

典型元素と遷移金属元素の特性を活用した機能性共役ポリマーの創製

Synthesis of Functional Conjugated Polymers Containing Typical and Transition-Metal Elements

(高分子学会推薦)

研究代表者 大阪大学 鬼塚清孝 Osaka University Kiyotaka Onitsuka

As a new type of hybrid conjugated polymers including typical and transition metal elements, we have designed platinum-acetylide dendrimers using tris(ethynyl)duryl)borane as the bridging ligand. First, tris(ethynyl)duryl)borane bridged trinuclear platinum-acetylide complex (**2**) was prepared as a model of the dendrimer. Complex **2** showed two characteristic absorptions at $\lambda_{\max} = 385$ and 324 nm, the former of which was assignable to $\pi-\pi^*$ transition of the bridging ligand and the latter is due to LMCT band of the platinum-acetylide species. In the emission spectra, a fluorescence peak was observed at $\lambda_{\max} = 434$ nm. Comparison with the spectral data of triethynylmesitylene and tris(4-ethynylphenyl)amine bridged trinuclear platinum complexes suggests that π -conjugated organometallic system can be created by using the tris(ethynyl)duryl)borane bridge. Next, the system was extended to the first generation dendrimer (**6**), in which nine platinum species were connected by four tris(ethynyl)duryl)borane bridges. In the UV-Vis spectrum of **6**, the absorption due to $\pi-\pi^*$ transition of the bridging ligand was shifted to $\lambda_{\max} = 389$ nm, whereas no shift was observed in absorption of the LMCT band. Complex **6** showed a broad fluorescence peak compared to **2**. These data suggest that π -conjugation is extended through the dendritic structure composed of platinum species and tris(ethynyl)duryl)borane bridged.

研究目的

共役ポリマーは代表的な機能性高分子の一つであり、分子内で大きく広がった π 電子系によって特異な物性を示す。共役ポリマーに通常の有機化合物には含まれない元素を導入する

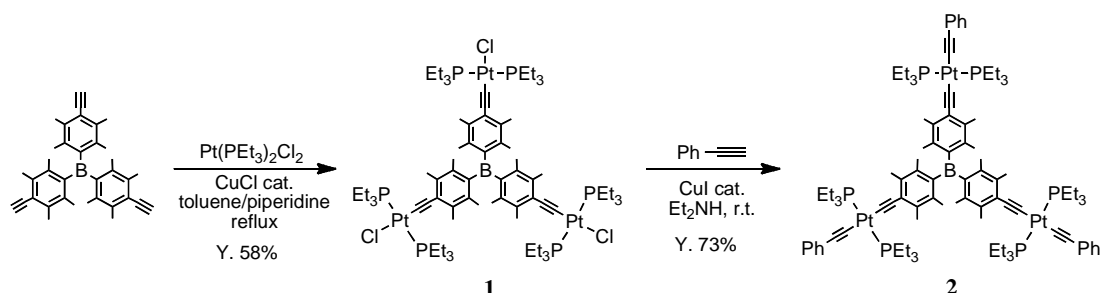
と、新たな電子系を構築することができるため、従来の高分子とは異なる新しい機能材料として注目されている。我々はこれまでに、主鎖に遷移金属元素を含む共役ポリマーの合成と機能について研究してきた。このポリマーでは、不飽和炭化水素のフレキシブルな π 軌道と遷移金属上の d 軌道の相互作用によって新たな電子状態を生み出すことが可能であり、架橋有機配位子の多様性と遷移金属錯体の構造柔軟性を活用して、多彩なポリマーをデザインできるという特徴を有している。本研究では、典型元素と遷移金属元素を共役ポリマーに取り込み、両元素の特性を相乗的に生かして、炭化水素では達成できない新しい π 電子系を創出することを目的とした。主鎖に典型元素と遷移金属元素を有する新しい共役ポリマーの効率的な合成法を開発し、新たな機能の発現を目指した。

研究経過

本研究では、安定性や合成の容易さから構成単位として白金アセチリドを選択した。白金アセチリドでは、白金上の充填 d 軌道が有機共役系の π 軌道と相互作用して強い電子供与性基を示すことから、電子欠乏性典型元素であるホウ素と組み合わせて、分子内で push-pull 型の電子的相互作用が働く高分子共役系を構築することにした。また、ホウ素の三方平面構造に注目し、中心から規則的な枝分かれ構造をもった樹木状ポリマーである dendrimer をターゲットとした。

1) トリス(エチニルデュリル)ボラン架橋白金三核錯体の合成と性質

dendrimer の構成単位となる トリス(エチニルデュリル)ボラン架橋白金三核錯体 (**1**) は、銅 (I) 触媒の存在下で文献既知である トリス(エチニルデュリル)ボランに白金錯体 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ を反応させて合成し、フェニルアセチレンを作用させ dendrimer のモデル錯体 (**2**) へ導いた。



Scheme 1. Synthesis of tris(ethynyl)durylborane-bridged trinuclear platinum-acetylide

まず、**2** の吸収スペクトルを測定したところ、芳香環領域の吸収以外に 385 nm ($\epsilon = 7.48 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と 324 nm ($\epsilon = 6.60 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) を極大とする二つの強い吸収が観測された。モデル化合物の DFT 計算を行った結果、前者はアリールアセチレン部位の π 軌道から成る HOMO からホウ素の空 p 軌道とアリールアセチレンの π^* 軌道から成る LUMO への π - π^* 遷移に帰属さ

れた。一方後者は、白金に結合したアセチレン部位の π 軌道から成る HOMO-5 から、白金の空 d 軌道から成る LUMO+4 への LMCT に帰属された。**2** にフッ化物イオンを添加すると、その量に応じて 385 nm の吸収は急激に弱くなったのに対して、324 nm の吸収は変化しなかったことから、これらの吸収の帰属が妥当であると考えられた。**2** の発光スペクトルを測定すると、385 nm と 324 nm どちらで励起した場合でも 434 nm を極大とする発光が観測され、強度は前者が約 2.5 倍大きかった。また、フッ化物イオンを添加すると完全に消光したことから、発光過程にはホウ素の空 p 軌道が関与していることが分かった。

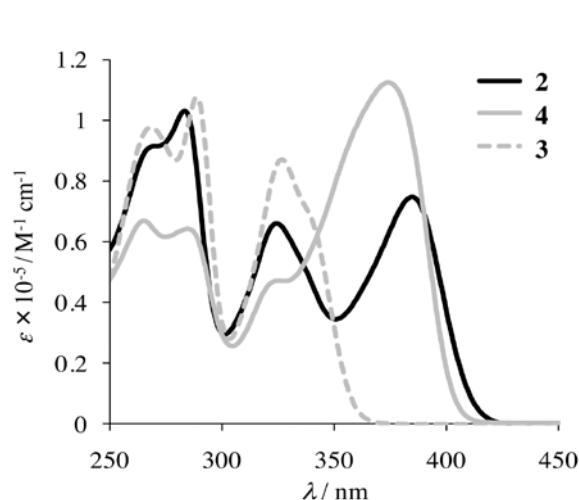


Figure 1. Absorption Spectra of Trinuclear Platinum-Acetylide Complexes **2**, **3** and **4** in THF.

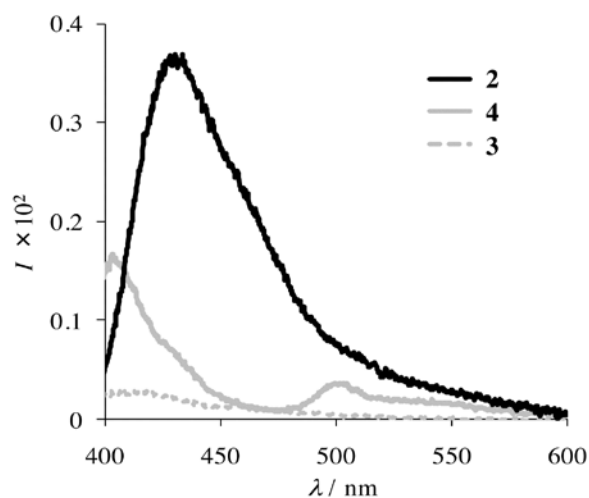
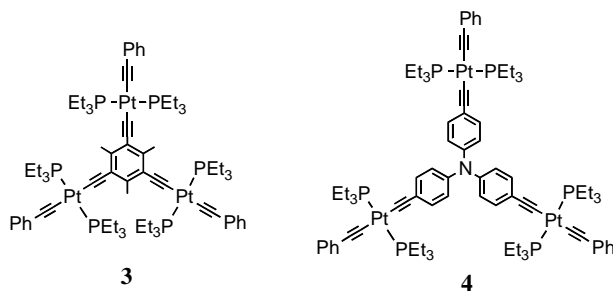


Figure 2. Emission Spectra of Trinuclear Platinum-Acetylide Complexes **2**, **3** and **4** in THF (1.2 μ M).

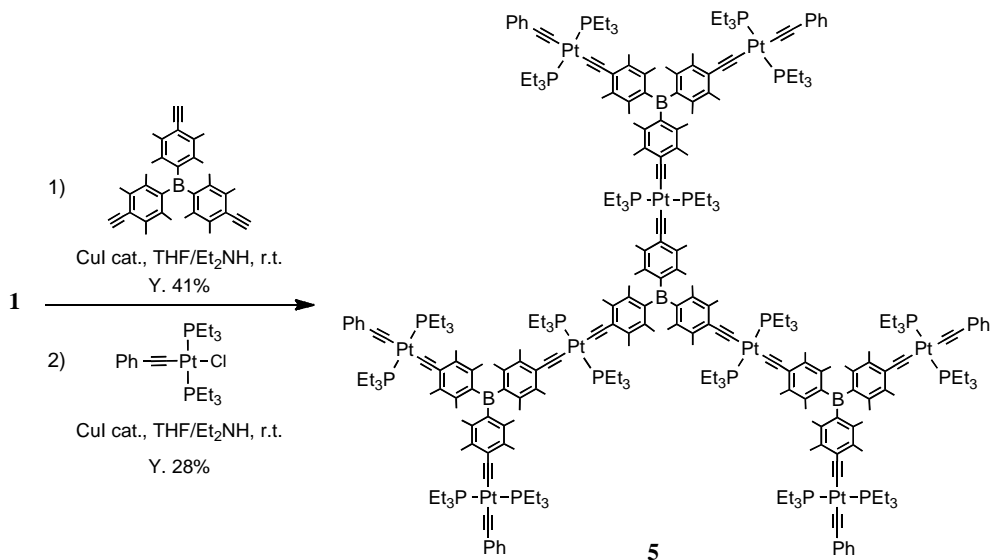


Scheme 2. Structures of triethynylmesitylene- and tris(4-ethynylphenyl)amine-bridged trinuclear platinum-acetylide

類似の構造を持つトリエチニルメシチレン架橋白金三核錯体(**3**)では、LMCT に帰属される吸収が 327 nm に観測され、中心部位の元素がホウ素から窒素が変わった白金三核錯体(**4**)では、LMCT と π - π^* 遷移が重なって 374 nm を極大とする吸収が観測された。また、それぞれの最長極大波長で励起して発光スペクトルを測定すると、**3** ではほとんど発光が観測されず、**4** は 420 nm を極大とする弱い発光を示すのみであった。これらの結果から、トリス(エチニルデュリル)ボラン架橋配位子が共役系の拡張に有効で、その白金三核錯体が発光特性に優れていることが明らかになった。

2) トリス(エチルデュリル)ボラン架橋白金 dendriマーの合成と性質

白金三核錯体(1)に過剰のトリス(エチルデュリル)ボランを反応させた後、単核白金錯体を反応させることによって、第1世代 dendriマーである白金九核錯体(5)を合成することができた。



Scheme 3. Synthesis of the first generation dendrimer

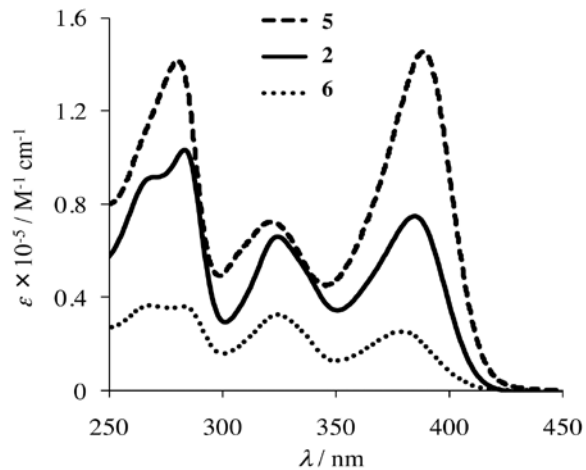


Figure 3. Absorption Spectra of Platinum-Acetylide Complexes **2**, **5** and **6** in THF.

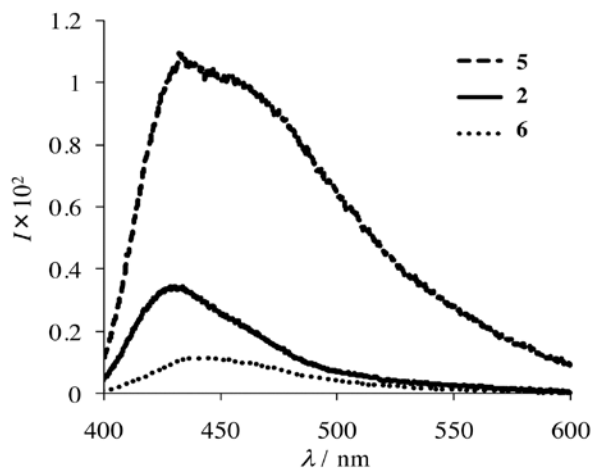
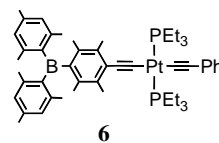


Figure 4. Emission Spectra of Platinum-Acetylide Complexes **2**, **5** and **6** in THF (1.2 μM).

また、トリデュリルボランを置換基とする白金単核錯体(6)を合成し、**2**や**5**と吸収並びに発光スペクトルを比較した。その結果、吸収スペクトルでは分子内の白金数の増加に伴って、吸光度が大きく増大していた。

LMCTによる吸収極大波長はいずれも 324 nm であった

が、白金数の増加に伴って π - π^* 遷移の吸収極大波長は少し長波長シフトする傾向 (**5**: 389 nm,



Scheme 4. Structure of (dimesitylboryl)-duryethynyl platinum complex

6: 379 nm) が観測された。発光スペクトルでは、白金数の増加に伴い発光が長波長に広がる傾向が観測された。これらの結果は、第1世代 dendrimer で共役系が拡張していることを示唆すると考えられる。

研究発表

口頭発表

1. 平井肖実、鬼塚清孝 ; 「トリス (エチニルフェニル) ボラン誘導体で架橋した三核白金アセチリド錯体の合成と特性」、日本化学会第 90 春季年会 (大阪、2010)
2. 平井肖実、岡村高明、松原浩、鬼塚清孝 ; 「有機ホウ素化合物を架橋配位子とする多核白金アセチリド錯体の合成と特性」、第 60 回錯体化学討論会 (大阪、2010)
3. K. Onitsuka; “Stimuli-Responsive Helical Organometallic Polymers,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (Kyoto, 2010)
4. A. Hirai, T. Okamura, K. Onitsuka; “Design of New Building Unit for Organometallic Dendrimers,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (Kyoto, 2010)
5. 平井肖実、岡村高明、松原浩、鬼塚清孝 ; 「トリアリールボラン誘導体を架橋配位子に用いた多核白金アセチリド錯体の合成と特性」、日本化学会第 91 春季年会 (横浜、2011) (発表予定)
6. 長瀬仁美、岡村高明、鬼塚清孝 ; 「ピンサー型白金アセチリドを構成単位とするオリゴマー錯体の合成と性質」、第 60 回高分子学会年次大会 (大阪、2011) (発表予定)

誌上発表

1. Ayumi Hirai, Taka-aki Okamura, Hiroshi Matsubara, Kiyotaka Onitsuka; “Synthesis and Properties of Dendritic Platinum-Acetylide Complexes with Tris(4-ethynylphenyl)borane Bridges”, in preparation.