

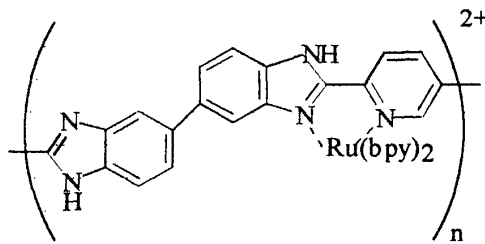
導電性高分子錯体について Conducting polymer complexes

中山仁礼・小川昭二郎

Nirei NAKAYAMA and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻 小川研究室)

昨年1年間、卒業研究として機能性高分子錯体の合成を行っていた。まず、中心金属にルテニウム Ru を用いて、ベンズイミダゾール基を持つ三座配位子に配位させて単核錯体を合成し、そのモノマー錯体をカップリングによりポリマー化し、高分子錯体を合成することが目的であった。錯体の構造は Fig.1 のような高分子金属錯体をモデルにした。

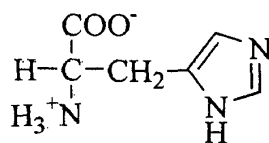


<Fig.1 高分子金属錯体の例>

この錯体もまた、2価のルテニウムを中心金属としていて、ベンズイミダゾール基を持っている。この錯体自体の機能性については後に触れる。

この錯体は、中心金属にルテニウムを用いているところ、配位子にベンズイミダゾール基をもつところが特徴である。

イミダゾールはヒスチジン(Fig.2)の構成成分であるように生体内でも多くの場面で活躍している。ヒスチジンはタンパクを構成する20種のアミノ酸のうちのひとつである。



<Fig.2 ヒスチジン>

アミノ酸は非極性側鎖を持つもの、極性無電荷の側鎖を持つもの、電荷を持つ極性側鎖のものとして3種類に分類されるが、ヒスチジンは電荷を持つ極性側鎖のアミノ酸に分類される。ヒスチジンは pK_R (側鎖の解離定数) = 6.0 で、生理的 pH で解離する。pH6.0 でイミダゾール基の50%が電荷を持つ型、残る50%が持たない型なので、生理的 pH 範囲内でも pH が高めの方では中性となる。酵素タンパクで重要な働きをすることが多い理由である¹。

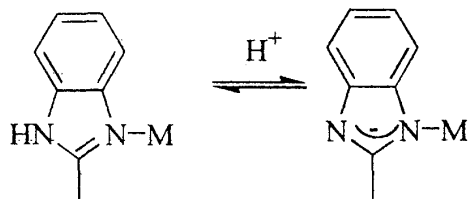
錯体の中心金属に酸化還元活性な Ru(II) を用いた。ルテニウムは周期表の8族、dブロックの中心に位置する元素であり、貴金属に分類される(Fig.3)。dブロックの右下にある標準状態のもとで酸化物をつくる傾向を持たない金属・金や銀とは異なり中央部にある元素は広範囲の酸化状態をとることができ、また多数の錯体をつくる能力があるために、それらの化学的性質はきわめて変化に富んでいる²。

7	8	9	10	11	12	Al
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

<Fig.3 周期表中における貴金属の位置>

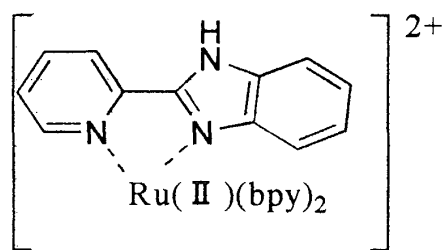
このような性質を持つルテニウムを金属中心に用い、ベンズイミダゾール環をもった三座配位子を配位させる。ベンズイミダゾール配位子は錯形成時の金属イオンの酸化数の変

化によりイミノ基・NHのプロトンの解離しやすさが増加し、酸解離定数が大きくなる。



<Fig. 4 イミノ基のプロトン化・脱プロトン化の様子>

実際に単核錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbimH})]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridil, $\text{pbimH} = 2-(2\text{-pyridil})\text{benzimidazole}$) (Fig.5)では Ru(II)に配位したイミノ基部位の酸解離定数 pK_a は6.7であるが Ru(III)になると pK_a は0.9となり価数が増加することで解離しやすくなる^{3,4}。



<Fig. 5 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbimH})]^{2+}$ の構造>

このようにプロトン移動平衡によってルテニウム錯体の物理的・化学的性質がそのプロトン移動平衡によって制御できるのではないかという考えに基づく。

また、二座配位子を持つ錯体をポリマー化した Fig.1のような構造を持つ高分子錯体では脱プロトン化により電導性が、大きくなるということが報告されている⁵。このような例を参考にしてベンズイミダゾール配位子を持つ錯体を用いて、プロトン移動・電子移動が可能な構造を持つ高分子金属錯体が合成できれば主鎖内の電導性とプロトン移動が協調して起こり、導電性を持つことが期待される。先に述べたようにこの錯体と類似した系のベンズイミダゾール基を持つ配位子の以下のような高分子金属錯体 (分子量 50000g/mol 以上)

を白金電極の表面に被覆させて調べたところ、pHの増加に伴いベンズイミダゾール基の脱プロトン化によって電子の移動が起こる事が報告されている。この研究を行っている P.G. Pickupらは、他に混合原子化状態のオスミウムを核とした酸化還元ポリマーを白金電極に被覆させ、そのポリマーの電導性も報告している⁶。

導電性高分子錯体は機能性高分子として注目されている。高分子錯体とは高分子化合物と金属イオン (もしくは低分子金属錯体) で構成される物質系である。これまで、高分子材料の電気部品への応用といえば、その電気絶縁性を生かすことだった。実際ほとんどの高分子材料は電気を通さない。電気を通すためにはベンゼン環のように飽和結合と不飽和結合が交互に結合した共役系の分子で長い鎖を作れば電子は自由に動き回るようになる。高分子錯体は、このような高分子配位子に金属が配位したものや単核錯体を重合させたもの、環状化合物 (ポルフィリンなど) の中心に配位させるものなどいろいろなタイプがある。高分子錯体の機能として⁷

- ・ 分子認識と分離機能
- ・ 触媒機能
- ・ 特殊物性の発現

など、導電性を持つほかにもいろいろな機能が期待できるので、さまざまな分野から注目を集め、各方面で研究が進んでいる。今後もさらに発展していくと思われる。

参考文献

- ¹ ヴォート「生化学」(上)
- ² シュライバー「無機化学」(上)
- ³ 芳賀正明「化学と工業」第51巻,9号(1998)
- ⁴ M.Haga, et al., *Inorg. Chem.*, **30**,3843(1991)
- ⁵ C.G.Cameron, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 303(1997)
- ⁶ P.G.Pickup, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**,4510(1983)
- ⁷ 土田英俊ら「高分子錯体の基礎」