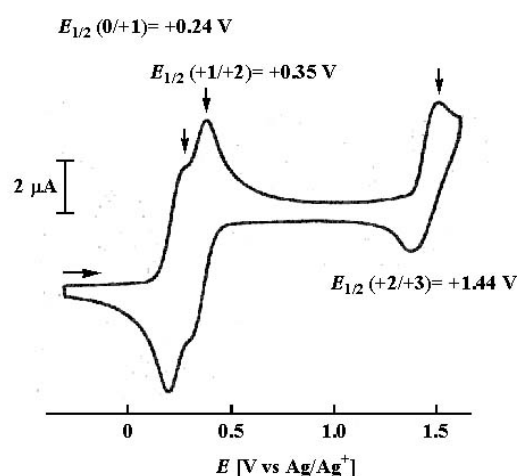
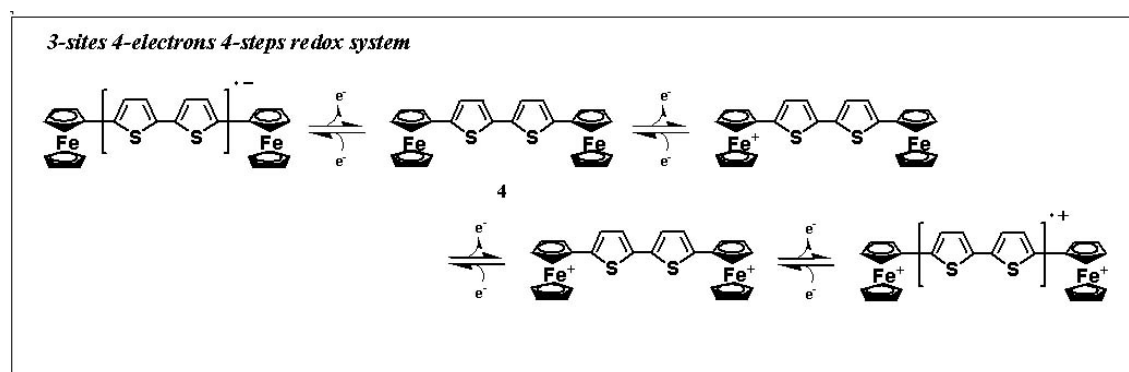


Figure 5. Cyclic voltammogram of compound 4: Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in 0.05 mol dm⁻³ [Bu₄N][B(C₆F₅)₄]/CH₂Cl₂ solution; scan rate, 200 mV s⁻¹; temperature, 293 K.



次にジフェロセニルトリチオフェン(7)の測定結果を Figure 6,7 に示す。

THF 溶媒下室温にて還元側、酸化側同時測定を行った。すると半波電位・2.30V にトリチオフェン部位の可逆な単電子移動過程が観測され、CV 測定条件化ラジカルアニオン種が安定であると示唆された。一方で、酸化側では先のビチオフェン誘導体と同様、フェロセンユニットからの 2 電子移動過程が一波で観測された。また、この場合先と同様に測定溶媒

をジクロロメタン、電解質を[Bu₄N][B(C₆F₅)₄]に変更し再度酸化側の測定を行ったが、やはりフェロセンユニットからの2電子移動過程は一段階で観測され、その後、半波電位 1.18V にトリチオフェン部位からの良好な可逆電子移動過程が観測された。よってジフェロセニルトリチオフェン(7)で観測された電子移動過程はトリチオフェン、フェロセン部位からの3中心4電子3段階の可逆電子移動過程となる。

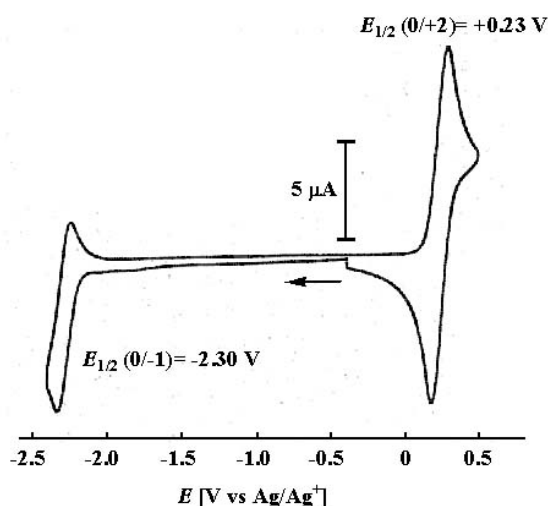


Figure 6. Cyclic voltammogram of differrocenylbithiophene (7): Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in 0.1 mol dm⁻³ [Bu₄N][PF₆]/THF solution; scan rate, 200 mVs⁻¹; temperature, 293 K.

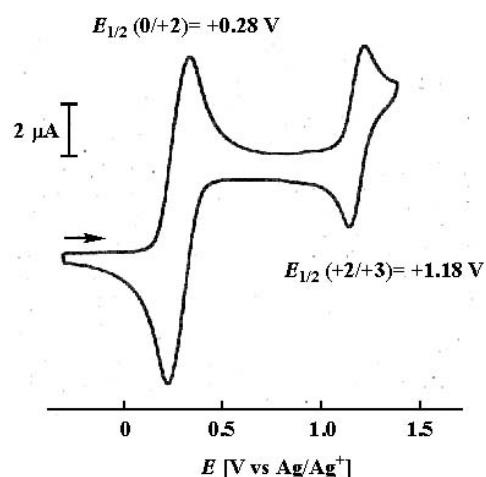
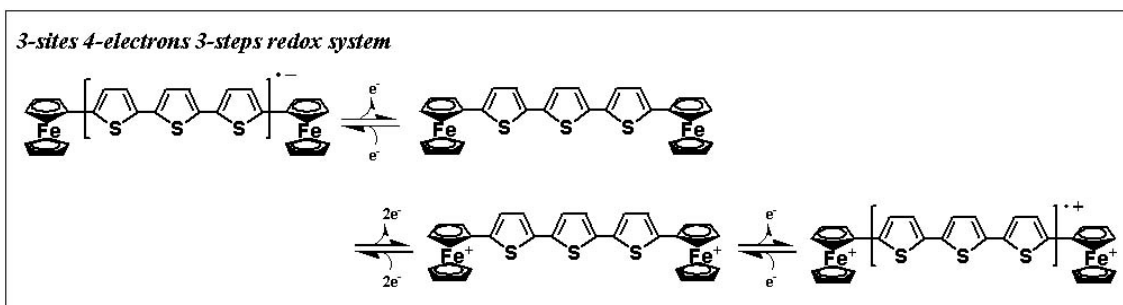
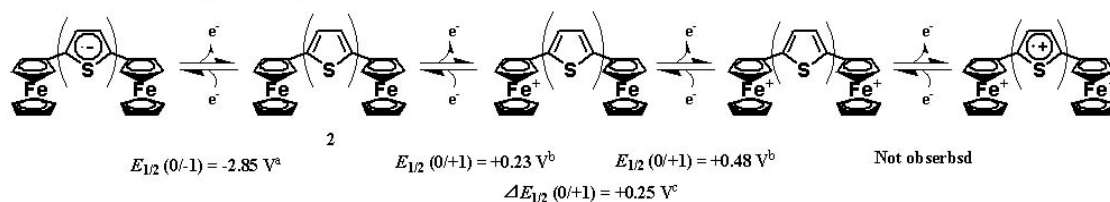


Figure 7. Cyclic voltammogram of compound 7: Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in 0.05 mol dm⁻³ [Bu₄N][B(C₆F₅)₄]/CH₂Cl₂ solution; scan rate, 200 mVs⁻¹; temperature, 293 K.

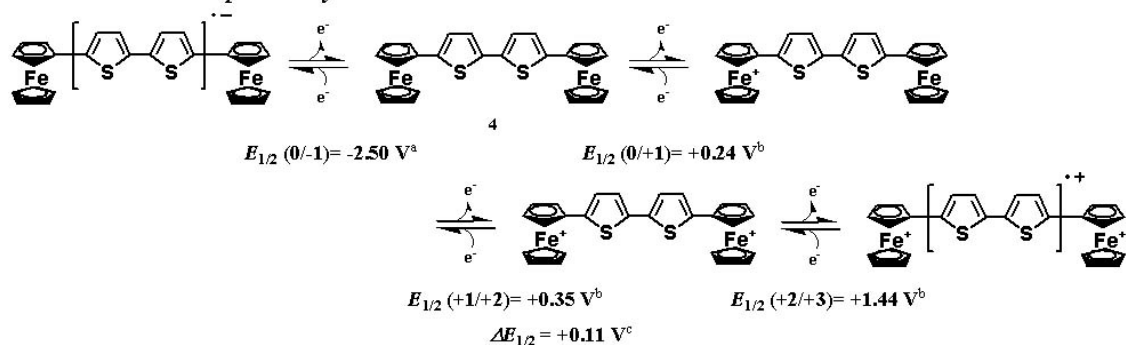


ジフェロセニルトリチオフェン(2)、ピチオフェン(4)、トリチオフェン(7)の酸化還元電位ならびに酸化還元過程をまとめると以下ようになる。

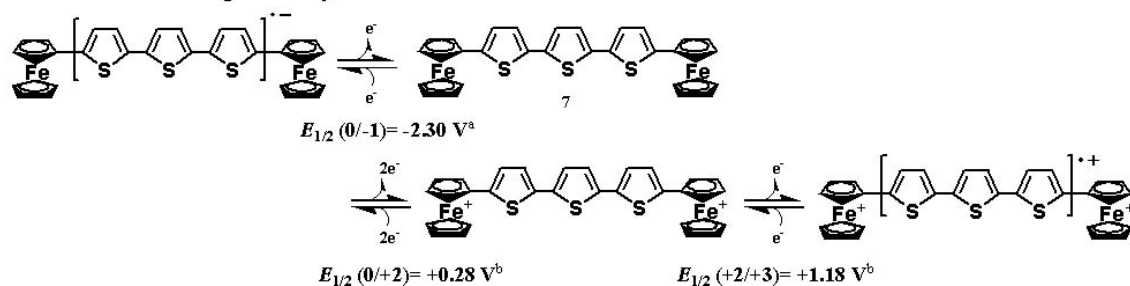
3-sites 3-electrons 3-steps redox system



3-sites 4-electrons 4-steps redox system



3-sites 4-electrons 3-steps redox system



^a Data collected in 2 mmol dm^{-3} THF solution containing $0.1 \text{ mol}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

^b Data collected in 2 mmol dm^{-3} CH_2Cl_2 solution containing $0.05 \text{ mmol}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

^c $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(+1/+2) - E_{1/2}(0/+1)$

有機部位の単電子還元($E_{1/2}(0/-1)$)は、半波電位が-2.85V、-2.50V、-2.30V とチオフエン、ピチオフエン、トリチオフエンの順でアノードシフトしていることがわかる。これはチオフエン環の増加に伴って有機部位の共役の拡張によって著しくアクセプター性が向上したことがわかる。また、両末端の2つのフェロセンユニットからの2電子移動過程は、チオフエン環の増加に伴って半波電位が減少し、チオフエン(2)では+0.25V、ピチオフエン(4)では0.11Vそしてトリチオフエン(7)では0Vになっていることがわかる。

分子内に等価なフェロセンユニットの2電子移動過程は混合原子価状態における金属中心間電子的相互作用の程度によって異なり⁵¹、この相互作用がまったくなければ2つのフェロセンユニットから2電子移動が同時に起こり、相互作用がある場合には2段階独立の電子移動が起こることが知られている。等価な二つのフェロセンユニットの電子移動(酸化)の電位差は、金属中心間相互作用が強いほど広く、この相互作用の強弱を決める重要な要因のひとつとして金属中心間の距離が挙げられる⁵²。つまり、金属中心間の距離が近いほど相互作用が強く、距離が遠いほど相互作用は弱くなる。そのため今回はフェロセン間のス

ペーサーの距離がチオフェン、ビチオフェン、トリチオフェンと増加するにつれて、混合原子価金属中心の相互作用が弱まるためだと考えられる。

さらに、有機部位の単電子酸化が、チオフェン誘導体(2)では測定可能な電位において観測されなかったのに対し、ビチオフェン(4)では 1.44V、トリチオフェン(7)の場合 1.18V に観測され、チオフェン環の増加に伴い共役の拡張によって有機部位のドナー性が向上しているのは明らかである。

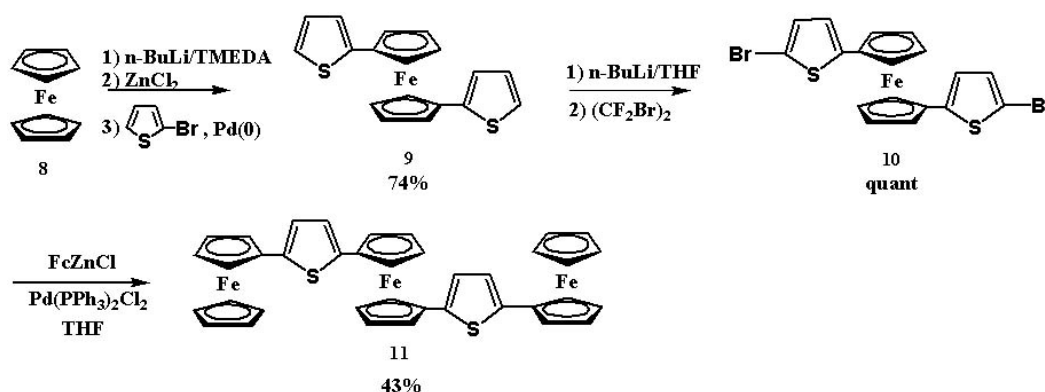
従って、フェロセンユニットを架橋するチオフェンのスペーサーの数によって分子の酸化還元過程、ならびに酸化還元電位のチューニングが可能であることが指示された。

3 トリフェロセニル化合物の合成と電気化学特性

3-1 トリフェロセニル化合物の合成。

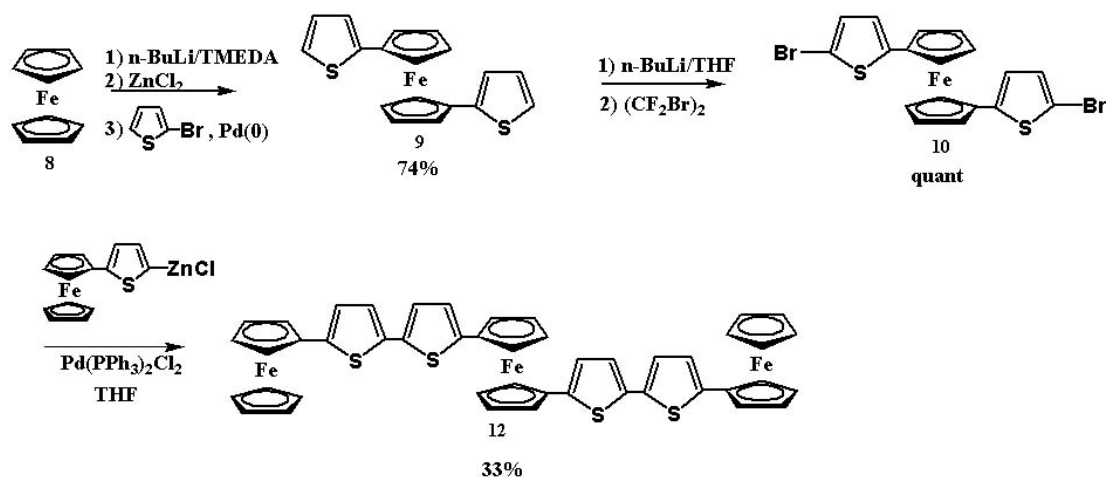
3-1-1 1-1'-ビス(2-(5-フェロセニルチエニル))フェロセン(11)の合成

フェロセン 8 から n-BuLi と塩化亜鉛で調整した亜鉛試薬に 2-ブロモチオフェンとをパラジウム(0)触媒存在下、カップリング反応させることにより 1,1'-ジチエニルフェロセン 9 を合成した。続いてチオフェン環上の 5 位の選択的ブロモ化は n-BuLi で 5 位をリチオ化した後に 1,2-ジブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンを作用させることにより定量的に行った。このジブロモ体 10 に対しパラジウム(II)触媒存在下カップリング反応を行うことによって、標的化合物の合成を達成した。



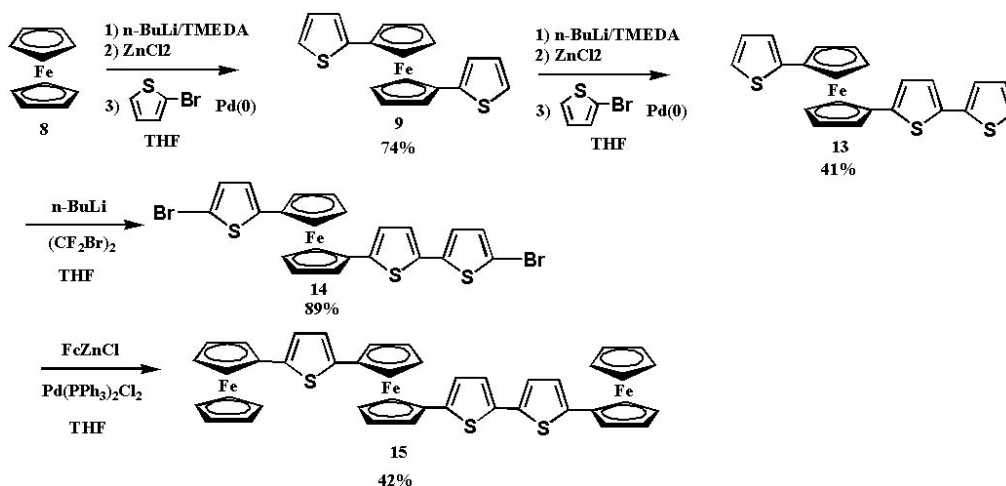
3-1-2 1-1'-ビス(2-(5-フェロセニルビチエニル))フェロセン(12)の合成

先と同様に 2-ブロモチオフェンとのカップリング反応によってフェロセンにチエニル基を導入した後、末端のブロモ化を行い合成前駆体であるジブロモ体を合成した、次にパラジウム(0)触媒下、塩化フェロセニルチエニル亜鉛を作用させることで標的化合物である 1-1'-ビス(2-(5-フェロセニルビチエニル))フェロセン 12 の合成を達成した。



3-1-3 1-(2-フェロセニルチエニル)-1'-(5-フェロセニルピチエニル)フェロセン(15)の合成

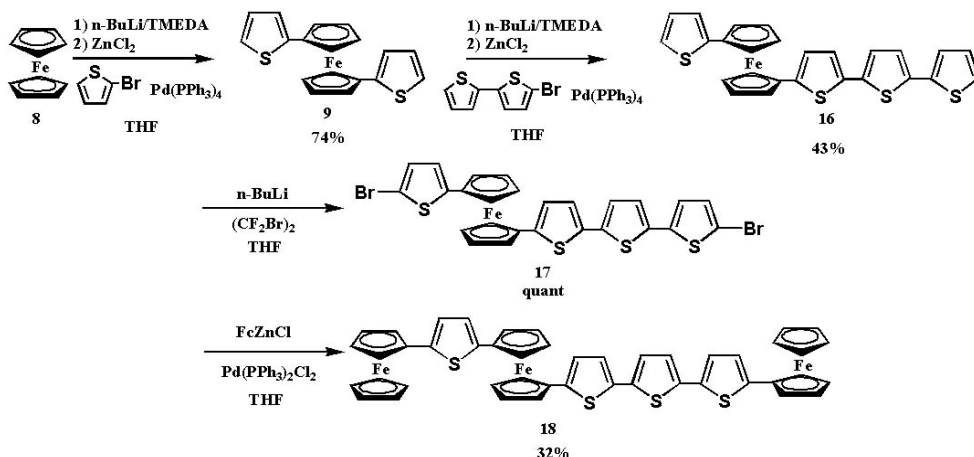
先と同様に 2-ブロモチオフェンとのカップリング反応によってフェロセンにチエニル基を導入した後、さらに BuLi と塩化亜鉛によって亜鉛試薬にした後に、2-ブロモチオフェン 1 等量を作用させることで、片側にチエニル基を導入した。その後は同様、両末端のブロモ化を行い、パラジウム(II)触媒存在下塩化フェロセニル亜鉛とのカップリング反応を行うことにより、目的化合物の合成を達成した。



3-1-4 1-(2-フェロセニルチエニル)-1'-(5-フェロセニルトリチエニル)フェロセン(18)の合成

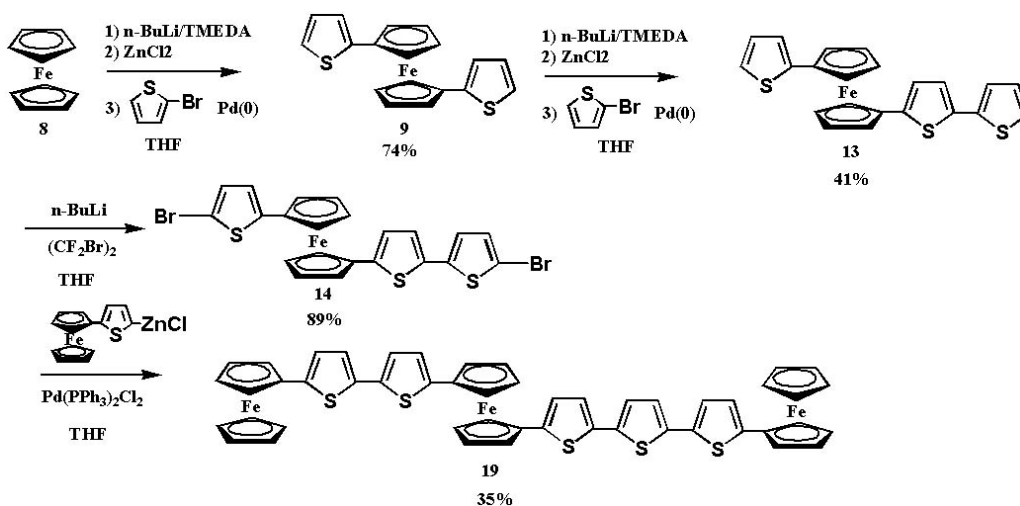
先と同様に 2-ブロモチオフェンとのカップリング反応によってフェロセンにチエニル基を導入した後、さらに BuLi と塩化亜鉛によって亜鉛試薬にした後に、2-ブロモピチオフェン 2 等量を作用させることで、片側にチエニル基を導入した。その後、両末端のブロモ化を行い、パラジウム(II)触媒存在下塩化フェロセニル亜鉛とのカップリング反応を行うこと

により、目的化合物の合成を達成した。



3-1-5 1-(2-フェロセニルトリチエニル)-1'-(5-フェロセニルピチエニル)フェロセン (19)の合成

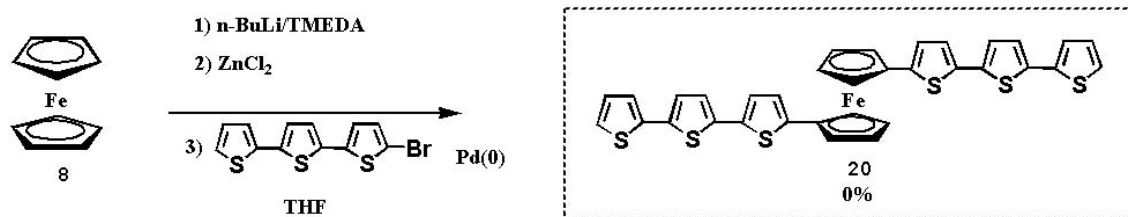
先と同様に 2-ブロモチオフェンとのカップリング反応によってフェロセンにチエニル基を導入した後、さらに BuLi と塩化亜鉛によって亜鉛試薬にした後に、2-ブロモチオフェン 1 等量を作用させることで、片側にチエニル基を導入した。その後は同様、両末端のブロモ化を行い、塩化フェロセニルチエニル亜鉛を作用させることで標的化合物の合成を達成した。



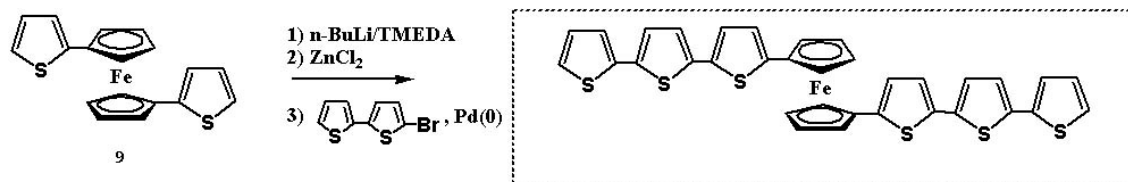
3-1-6 1-1'-ビス(2-(5-フェロセニルトリチエニル))フェロセンの合成検討

まず、フェロセンへのトリチエニル基の導入を行った。フェロセンから調整した亜鉛試薬に対して、2-ブロモトリチオフェンをパラジウム(0)存在下反応をさせたが、生成物は得

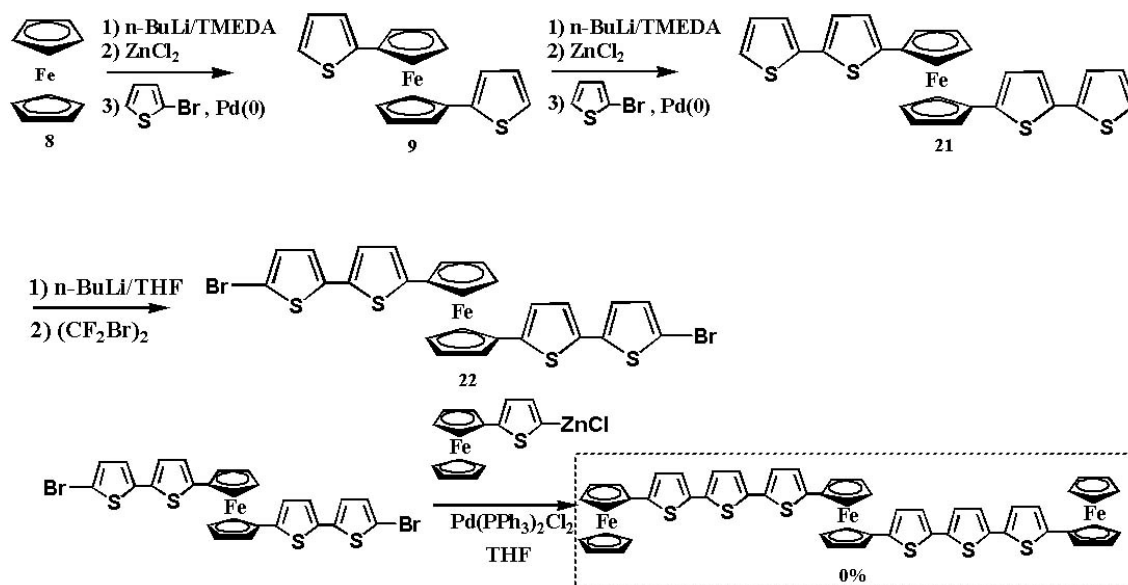
られず。フェロセンのみが回収される結果となった。



そこで、この反応は進行しないので、次に 1,1'-ビチエニルフェロセンとブロモビチオフェンのカップリング反応を試みた。こちらの反応も片側だけが置換されるのみであった。



最後に、ブロモビチオフェンと塩化フェロセニルチエニル亜鉛との反応で目的化合物の合成を試みたが、生成物は得られなかった。



3-2 電気化学特性

チオフェンをスペーサーとするトリフェロセン誘導体の測定結果を Figure 8,9 に示す。

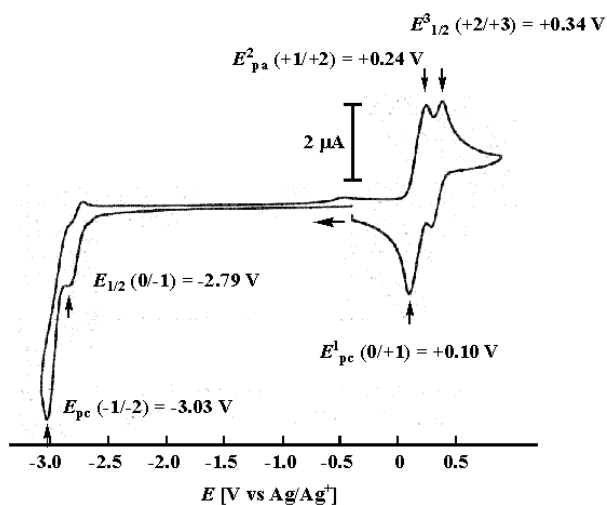


Figure 8. Cyclic voltammogram of compound 11:
 Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.1 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$ solution; scan rate, 100 mVs^{-1} ; temperature, 243 K .

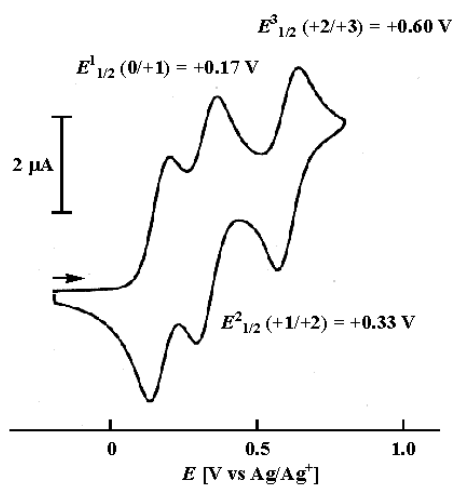
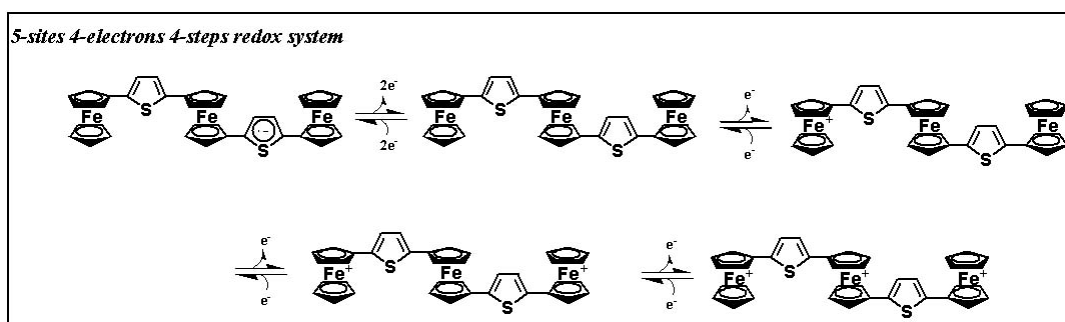


Figure 9. Cyclic voltammogram of compound 11:
 Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.05 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution; scan rate, 100 mVs^{-1} ; temperature, 293 K .

低温、THF 溶媒下、還元側の電位走査を行うと、半波電位-2.79V にチオフェンスペーサー一部に由来する可逆単電子還元波が観測された。さらにカソード側に掃引を行うと-3.03V にもう一方のチオフェンスペーサーに帰属される還元波は観測されましたが、対応する酸化波が観測されず不可逆であった。この結果よりジアニオンラジカルが測定条件化、不安定であることが支持された。一方で、酸化側の電位走査では 2 段階の酸化波が観測された。観測されたピークから考察すると、最初の酸化波は分子内の二つのフェロセン部位からの 2 段階酸化が重なっており、2 段階目の酸化波は残りのフェロセンユニットからの可逆な単電子移動と帰属される。溶媒を塩化メチレン、かさ高い電解質である $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を電解質にし再度測定を行ったところ。予想通り、分子内の 3 つのフェロセンユニットからの独立した三段階の可逆な酸化波がそれぞれ半波電位+0.17V, +0.33V, +0.60V に観測された。よってこの化合物では 5 中心 4 電子 4 段階の可逆な電子移動が観測された。



ピチオフェンをスペーサーとしたトリフェロセン誘導体の(12)の CV 測定結果を

Figure 10, 11 に示す。

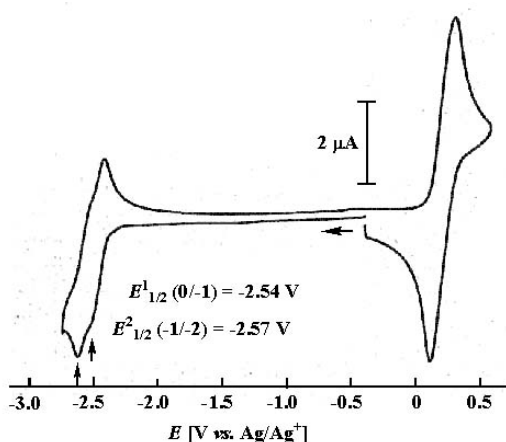


Figure 10. Cyclic voltammogram of compound 12:
Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in 0.1 mol dm⁻³ [Bu₄N][PF₆]/THF solution; scan rate, 200 mVs⁻¹; temperature, 253 K.

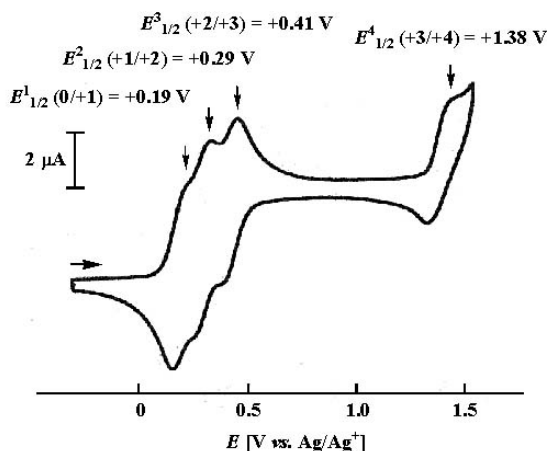
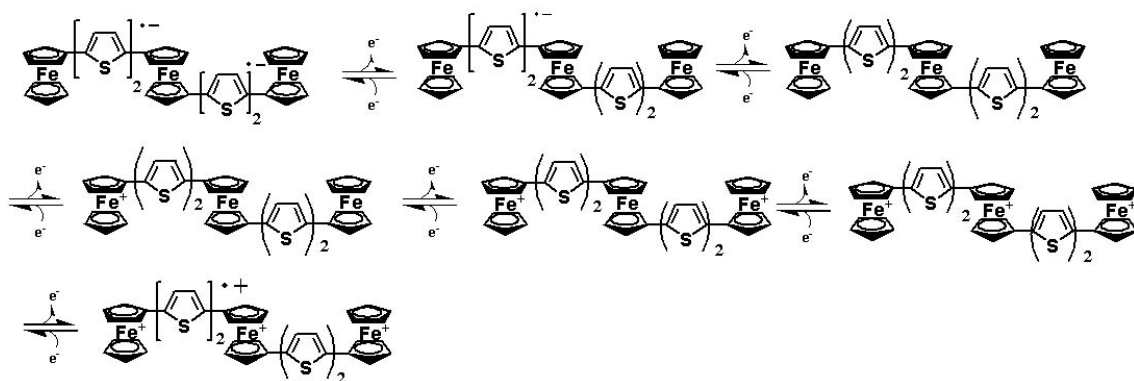


Figure 11. Cyclic voltammogram of compound 12:
Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in 0.05 mol dm⁻³ [Bu₄N][B(C₆F₅)₄]/CH₂Cl₂ solution; scan rate, 200 mVs⁻¹; temperature, 293 K.

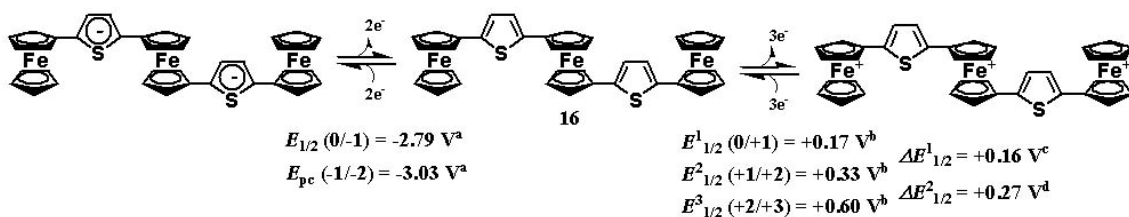
THF 溶媒下、低温で酸化側、還元側の同時測定を行うと、還元側では半波電位-2.54V、-2.57V の隣接した位置に分子内の二つのビチオフェンユニットからの同区立した 2 段階の還元波が観測された。酸化側では 3 つのフェロセン部位からの 3 電子移動が重なり、一波で観測された。測定溶媒をジクロロメタン、電解質を[Bu₄N][B(C₆F₅)₄]に変え酸化側、再度測定を行ったところ、0-0.5V の非常に近い電位範囲において 3 つのフェロセン部位の酸化に帰属される 3 段階の可逆な酸化波が観測された。さらに、アノード側掃引を行うと、半波電位+1.38V にビチオフェンラジカルカチオン種形成に由来する可逆単電子酸化が観測された。よってこの化合物は低温下、5 中心 6 電子 6 段階の可逆電子移動を達成した。

5-sites 6-electrons 6-steps redox system

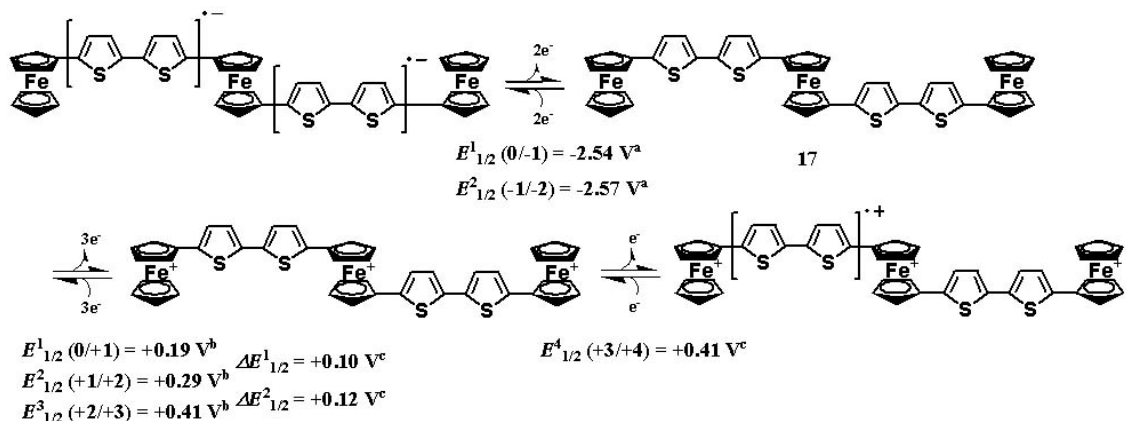


チオフェン、ビチオフェンをスペーサーとする対称なフェロセントリマーについての酸化還元過程の結果をいかに示す。

5-sites 4-electrons 4-steps redox system



5-sites 6-electrons 6-steps redox system



^a Data collected in 2 mmol dm^{-3} THF solution containing $0.1 \text{ mol}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

^b Data collected in 2 mmol dm^{-3} CH_2Cl_2 solution containing $0.05 \text{ mmol}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

^c $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{1/2} (+1/+2) - E_{1/2}^{2/2} (0/+1)$, ^d $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{2/2} (+1/+2) - E_{1/2}^{3/2} (0/+1)$

スペーサー部位での還元過程において、チオフエンと比較し、ビチオフエンでは還元電位のアノードシフトならびに安定な還元種の生成が確認され、結果的には電位差が小さいものの 2 段階の可逆な還元として観測された。

フェロセン部位の酸化過程においては、スペーサーがチオフエン、ビチオフエンのものを比較すると、ビチオフエンをスペーサーとしたほうが金属中心間の距離が遠くなるために、混合原子価状態における相互作用が弱まり、その結果として酸化還元電位差が減少していることがわかる。しかし、スペーサーがビチオフエンの場合、共役の拡張によってドナー性の向上によってビチオフエン部位の 1 段階の酸化過程が可逆で観測された。

それでは次に、非対称にチオフエンスペーサーを組み込んだ化合物の CV 測定の結果を示す。

Figure12、13 に 1-(2-フェロセニルチエニル)-1'-(5-フェロセニルビチエニル)フェロセン (15) の CV の結果を示す

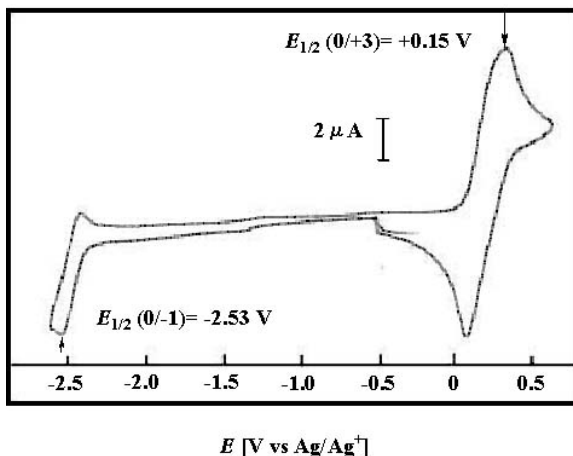


Figure 12. Cyclic voltammogram of compound 15: Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.1 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$ solution; scan rate, 100 mVs^{-1} ; temperature, 293 K.

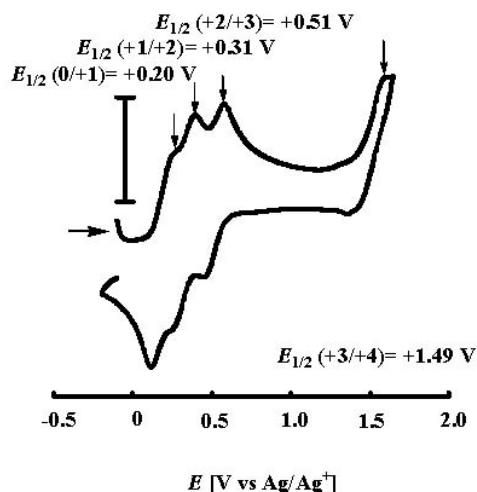
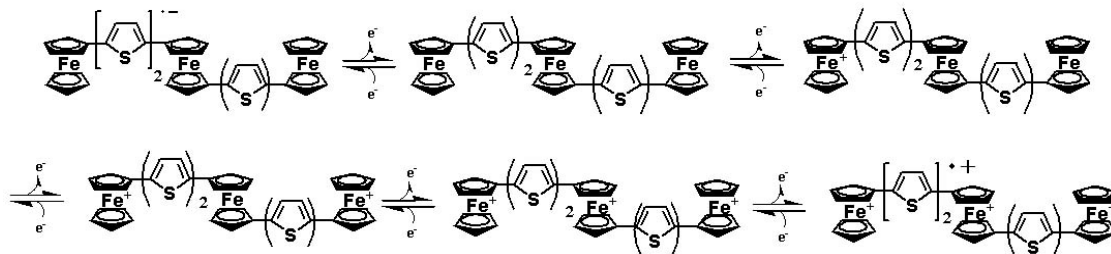


Figure 13. Cyclic voltammogram of compound 15: Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.05 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution; scan rate, 200 mVs^{-1} ; temperature, 293 K.

THF 溶媒下、室温で還元側、酸化側同時測定を行ったところ、半波電位 -2.53V にピチオフェン部位からの一電子還元が可逆に観測された、しかしながら低温で再度測定しても、チオフェン部位からの還元波は観測されず、さらに掃引をおこなっても、化合物の分解が起きてしまい、ラジカルジアニオン種の生成は確認されなかった。また酸化側では 3 つのフェロセンユニットからの三電子移動が一波で観測された。測定溶媒をジクロロメタン、電解質を $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ に変更し酸化側再度測定したところ、 -0.2 から -0.3V の非常に狭い範囲でフェロセンからの 2 電子移動が段階的に観測された、そして半波電位 0.51V に 3 つ目のフェロセンユニットからの酸化が確認された。さらに掃引を行うとピチオフェンラジカルカチオン種生成に由来する可逆な還元波が半波電位 1.49V に観測された。よってこの化合物は 5 中心 5 電子 5 段階の電子移動が確認されたことになる。

5-sites 5-electrons 5-steps redox system



次に Figure14, 15 に 1-(2-フェロセニルチエニル)-1'-(5-フェロセニルトリチエニル)フェロセン(18)の CV 測定の結果を示す。

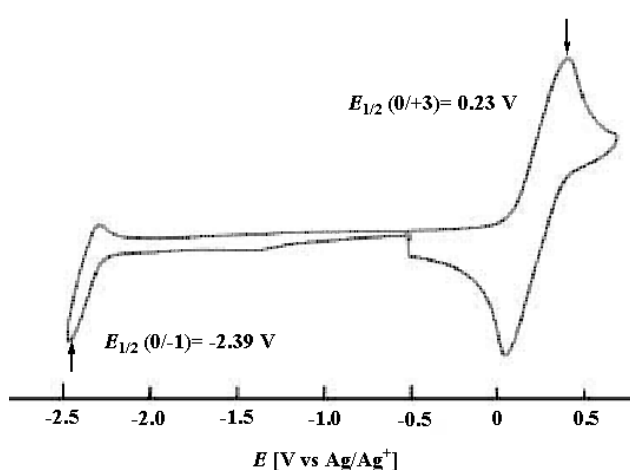


Figure 14. Cyclic voltammogram of compound 18:
Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in
0.1 mol dm⁻³ [Bu₄N][PF₆]/THF solution; scan rate,
200 mVs⁻¹; temperature, 293 K.

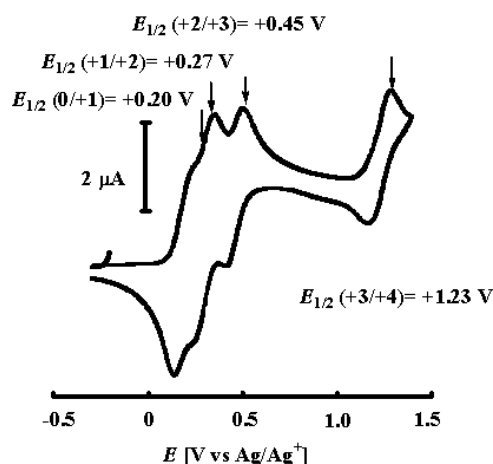
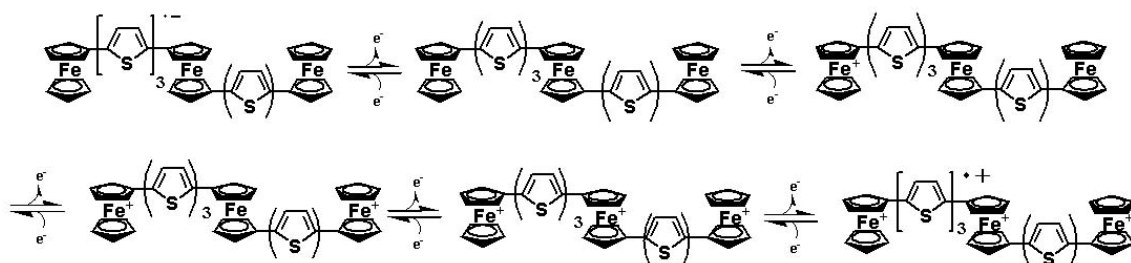


Figure 15. Cyclic voltammogram of compound 18:
Condition: concentration, 1 mmol dm⁻³ sample in
0.05 mol dm⁻³ [Bu₄N][B(C₆F₅)₄]/CH₂Cl₂ solution;
scan rate, 200 mVs⁻¹; temperature, 293 K.

THF 溶媒下、室温で還元側、酸化側同時測定を行ったところ、半波電位-2.39V にトリチオフェン部位からの一電子還元が可逆に観測された、先ほどの化合物と同様、低温で再度測定しても、チオフェン部位からの還元波は観測されず、さらに掃引をおこなっても、化合物の分解が起きてしまい、ラジカルジアニオン種の生成は確認されなかった。また酸化側では3つのフェロセンユニットからの三電子移動が半波電位 0.23V に一波で観測された。測定媒体(ジクロロメタン、電解質:[Bu₄N][B(C₆F₅)₄])を変更し再度測定を行った。すると-0.2 から-0.3V の先ほどよりも狭い範囲でフェロセンからの 2 電子移動が段階的に観測された、そして半波電位 0.45V に 3 目目のフェロセンユニットからの酸化が確認された。さらに掃引を行うとトリチオフェンラジカルカチオン種生成に由来する可逆な還元波が半波電位 1.49V に観測された。よってこの化合物でも室温下において 5 中心 5 電子 5 段階の電子移動が確認されたことになる。

5-sites 5-electrons 5-steps redox system



最後に Figure16, 17 に 1-(2-フェロセニルトリチエニル)-1'-(5-フェロセニルピチエニル)フェロセン(19)の CV 測定結果を示す。

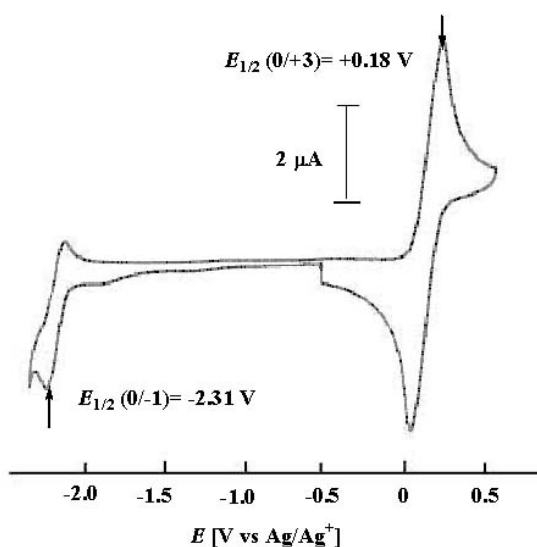


Figure 16. Cyclic voltammogram of compound 19:
Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.1 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$ solution; scan rate, 200 mVs^{-1} ; temperature, 293 K .

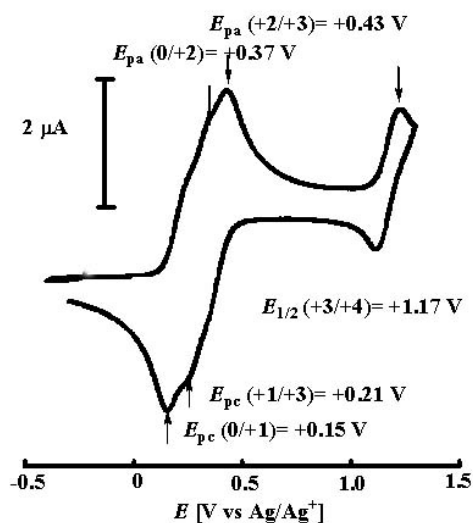
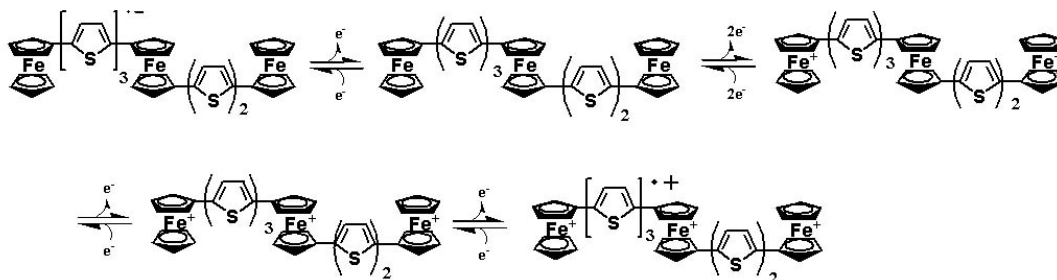


Figure 17. Cyclic voltammogram of compound 19:
Condition: concentration, 1 mmol dm^{-3} sample in 0.05 mol dm^{-3} $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution; scan rate, 200 mVs^{-1} ; temperature, 293 K .

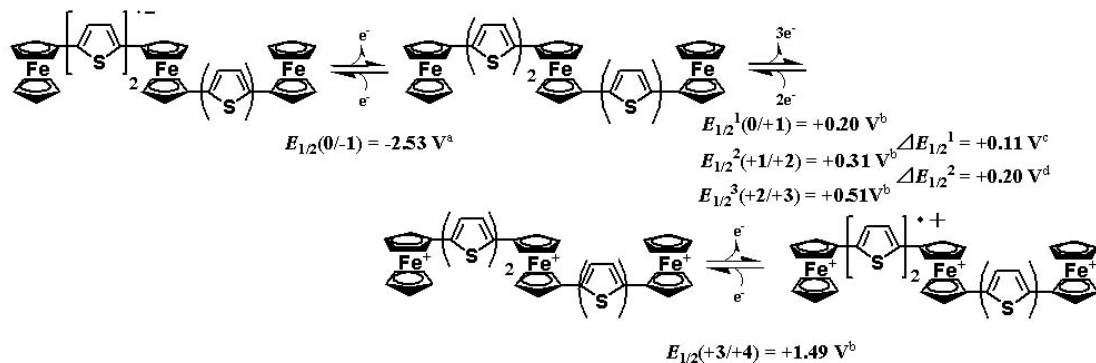
同様に THF 溶媒下、室温で還元側、酸化側同時測定を行ったところ、半波電位 -2.31 V にトリオフェン部位からの一電子還元が可逆に観測された、先ほどの化合物と同様、低温で再度測定しても、ピチオフェン部位からの還元波は観測されず、さらに掃引をおこなっても、化合物の分解が起きてしまい、ラジカルジアニオン種の生成は確認されなかった。また酸化側では 3 つのフェロセンユニットからの三電子移動が半波電位 0.18 V に一波で観測された。測定媒体(ジクロロメタン、電解質: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$)を変更し再度測定を行った、しかし、今回はフェロセン部位の 2 電子酸化過程が酸化電位 $+0.37 \text{ V}$ に一波で観測され、その後、一電子酸化波が観測された、還元波に関しては、還元電位 $+0.21 \text{ V}$ に二電子移動が観測された後に還元電位 0.15 V に還元波が観測された。また酸化側さらに掃引を行うと、半波電位 1.17 V にトリチオフェン部位のラジカルカチオン種生成に由来する可逆な酸化波が観測された。よってこの化合物は 5 中心 5 電子 4 段階の電子移動過程を観測された。

5-sites 5-electrons 4-steps redox system

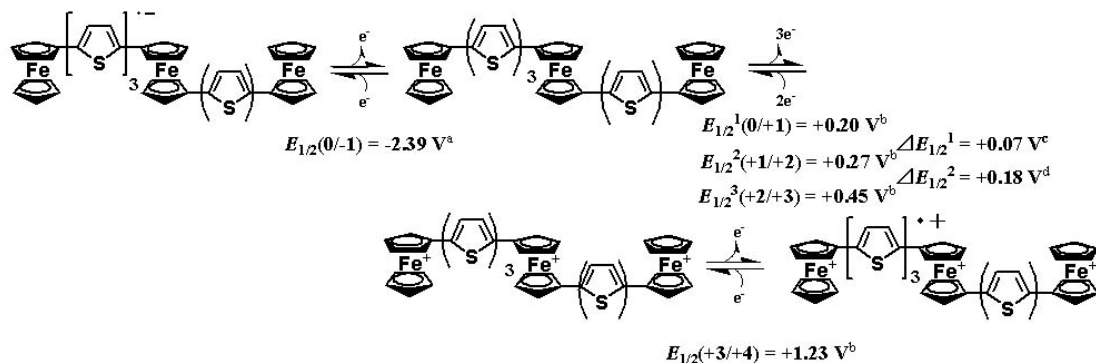


それでは、非対称なフェロセントリマーについての電子移動過程を以下にまとめる

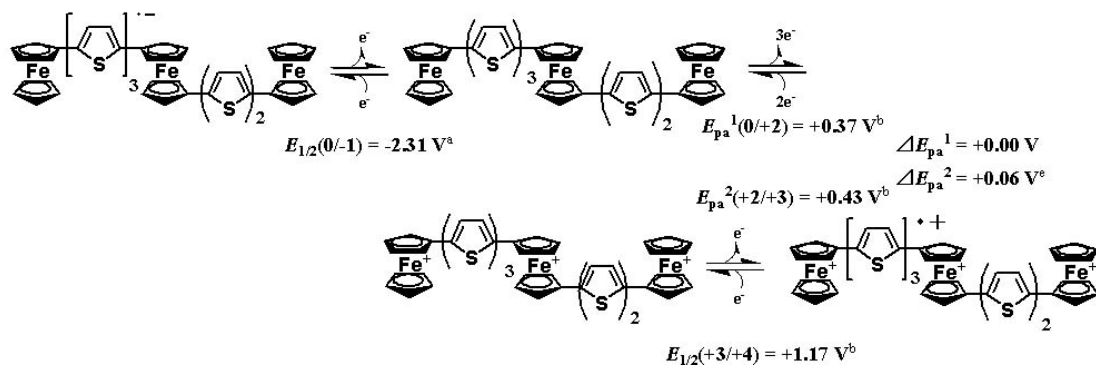
5-sites 5-electrons 5-steps redox system



5-sites 5-electrons 5-steps redox system



5-sites 5-electrons 4-steps redox system



^a Data collected in 2 mmol dm^{-3} THF solution containing $0.1 \text{ mol}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

^b Data collected in 2 mmol dm^{-3} CH_2Cl_2 solution containing $0.05 \text{ mmol}^{-3} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

^c $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^1(+1/+2) - E_{1/2}^2(0/+1)$, ^d $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^2(+1/+2) - E_{1/2}^3(0/+1)$

^e $\Delta E_{1/2} = E_{pa}^1(+1/+2) - E_{pa}^2(0/+1)$

非対称化合物の還元過程は、すべての化合物において室温で良好な 1 電子還元が観測さ

れ、そのラジカルアニオン種の安定性が示唆された。先に示したチオフェン、ピチオフェンをスペーサーとした対称なトリフェロセンでは、低温化でのみ、その可逆性が観測されたのに対し今回の場合、それは室温で観測された。その理由として対称なチオフェンスペーサーの場合、一電子還元により得られるラジカルアニオンは安定なものの有機部位の還元電位が非常に接近しているためほぼ同時に二段階の還元が起こり不安定なラジカルジアニオン種が生成しているため室温では可逆性が得られないと考えられる。今回の場合ではスペーサーの長さの違いによりそれぞれの還元電位が異なるため室温で安定なラジカルアニオン種のみが生成しその可逆性が観測されたと考えられる。

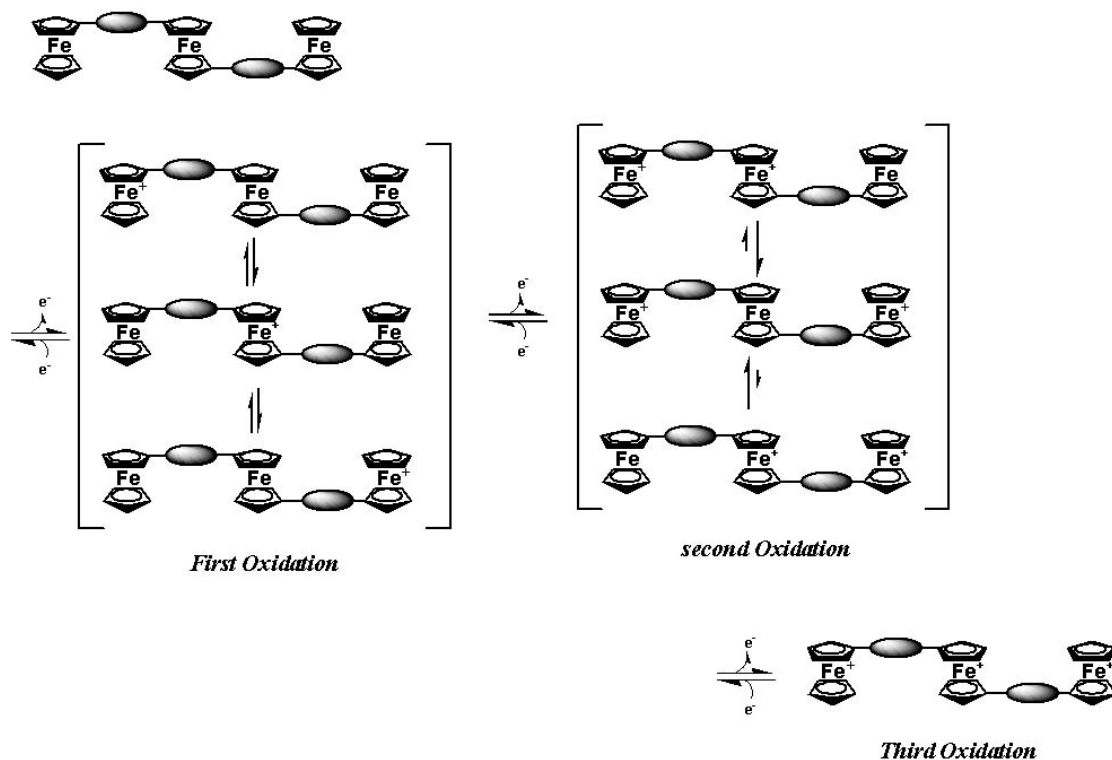
それぞれの還元電位を見ると、ターチオフェンを有する物とピチオフェンを有するものではターチオフェンを有するものの還元電位の方がアノードシフトしている。これは、共役の拡張によるアクセプター性の向上のためだと考えられる。フェロセン部位の酸化過程においては、スペーサーがチオフェン、ピチオフェン、トリチオフェンのものを比較すると、ピチオフェン、トリチオフェンとよりチオフェンの枚数が多いスペーサーとしたほうが金属中心間の距離が遠くなるために、混合原子価状態における相互作用が弱まり、その結果として酸化還元電位差が減少していることがわかり、化合物 **19** では 2 電子が一波で観測された

また、有機部位の酸化過程は。スペーサーにトリチオフェン、ピチオフェンを有するものを比べるとやはりトリチオフェンを有するもののほうがカソードシフトしている。これは共役の拡張によりドナー性の向上が見られた結果である。また同様のチオフェンスペーサーの酸化ならびに還元過程において見ると、チオフェンの枚数が増えるほど酸化、還元半波電位はカソードシフトにシフトしていた。

これらの分子は室温下で 5 中心 5 電子の酸化過程を達成した。

また、これらのフェロセントリマーの酸化過程を考察すると、第一酸化波は中心のフェロセンで起こり、その後末端のフェロセニル基との間で電荷の非局在化が起こり、3 種の平衡状態として存在していると予想できる。しかし、第二酸化波では末端フェロセン中央のフェロセンとが酸化したジカチオン種はクーロン反発によって不安定化されるため両末端上にカチオン種が分極した状態に平衡が偏っていると考えられる。そのため第三酸化波は中央フェロセンから起こると考えるのが妥当であると思われる。

Oxidation Proces



よって、フェロセンユニット間をチオフエン、ピチオフエン、ターチオフエンで架橋したこれらのフェロセンダイマー、トリマーではスペーサーの長さ依存した特長的な酸化還元特性を示し、そのスペーサーの長さで酸化過程のチューニングが可能であり、また有機部位からの段階的な酸化還元過程が可能であると明らかとなった。

4 実験の部

4-1 実験項

本研究では以下に示す分析機器を用いた

<分析機器>

- ・ 融点測定：Aldrich Laboratory Devices Mel-Temp
- ・ 質量分析：JEOL JMS-700
- ・ 赤外吸収スペクトル：日本分光 JASCO FT/IR-7300
- ・ 核磁気共鳴スペクトル：BRUKER AC-400P
- ・ 元素分析：柳本制作所 MT-3

シリカゲル（カラムクロマトグラフィー）：Kiselegel 60 (70-230) mesh

CV 測定

CV 測定装置はサイプレスシステムズ社の CS-1090 型電気分析システム及び FR001 型ファラデーシールドケースを用いた。

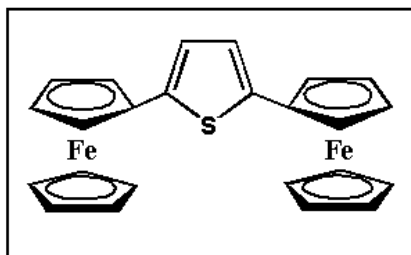
CV 用作用電極は、EE 040-Glassy-carbon Mini-electrode (1 mm disk, PEEK-polyether ether ketone) を用いた。対電極は、EE 011-Platinum electrode を用いた。参照電極は、EE 008-Miniature Reference electrode (製品は Ag/AgCl 電極であり、Ag ワイヤの先端部に AgCl 被膜がしてある。この被膜部分を削除することにより Ag ワイヤとして使用)を用い、Ag/Ag+(0.01 mol dm⁻³ 硝酸銀/アセトニトリル溶液電解質溶液)電極を使用した。

CV 測定に用いたアセトニトリル、ジクロロメタンは蒸留精製したものをを用いた。支持電解質テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート([Bu₄N][PF₆]) は市販のものをを用いた。支持電解質テトラブチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート([Bu₄N][B(C₆F₅)₄])はテトラブチルアンモニウムブロミドとリチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル)ボレートから合成、精製したものをを用いた。参照電極用硝酸銀は市販の物を用いた。

試薬

各種試薬は必要に応じて常法により精製した。各種溶媒は常法により乾燥精製して反応に用いた。

2,5-ジフェロセニルチオフェンの合成



100ml の三口フラスコにフェロセン(3.900g; 20.96mmol) 及び攪拌子をいれ、窒素雰囲気下にした、乾燥 THF(40ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.46M ペンタン溶液; 24.82mmol)を加えて 0°Cで 1 時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した二塩化亜鉛(3.587g; 26.32mmol)を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、2,5-ジプロモチオフェン(0.901g; 3.73mmol)を THF に溶かしキャヌラーにて三口フラスコに入れた。その後ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド(0.301g; 0.43mmol)を加え、還流下 18 時間攪拌した。室温まで冷却し、希釈した塩酸を注ぎ、エーテルで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した、シリカゲルを加えて濃縮、乾燥することでシリカゲルへ吸着させた。展開溶媒をヘキサンとしたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物である 2,5-ジフェロセニルチオフェンを(1.128g; 2.61mmol; 70%)で得た

Product data:

orange crystals; mp >300°C;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.11(s, 5H, free-Cp), 4.27(t, J = 1.8 Hz, 4H, C_5H_4), 4.56(t, J = 1.8 Hz, 4H, C_5H_4), 6.81(s, 2H, ArH)

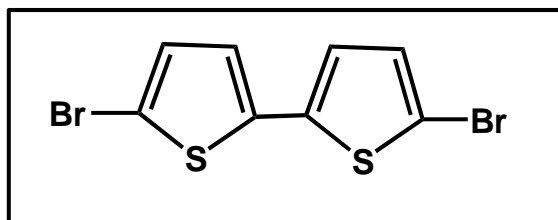
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) d 66.6, 68.5, 69.9, 80.4, 122.3, 140.6;

IR (KBr) 1103, 1024, 806, 789, 507, 479 cm^{-1}

MS (70 eV) m/z 452 (M^+);

Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{S}$: C, 63.75; H, 4.46. Found: C, 63.66; H, 4.61

5,5'-ジブロモ 2-2'-ビチオフェンの合成



100ml の三口フラスコに攪拌子と 2,5 ジブロモチオフェン (5.282 g;22.09mmol) を加えてアルゴン雰囲気にした。THF に溶解させた後、-78°Cに冷却し、t-ブチルリチウムを 30 分かけて滴下した、-78 度で 30 分攪拌後、塩化銅(II)(2.998g 22.31mmol)加えて室温で12 時間攪拌した。反応溶液に水を加え、塩酸酸性にした後、エーテルで抽出、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、シリカゲルを加え濃縮、乾燥することでシリカゲルに化合物を吸着させた。これを展開溶媒ヘキサンとするカラムクロマトグラフィーにて分離精製することによって 5,5'-ジブロモ 2-2'-ビチオフェン(1.424g; 4.394mmol 40%)を無色の結晶で得た。

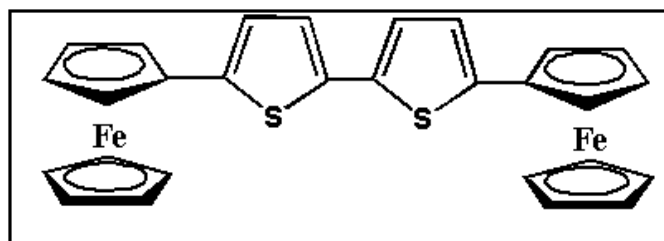
Product data

Colorless crystals

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.85 (d, $J = 3.9\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.96 (d, $J = 3.9\text{Hz}$, 2H, ArH)

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 111.5, 124.1, 130.7, 137.8.

5,5'-ジフェロセニル-2-2'-ビチオフェンの合成



100ml の三口フラスコにフェロセン(1.444g; 7.76mmol) 及び攪拌子をいれ、窒素雰囲気下にした、乾燥 THF(40ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57M ペンタン溶液;5ml; 7.85 mmol)を加えて 0°Cで 1 時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した二塩化亜鉛(0.998g; 7.32mmol)加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、5,5'-ジブromo 2-2'-ビチオフェン(0.494g; 1.52mmol)を THF に溶かしキャヌラーにて三口フラスコに入れた。その後ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド(0.172g; 0.25mmol)加え、還流下 18 時間攪拌した。室温まで冷却し、希釈した塩酸を注ぎ、エーテル,ジクロロメタンで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過した、シリカゲルを加えて濃縮、乾燥することでシリカゲルへ吸着させた。展開溶媒をヘキサン:クロロホルム=1:2 としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物である 5,5'-ジフェロセニル-2-2'-ビチオフェンを(0.371g; 0.69mmol; 46%)で得た。

Product data

orange crystals

mp > 170 °C (decomp.)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.12 (s, 10H, free-Cp), 4.30 (t, $J = 1.7$ Hz, 4H, C5H4), 4.58 (t, $J = 1.7$ Hz, 4H, C5H4), 6.90 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, ArH), 6.96 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, ArH);

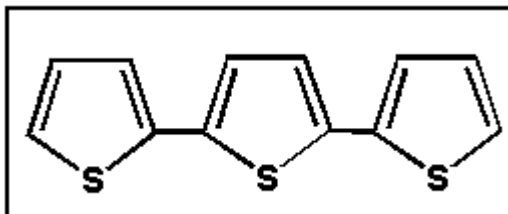
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 66.8, 68.8, 70.1, 79.8, 122.9, 123.1, 135.1, 142.0,

IR (KBr) 3071, 1638, 1544, 1427, 1247, 1103, 1002, 883, 813, 797, 646, 509, 494, 475 cm^{-1}

MS (70 eV) m/z 534 (M^+)

Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{S}_2$: C, 62.94; H, 4.15; Found C, 62.68; H, 4.17.

ターチオフェンの合成



枝つきフラスコに攪拌子とあらかじめ暖めておいたマグネシウム(0.317g, 13.04mmol)を入れ窒素雰囲気下にしエーテル(20ml)を加え 2-ブロモチオフェン(1.405g, 8.62mmol)キャヌラを用いてゆっくり滴下した。滴下後 2 時間攪拌させ Grignard 試薬を発生させた。この反応溶液を 2,5-ジブロモチオフェン(0.793g, 3.32mmol) [1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)ジクロリド(0.117g; 0.22mol)/エーテル(30ml)溶液に加えるた。15 時間攪拌後、反応溶液に水を加え塩酸で酸性化にした後、エーテル、ジクロロメタンで抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、シリカゲルを加え溶媒を留去し生成物を吸着させた。これを展開溶媒に n-ヘキサンとしたカラムクロマトグラフィーで分離精製することでターチオフェン(0.517g, 2.25mmol ;63%)で得た。

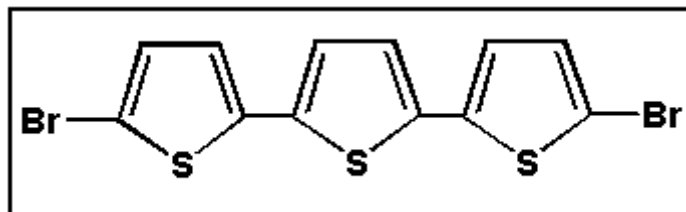
Product data

Grenn powder

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz)

δ : 7.02 (dd, $J = 3.6, 5.1$ Hz, 2H, ArH), 7.07 (s, 2H, ArH), 7.17 (dd, $J = 0.8, 3.6$, 2H, ArH), 7.22 (dd, $J = 0.8, 5.1$ Hz, 2H, ArH)

ジブロモターチオフェンの合成



100ml のナス型フラスコに攪拌子とターチオフェンを(0.558g; 2.25mmol)を入れ四塩化炭素に溶解しその後 N-ブロモスクシンイミド(1.01g; 5.62mmol)を加えて過塩素酸をスポイトで滴下して室温下にて 5 時間攪拌した、その後炭酸カリウムを加えクエンチした後ろ過し所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去して、化合物をシリカに吸着させた、これを n-ヘキサンを展開溶媒とするカラムクロマトグラフィーにより分離精製することによりジブロモターチオフェン(0.654g; 1.61mmol; 72%)を得た

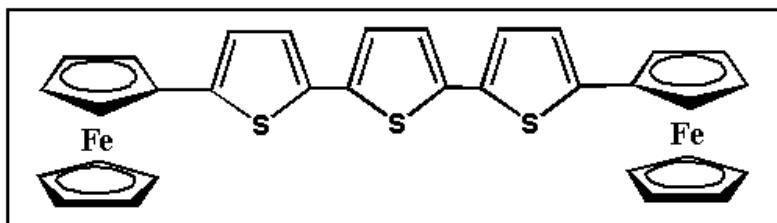
Product data

Light green crystals

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 6.90 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 6.97 (d $J = 3.8$ Hz, 2H, ArH), 6.99 (s 2H, ArH);

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ : 111.3, 123.9, 124.6, 130.7, 135.5, 138.3

ジフェロセニルターチオフェンの合成



三口フラスコにフェロセン(1.644g; 8.84mmol)と攪拌子をいれ窒素雰囲気下にした。THF(30ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57Mn-ペンタン溶液; 5.6ml; 8.41mmol)を敵下した後、0°Cで1時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した2塩化亜鉛(1.146g; 8.41mmol)を加えて室温で2時間攪拌した。その後ターチオフェン(0.334; 0.82mmol)とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリドを(0.153g 0.22mmol)を加えて還流下18時間攪拌した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後ジクロロメタンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 2:1とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することでジフェロセニルターチオフェン(0.165g 33%)で得た。

product data

red powder

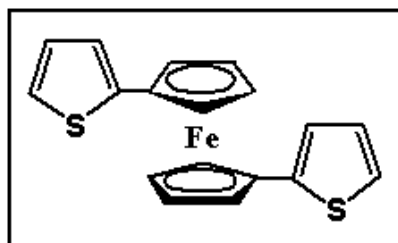
$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 4.13 (s, 10H, free-Cp), 4.31 (t, $J = 3.7\text{Hz}$, 2H, C_5H_4), 4.58 (t, $J = 1.8\text{Hz}$, 4H, C_5H_4), 6.91, (d, $J = 3.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.99 (d, $J = 3.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 7.05 (s, 2H, ArH)

IR (KBr) ν : 3075, 1655, 1529, 1429, 1232, 1104, 1002, 809, 794, 646, 503

MS (70 ev) m/z 616 (M⁺)

Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{S}_3$: C, 62.35 ; H, 3.92; Found C, 62.37; 4.03.

1,1'-ジチエニルフェロセンの合成



枝つきフラスコを窒素置換し、フェロセン(2.790g; 15.1mmol)を入れ、ヘキサン 30ml に溶解する、その後 0°C に冷却して n-BuLi(19.1ml; 1.58M/n-ヘキサン溶液), TMEDA(5ml) を加えて、2 時間還流させた、その後室温まで戻し、予め過熱した塩化亜鉛(4.08g; 30.0mmol) を三口フラスコにいれ窒素置換した、そこに THF(40ml) を入れそこに枝つきフラスコのけん濁溶液をカメラにより滴下した、THF (40ml) で枝つきフラスコ内の固体を洗ってさらに滴下する。室温で 2 時間攪拌し、そこに 2-ブロモチオフェン(4.92g; 30.0mol) とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを加えて還流下 18 時間反応させた。水でクエンチ塩酸で酸性化した後、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去し、生成物を吸着させた。その後、ヘキサン;塩化メチレン = 20:1 の展開溶媒で分離精製することで 1,1'-ジチエニルフェロセン(3.33g 9.51mmol)を得た

Product data

Orange crystals

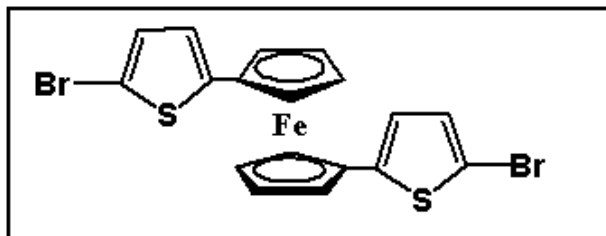
¹H NMR (400MHz, CDCl₃)

δ : 4.20 (t, J = 1.8Hz, 4H, C₅H₄), 4.43 (t, J = 1.8Hz, 4H, C₅H₄), 6.86-6.88 (m, 4H, ArH),

7.12 (dd, 2.2, 4.1 Hz, 2H, ArH)

¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ : 68.6, 70.5, 81.4, 122.5, 127.2, 141.8.

1,1'-ビスブロモチエニルフェロセンの合成



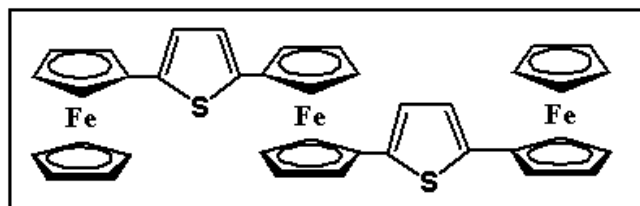
三口フラスコに 1,1'-ジチエニルフェロセン(0.400g 1.14mmol)を入れ窒素置換した、そこに THF(40ml)を加え、-78℃まで冷却した、その後 n-BuLi(1.59ml; 1.58M; n-ヘキサン溶液)を加えて 1 時間攪拌した、その後 1,2 ジブロモテトラフルオロエタン(0.3ml; 0.650g 2.50mmol)を加えて室温下攪拌した。その後水によりクエンチし塩酸により酸性化した後にクロロホルムで抽出し有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去し n-ヘキサン: クロロホルム=5:1 の展開溶媒でカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより 1,1'-ビスブロモチエニルフェロセン(0.549g 1.14mmol; quant)を得た

Product Data

^1H NMR (400MHz, CDCl_3)

δ : 4.23 (t, $J = 1.8\text{Hz}$, C_5H_4), 4.40 (t, $J = 1.8\text{Hz}$, 4H, C_5H_4), 6.59 (d, $J = 3.8\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.79 (d, $J = 3.8\text{Hz}$, 2H, ArH)

1,1'-ビス(2-(5-フェロセニルチエニル))フェロセンの合成



枝つきフラスコにフェロセン(1.350g; 7.26mmol)と攪拌子をいれアルゴン雰囲気下にした。THF(30ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57M・n-ペンタン溶液; 5.5ml; 8.64mmol)を敵下した後、0°Cで1時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した二塩化亜鉛(0.990g; 7.26mmol)を別の枝つきフラスコに入れそこにTHF 30ml 加え超音波洗浄機により溶解させた。塩化亜鉛溶液をフェロセン溶液にキャヌラーを使って加え2時間攪拌した。三口フラスコに1,1'-ビスブromoチエニルフェロセン(0.351g 0.69mmol)テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド(110mg 0.16mmol)を加えて還流下18時間攪拌した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 2:1 とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.511g 43%)で得た。

Product data

orange crystals; mp >195 °C (decomp.)

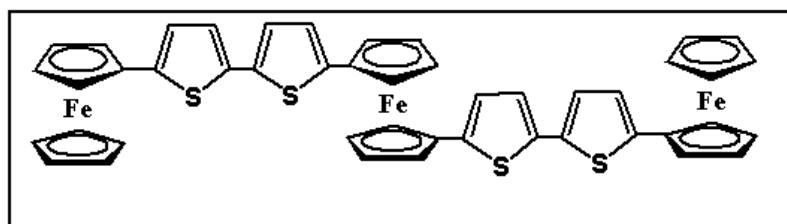
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (s, 10H, free-Cp), 4.24 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 4.28 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 4.44 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 4.56 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 6.72 (d, J = 3.5 Hz, 2H, ArH), 6.78 (d, J = 3.5 Hz, 2H, ArH)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 66.6, 68.3, 68.5, 69.9, 70.4, 80.5, 81.7, 122.5, 122.7, 139.4, 140.7

IR (KBr) 3088, 1655, 1410, 1104, 1065, 1026, 1002, 662, 809, 647, 529, 496, 474 cm⁻¹;

MS (70 eV) m/z 718 (M⁺)

.1-1'-ビス(5-(5'フェロセニル(2;2')ピチエニル))フェロセンの合成。



枝つきフラスコにチエニルフェロセン(0.606g; 2.13mmol)と攪拌子をいれアルゴン雰囲気下にした。THF(30ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57M・n-ペンタン溶液; 1.5ml; 2.39mmol)を敵下した後、0°Cで1時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した二塩化亜鉛(0.394g; 2.89mmol)を別の枝つきフラスコに入れそこにTHF 30ml加え超音波洗浄機により溶解させた。塩化亜鉛溶液をフェロセン溶液にキャヌラーを使って加え2時間攪拌した。三口フラスコに1,1'-ビスプロモチエニルフェロセン(0.274g 0.69mmol)テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド(58mg 0.083mmol)を加えて還流下18時間攪拌した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 2:1とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.158g 33%)で得た。

Product data

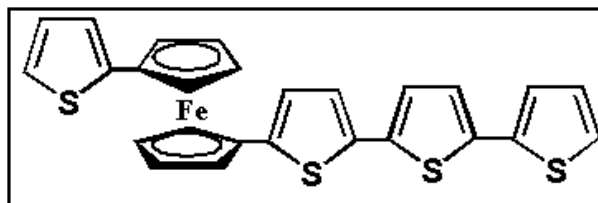
red powder; mp >205 °C (decomp.)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.13 (s, 10H, free-Cp), 4.27 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 4.30 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 4.50 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄); 4.57 (t, J = 1.8 Hz, 4H, C₅H₄), 6.77 (d, J = 3.7 Hz, 2H, ArH), 6.88 (d, J = 3.6 Hz, 2H, ArH), 6.89 (d, J = 3.7 Hz, 2H, ArH), 6.91 (d, J = 3.6 Hz, 2H, ArH)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 66.9, 68.2, 68.7, 70.0, 70.5, 79.9, 81.4, 122.9, 123.1, 123.2, 123.3, 135.2 (2C), 140.1, 141.8;

IR (KBr) 3085, 1655, 1542, 1426, 1051, 1027, 1000, 883, 646, 503 cm⁻¹; FAB-MS m/z 882 (M⁺).

1- チエニル,1'-ターチエニル-フェロセンの合成



三口フラスコに 1,1'-ビスブロモチエニルフェロセン(0.200g ; 0.400mmol)を入れアルゴン置換した、THF(20ml)をいれ-78°Cに冷却した。その後 t-BuLi(1.57M/n-ペンタン溶液)を加えて 1 時間攪拌した、その後二塩化亜鉛(0.160g ; 1.17mmol)加え室温で 1 時間攪拌した。その後、2-ブロモビチオフェン(0.241g 0.98mmol)を加え、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0.045g; 0.038mmol)を加えて還流下 48 時間反応させた、室温に戻し水を加えクエンチし塩酸で酸性化した後、クロロホルムで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去し n-ヘキサン: クロロホルム=5:1 の展開溶媒でカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより、目的化合物を(0.083g 0.161mmol 41%)を得た。

product data

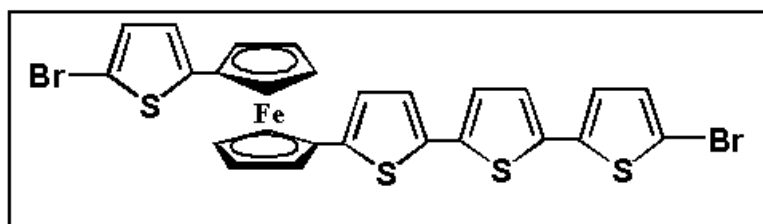
mp 160.2-160.9 °C

MS (*m/z*) 514 (M⁺)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ 4.23 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 4.24 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 4.46 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 4.48 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.84-6.87 (m, 2H), 6.88 (dd, J = 3.5 Hz, 1.1 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.02-7.04 (m, 2H), 7.08 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 6.0 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.18 (dd, J = 3.7 Hz, 0.9 Hz, 1H), 7.22 (dd, J = 5.0 Hz, 0.9 Hz, 1H)

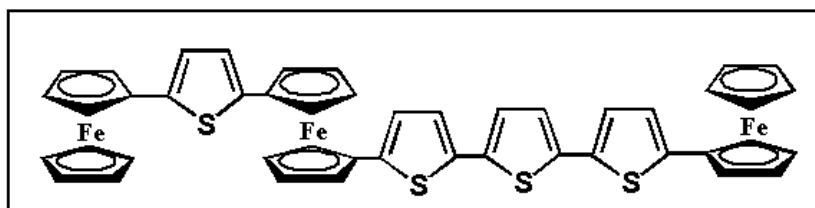
1- ブロモチエニル,1'-ブロモターチエニル-フェロセンの合成



三口フラスコに 1-チエニル,1'-ターチエニル-フェロセン(0.222g, 0.431mmol)を入れ、窒素置換した、そこに THF(40ml)を加え-78°Cに冷却した、そこに n-BuLi(0.626ml 1.58M; n-ヘキサン溶液)を加えそのまま 1 時間攪拌した、そこにジブロモテトラフルオロエタン (0.492ml;0.235g 0.906mmol)を加えて室温で攪拌した。その後水によりクエンチし塩酸により酸性化した後にクロロホルムで抽出し有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去し n-ヘキサン: クロロホルム=5:1 の展開溶媒でカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより、目的化合物(0.279g 96% 0.414mmol)を得た

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.25 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.27 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.42, (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.48 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 6.58 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 3.4$, 1H), 6.92 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.02 (s, 2H)

1(2-(5-フェロセニルチエニル)-,1'-((2,2; 5', 2'')フェロセニルターチエニル)の合成



枝つきフラスコにフェロセン(0.632g; 3.39mmol)と攪拌子をいれアルゴン雰囲気下にした。THF(30ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57M・n-ペンタン溶液; 2.16ml; 3.39mmol)を敵下した後、0°Cで1時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した2塩化亜鉛(0.463g; 3.39mmol)を別の枝つきフラスコに入れそこにTHF 30ml 加え超音波洗浄機により溶解させた。塩化亜鉛溶液をフェロセン溶液にキャヌラーを使って加え2時間攪拌した。三口フラスコにジブromo 1-チエニル 1'-ターチエニルフェロセン(0.200g 0.3mmol)テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド(20mg 10mol%)を加えて還流下18時間攪拌した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 2:1 とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.107g 41%)で得た。

Product data

Orange powders

MS (70ev) m/z 882(M⁺)

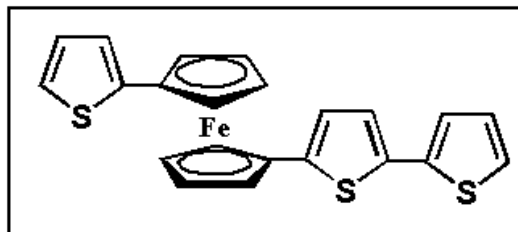
IR (KBr) 3083 2361 1637 1429 1106 814 791 669 cm⁻¹

¹H NMR (400MHz CDCl₃)

δ 4.11 (s, 5H), 4.13 (s, 5H), 4.26 (t, 2H, J=2.5Hz), 4.28 (t, 2H, J=1.7Hz), 4.32 (t, 2H, J=1.8Hz), 4.48 (t, 2H, J=2.5Hz), 4.53 (t, 2H, J=1.8Hz), 4.59 (t, 2H, J=1.8Hz), 6.68 (d, 1H, J=3.6Hz), 6.74 (d, 1H, J=3.6Hz), 6.78 (d, 1H, J=3.7Hz), 6.92 (d, 2H, J=3.7Hz), 6.99 (d, 1H, J=3.8Hz), 7.00 (d, 1H, J=3.7Hz), 7.03 (d, 1H, J=3.8Hz)

Anal. Calcd for C₄₈H₃₄Fe₃S₄: C, 62.60 H, 3.88. Found: C, 62.60, H, 4.11.

1-チエニル 1'-ビチエニルフェロセンの合成



枝つきフラスコに 1-1'ビスチエニルフェロセン(0.500g 1.42mmol)加えアルゴン雰囲気下にした。そこに TMEDA(0.412g, 3.54mmol)加え、さらに THF40ml 加えて溶解させた、それを 0°Cに冷やし、n-ブチルリチウム(1.58M n-ヘキサン溶液 2.25ml 3.56mmol)加えて、2h 還流した。別の枝つきフラスコに予め加熱乾燥した塩化亜鉛(0.483g 3.56mmol)を THF20ml に溶解させて、キャヌラーで移した。反応溶液を室温で 2h 攪拌した後、予め準備した三口フラスコに 2-ブロモチオフェン(0.347g 2.12mmol)とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(82mg 10mol%)加え 20 時間還流した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 5:1 とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.162g 39%)で得た

Product data

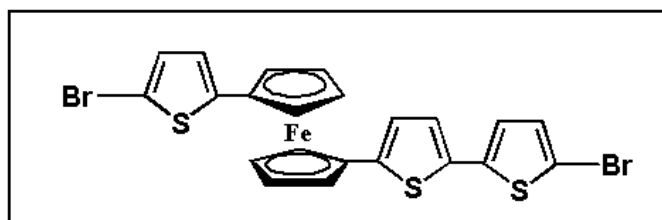
FAB-MS (m/z) 432 (M⁺)

IR (KBr) 3098 3082 2983 1436 1413 1260 1046 1029 843 809 689 cm⁻¹

¹H NMR (400MHz CDCl₃)

δ 4.26(t, 2H, J=1.7Hz), 4.49(t, 2H, J=1.7Hz), 6.73(d, 1H, J=3.6Hz), 6.88(d, 1H, J=3.7Hz), 6.97 (dd, 1H, J=5.0Hz, 3.5Hz), 7.06(dd, 1H, J=3.5Hz, 0.8Hz), 7.17(dd, 1H, J=5.0Hz, 0.9Hz)

ブロモ 1-チエニル・ブロモ 1'-ビチエニルフェロセンの合成

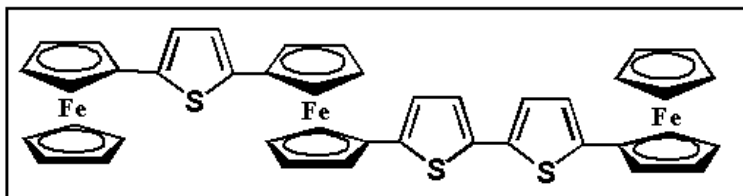


三口フラスコに 1-チエニル,1'-ターチエニル・フェロセン(0.120g, 0.227mmol)を入れ、窒素置換した、そこに THF(40ml)を加え-78°Cに冷却した、そこに n-BuLi(0.43ml 1.58M; n-ヘキサン溶液)を加えそのまま 1 時間攪拌した、そこにジブロモテトラフルオロエタン (0.1ml;0.219g 0.567mmol)を加えて室温で攪拌した。その後水によりクエンチし塩酸により酸性化した後にクロロホルムで抽出し有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去し n-ヘキサン: クロロホルム=2:1 の展開溶媒でカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより、目的化合物を (0.157g 95% 0.215mmol)を得た。

Product data

$^1\text{H NMR}$ (400MHz CDCl_3) δ 4.24 (t, J= 1.9Hz 2H, C5H4), 4.26 (t, J=1.9Hz, 2H, C5H4), 4.42 (t, J=1.8Hz, 2H, C5H4), 4.47 (t, J=1.8Hz, 2H, C5H4), 6.57 (d, J=3.7Hz, 1H, ArH), 6.71 (d, J=3.8Hz, 1H, ArH), 6.74 (d, J=3.7Hz, 1H, ArH), 6.86 (d, J=3.9Hz, 1H, ArH), 6.87 (d, J=3.8Hz, 1H, ArH), 6.97(d, J=3.9Hz, 1H., ArH)

1(2-(5-フェロセニルチエニル)-,1'-(5-(5'フェロセニル(2;2')ビチエニル)フェロセン)の合成。



枝つきフラスコにフェロセン(0.742g; 3.98mmol)と攪拌子をいれアルゴン雰囲気下にした。THF(20ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57M・n-ペンタン溶液; 2.52ml; 3.98mmol)を敵下した後、0°Cで1時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した2塩化亜鉛(0.543g; 3.98mmol)を別の枝つきフラスコに入れそこにTHF 20ml加え超音波洗浄機により溶解させた。塩化亜鉛溶液をフェロセン溶液にキャヌラーを使って加え2時間攪拌した。三口フラスコにジブロモ 1-チエニル 1'-ターチエニルフェロセン(0.156g 0.26mmol)テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド(18mg 10mol%)を加えて還流下18時間攪拌した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 2:1とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.105g 49%)で得た。

Product data

Orange Powder

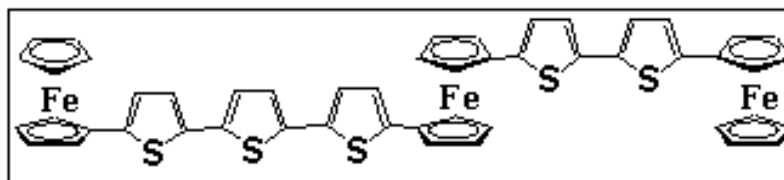
Mp 178°C (decomp)

FAB-MS, 800 (M+)

IR (KBr) 3080 1736 1702 1426 1105 1027 646 cm⁻¹

¹H NMR 4.13(s, 5H, free Cp), 4.14(s, 5H, free Cp), 4.305-4.314 (brs, 8H, C₅H₄×2), 4.55-4.56 (brs, 4H, C₅H₄), 4.59 (brs, 4H, C₅H₄), 6.56 (brs, 1H, ArH), 6.66 (brs, 1H, ArH), 6.69 (brs, 1H, ArH), 6.88 (dd, 3H, J=10.1, 3.6 Hz)

1-(5-(5'フェロセニル(2;2')ビチエニル)-,1'-((2,2; 5', 2'')フェロセニルターチエニル)フェロセ
 ンの合成



枝つきフラスコにチエニルフェロセン(0.623g; 1.69mmol)と攪拌子をいれアルゴン雰囲気下にした。THF(30ml)に溶解させた後、0°Cに冷却した。t-ブチルリチウム(1.57M・n-ペンタン溶液; 1.2ml; 1.73mmol)を滴下した後、0°Cで1時間攪拌した。その後、予め加熱乾燥した二塩化亜鉛(0.236g; 1.73mmol)を別の枝つきフラスコに入れそこに THF 30ml 加え超音波洗浄機により溶解させた。塩化亜鉛溶液をフェロセン溶液にキャヌラーを使って加え 2 時間攪拌した。三口フラスコにブロモ 1-チエニル-ブロモ 1'-ビチエニルフェロセン(0.200g 0.34mmol)テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド(28mg 0.043mmol)を加えて還流下 18 時間攪拌した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 2:1 とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.115g 36%)で得た。

Product data

Mp 204°C (decomp)

FAB-MS 964 (M⁺)

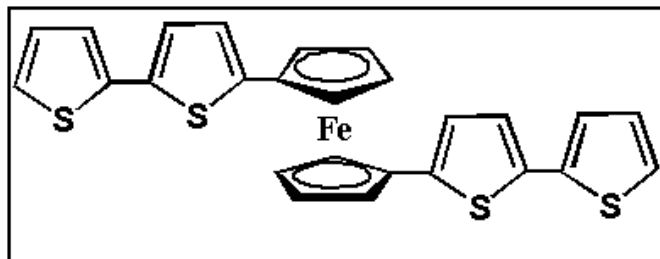
IR 3080 1655 1648 1106 1027 814 790 cm⁻¹

¹H NMR (400MHz, CDCl₃)

δ 4.00 (s, 5H, free-Cp), 4.02 (s, 5H, free-Cp), 4.17(t, J = 1.2Hz 4H, C₅H₄×2), 4.20 (t, J=1.8Hz, 2H, C₅H₄), 4.40 (brs, 4H, C₅H₄×2), 4.44(t, J = 1.8Hz 2H, C₅H₄), 4.47(t, J = 1.8Hz, 2H, C₅H₄), 6.61 (d, J = 3.3Hz, 1H, ArH), 6.62(d, J = 3.0Hz, 1H, ArH), 6.73-6.78(m, 5H, ArH×5), 6.83(d, J = 3.5Hz, 1H, ArH), 6.84(d, J = 3.3Hz, 1H, ArH), 6.89(d, J = 3.6Hz, 1H, ArH)

Anal. Calcd for C₄₈H₃₄Fe₃S₄: C, 62.25 H, 3.76. Found: C, 61.89, H, 3.74.

1,1'-ビスビチエニルフェロセンの合成



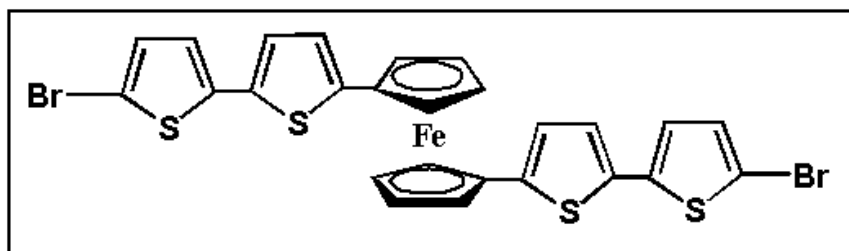
枝つきフラスコに 1,1'-ビスチエニルフェロセン(0.500g 1.42mmol)加えアルゴン雰囲気下にした。そこに TMEDA(0.412g, 3.54mmol)加え、さらに THF40ml 加えて溶解させた、それを 0°Cに冷やし、n-ブチルリチウム(1.58M n-ヘキサン溶液 2.25ml 3.56mmol)加えて、2h 還流した。別の枝つきフラスコに予め加熱乾燥した塩化亜鉛(0.694g 3.55mmol)を THF20ml に溶解させて、キャヌラーで移した。反応溶液を室温で 2h 攪拌した後、予め準備した三口フラスコに 2-ブロモチオフェン(0.347g 2.12mmol)とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(82mg 10mol%)加え 20 時間還流した。室温まで冷却し水を加え反応を停止した、その後、塩酸を加えて酸性化した後クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。所定量のシリカゲルを加えて溶媒を留去してシリカゲルに化合物を吸着させた。次に、展開溶媒、ヘキサン:クロロホルム = 5:1 とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで目的化合物を(0.301g 42%)で得た

Product data

^1H NMR (400MHz, CDCl_3)

4.26 (t, $J = 1.7\text{Hz}$, 4H, C_5H_4), 4.29 (t, $J = 1.5\text{Hz}$, 4H, C_5H_4), 6.74 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.88 (d, $J = 3.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.97 (dd, $J = 5.5\text{Hz}$, 3.5Hz, 2H, ArH), 7.06 (dd, $J = 3.5\text{Hz}$, 0.9Hz, 2H, ArH), 7.17 (dd, $J = 5.1\text{Hz}$, 0.9Hz, 2H, ArH)

1,1'-ビスブromoビチエニルフェロセンの合成



三口フラスコに 1,1'-ビスビチエニルフェロセン(0.200g, 0.389mmol)を入れ、窒素置換した、そこに THF(40ml)を加え-78℃に冷却した、そこに n-BuLi(0.62ml 1.58M; n-ヘキサン溶液)を加えそのまま 1 時間攪拌した、そこにジブromotetraフルオロエタン(0.1ml;0.219g 0.567mmol)を加えて室温で攪拌した。その後水によりクエンチし塩酸により酸性化した後にクロロホルムで抽出し有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過し所定量のシリカゲルを加え溶媒を留去し n-ヘキサン: クロロホルム=2:1 の展開溶媒でカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより、目的化合物を (0.157g 95% 0.215mmol)を得た。

Product data

^1H NMR (400MHz, CDCl_3)

4.27 (t, $J=1.7\text{Hz}$, 4H, C_5H_4), 4.49 (t, $J=1.7\text{Hz}$, 4H, C_5H_4), 6.69 (d, $J=3.8\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.75 (d, $J=3.7\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.77 (d, $J=3.8\text{Hz}$, 2H, ArH), 6.90 (d, $J=3.8\text{Hz}$, 2H, ArH)

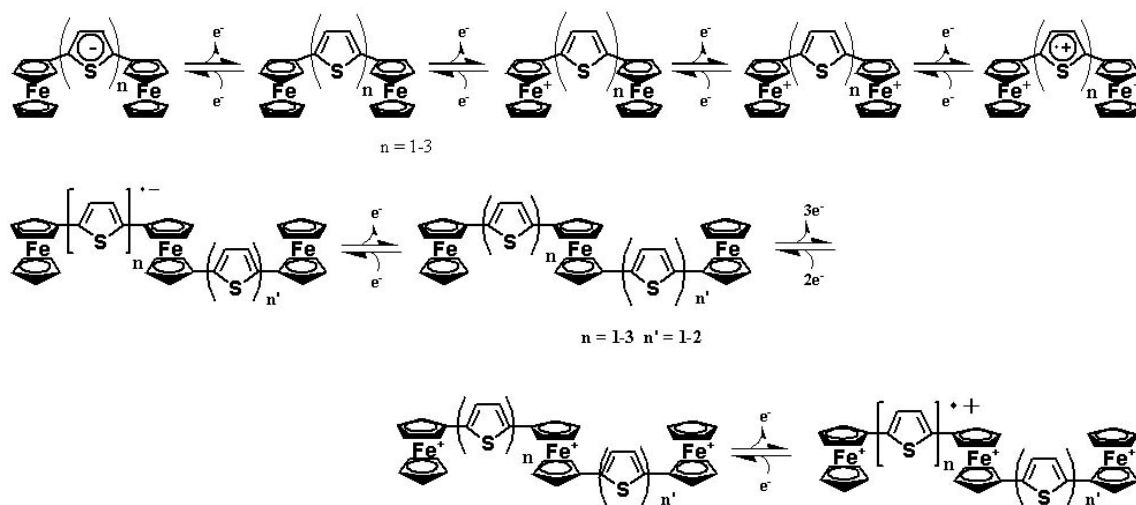
5 結論

本研究ではチオフェン骨格にフェロセンを複合化したドナー・アクセプター型チオフェン-フェロセンハイブリット分子の創製と特性評価として、オリゴチオフェンとオリゴフェロセンの複合化による、多フェロセニル化合物の合成と電気化学特性の評価を行った。

チオフェン骨格とフェロセンとの複合化により、単分子でドナー性、アクセプター性双方の特性を有する有機-有機金属ハイブリット分子の創製に成功した。また、単分子で異なる酸化還元中心からの多段階酸化還元システムの構築に成功した。

フェロセンユニット間をチオフェン、ピチオフェン、トリチオフェンで架橋したフェロセンダイマーやトリマーはスペーサーに依存した特徴的な酸化還元特性を示し、スペーサーによってフェロセン部位の酸化過程がチューニング可能であると共に有機部位からの段階的な酸化還元過程が可能であることが明らかとなった。

multisites multielectrons multisteps redox system



したがって、これら、チオフェン-フェロセンハイブリット分子は、新規な p-n 型半導体としての可能性を有していると考えられる。今後はチオフェン-フェロセンハイブリット分子の電子デバイス実用化を考えた、結晶中での分子の配列制御による高次元化が課題となる。

本論文で得られたチオフェンの単電子還元によって生成する 7π ラジカルアニオン種の電子状態などの知見は基礎化学の観点から興味を持たれる。チオフェンの新規 π 電子アクセプターとしての電気化学特性は、これまで、ドナー性に着目されたチオフェンの新しい可能性を示唆するものであり、極性変換が求められる有機半導体研究において有用な結果である。

また、混合原子価状態を経由する多フェロセンの多段階酸化過程の研究は、フェロセン化学の中でも特に重要な研究分野である。その中で例の少ないチオフェンをスペーサーとした多フェロセン化合物の多段階移動過程に関して得られた知見は混合原子価金属間の電子(電荷)移動によって導電性が期待される高導電性ポリフェロセン開発におけるモデル研究として重要である。

以上のように、本研究によるチオフェン-フェロセン複合型多電子移動分子による新規多段階酸化還元システムの確立は、有機-有機金属多電子移動型分子の新規機能性有機半導体としての有用性を提案し、今後のデバイス開発における分子設計の指標のひとつを確立するものとする。