

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600025

研究課題名(和文) 金属配位によるナノカーボン分子の集積化

研究課題名(英文) Organization of Nanocarbon Molecules Based on Metal Coordination

研究代表者

村田 理尚 (Murata, Michihisa)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30447932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機太陽電池や有機ELなどに用いられる電荷輸送性材料として、共役系が三次元に広がった化合物の開発が注目されている。共役配位子を用いて金属錯体を形成することにより、多彩な三次元構造を構築することが可能である。本研究では、強い分子間-相互作用を示す三次元共役金属錯体の合成を目的として、パラジウム触媒による分子内直接アリール化を用いる手法により、拡張型8-キノリノール配位子を合成した。得られた配位子を用いてAl錯体を合成し、X線結晶構造解析を実施した結果、固体中で二次元ハニカム型シート構造を形成し、そのシート同士が分子間-相互作用による積層構造を構築していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Development of π -conjugated molecules with a three dimensional (3D) structure have gained increased interests as the charge transporting materials. Metal complexes with π -conjugated ligands are attractive because a wide variety of 3D structures can be constructed, as represented by tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3) for its electron transporting characteristics. We considered that the 3D π -conjugated molecules with enhanced intermolecular π -interactions in the solid-state can be obtained by an extension of the π -system of the 8-hydroxyquinolinato ligands. In this research, π -extended 8-hydroxyquinolinato ligands were synthesized by using palladium-catalyzed intramolecular direct arylation. We found that the regioselectivity of the intramolecular cyclization can be controlled by the reaction conditions. Then the formation of aluminum complexes were examined and the solid-state structure was revealed by X-ray crystal structure analysis.

研究分野：物理有機化学

キーワード：電荷輸送性材料 電気伝導体 有機金属錯体 直接アリール化 共役化合物 次元性

1. 研究開始当初の背景

近年、有機太陽電池や有機 EL などに用いられる電荷輸送性材料として、 π 共役系が三次元に広がった化合物の開発が注目されている¹。 π 共役骨格の末端に窒素原子などの配位サイトを導入した分子を用いて金属錯体を形成させることにより、次元性の制御された π 共役系を構築することが可能である。電荷輸送性材料として報告された π 共役金属錯体の例を図 1 に示す^{2,3}。しかし、こうした有機半導体材料としての金属錯体のレパートリーは依然として狭く、また、固体中における中心金属を介した電荷輸送特性に関しても不明確な部分が多いのが現状である。

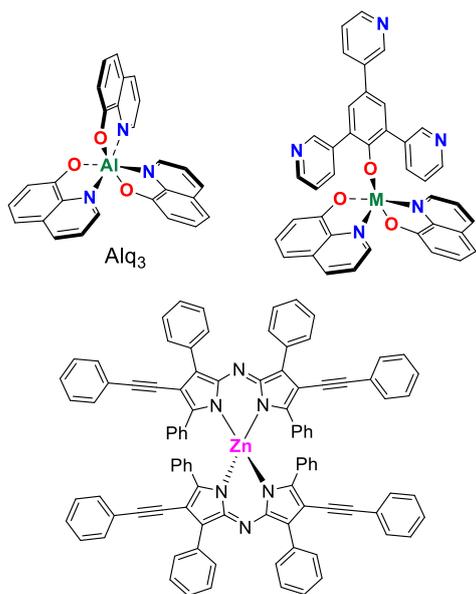


図 1. 三次元 π 共役系をもつ有機半導体材料として知られる金属錯体の例

また、中心金属に 2 つの π 共役ジチオラート配位子が結合した金属ジチオレン錯体は、 π 共役配位子に由来する多段階の酸化還元特性をもつことから、固体中で導電性や磁性など多彩な物性を示すことが知られている⁴。 π 共役骨格として、TTF などの平面型配位子をもつ錯体が合成され、分子性金属や超伝導体となることが報告されてきた (図 2)^{5,6}。しかし、柔軟な立体構造をもつ π 共役ユニットの導入が結晶性あるいは固体・電子物性に及ぼす効果については、基礎的な研究が不十分な段階にある。

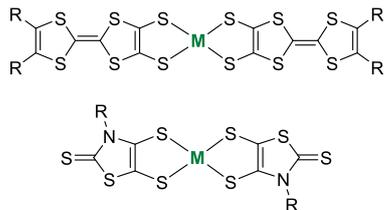
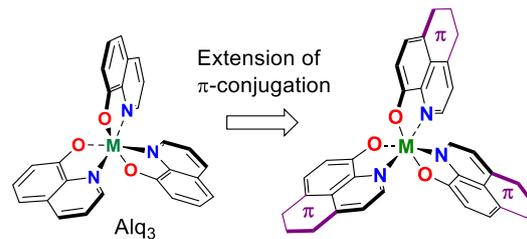


図 2. 分子性金属としての性質を示す金属ジチオラート錯体の例 (M = Ni, Au, etc.)

2. 研究の目的

8-キノリノールを配位子にもつ Alq_3 は、優れた電子輸送性材料として広く知られている。この 8-キノリノールの π 共役系を拡張することにより、強い分子間 π - π 相互作用を示す新たな三次元 π 共役金属錯体の合成が可能になると考えた。本研究では、8-キノリノール配位子の π 共役系をベンゼン環またはナフタレン環の縮環により平面型に拡張した新たな配位子の合成法を開発すること、およびそれらを用いたアルミニウム錯体の形成により、その構造特性を明らかにすることを目的として研究を実施した。



これに加えて、本研究では、柔軟な立体構造をもつ π 共役ユニットとしてチアントレンに着目し、チアントレンジチオラート配位子をもつ中性金属錯体の合成と、固体構造および電気伝導率を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、8-キノリノール誘導体の π 拡張反応として、パラジウム触媒による分子内直接アリール化反応を用いる手法が有効と考え、効率的・高選択的な π 拡張型配位子の合成ルートを検討し、得られた配位子を用いたアルミニウム錯体の形成について検討した。

一方、柔軟な立体構造をもつ金属ジチオラート錯体に関しては、空气中で安定であり、かつ NMR による同定が可能な金錯体に着目した。チアントレンジチオラート配位子をもつアニオン性金錯体を合成し、これを電気化学的に酸化することで中性金錯体を合成し、単結晶の育成を検討した。

4. 研究成果

(1) π 拡張型キノリノール配位子の合成とそれを用いたアルミニウム錯体形成：まず、8-キノリノールの水酸基を保護した誘導体 **1** を合成し、酢酸パラジウム(II)を用いた分子内直接アリール化による環化反応を検討した。その結果、マイクロ波照射下 180 °C での加熱により 4 位での環化が進行し、ベンゼン環の縮環した π 拡張型キノリノール誘導体 **2** が得られた (Scheme 1)。一方、同様の条件で誘導体 **3** の環化を検討したところ、4 位で環化したアザペリレン誘導体 **4** に加え、6 位での環化体 **5** が生成することがわかった。そこで、環化の位置選択性に関する反応条件につ

いて検討した(Table 1)。その結果、ピバル酸を添加剤に用いる手法⁷が有効であることがわかり、120 °Cにおいて6位での環化体 5 を主生成物として与えた(entry 2)。また、ホスフィン配位子を添加しない条件⁸では転化率が低下するものの 5 の選択性は向上した(entry 3)。一方、ピバル酸を添加しない170 °Cの高温条件では異なる位置選択性で反応が進行し、4位での環化体 4 が得られた(entry 4)。これらの結果から、分子内環化の位置選択性を反応条件により制御できることがわかった。DFT計算の結果、ピバル酸存在下では協奏的メタル化-脱プロトン化(CMD)機構⁹、ピバル酸を添加しない場合はHeck型反応の機構¹⁰で環化が進行することが示唆された。

Scheme 1

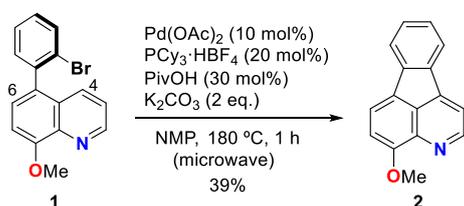
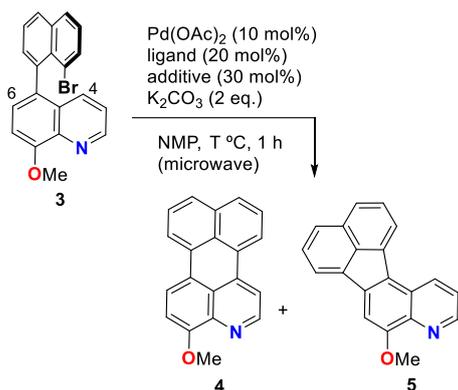


Table 1. 分子内環化反応の位置選択性



entry	T (°C)	ligand	additive	ratio ^a 4:5	conv. ^a (%)
1 ^b	120	PCy ₃ ·HBF ₄	none		0
2	120	PCy ₃ ·HBF ₄	PivOH	1:7	50
3	120	none	PivOH	<1:99	34
4	170	PCy ₃ ·HBF ₄	none	10:1	79

^a Estimated by ¹H NMR.

^b Reaction carried out for 45 min instead of 1 h.

次に、 π 拡張型キノリノール誘導体 4 を脱保護した後、Al(O*i*Pr)₃との反応によりAl錯体の形成を試みた結果、錯体 6 が濃紫色固体として得られた(図3 a)。錯体 6 の単結晶を育成しX線結晶構造解析を行ったところ、錯体 6 は二次元ハニカム型シート構造を形成し(図3 b)、そのシート同士が分子間 π - π 相互作用による積層構造を構築していることがわかった(図3 c)。

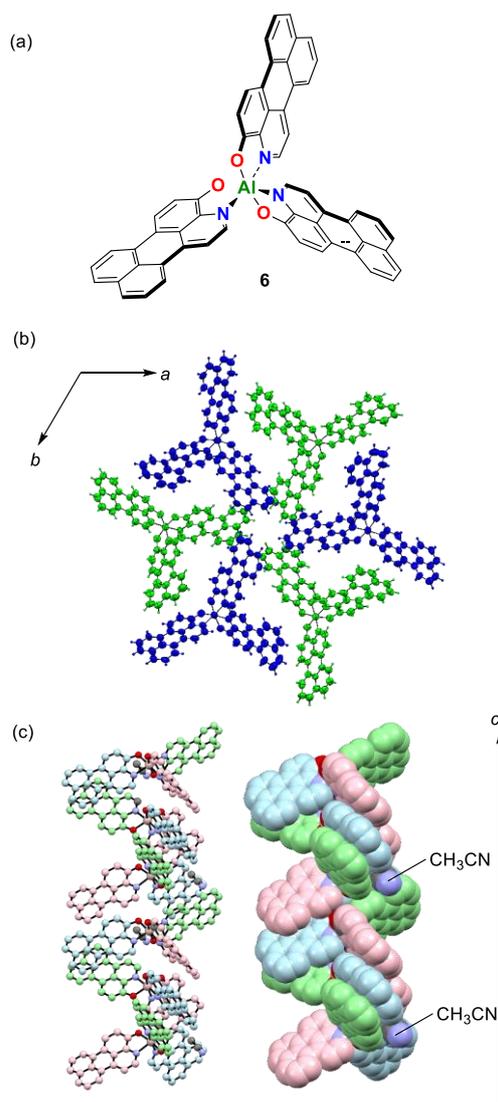
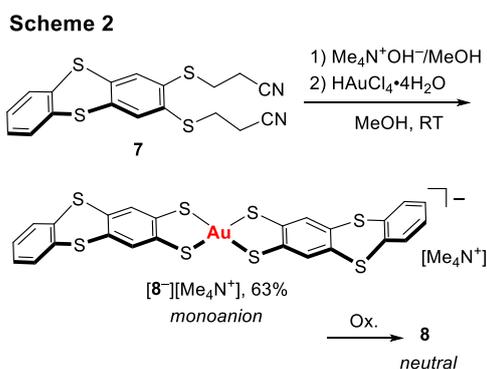


図3. (a) アルミニウム錯体 6 の構造, (b) X線結晶構造解析により得られたハニカム型パッキング構造, (c) π - π 相互作用による積層構造

(2) チアントレンジチオラートを配位子とする金錯体の合成: チアントレンジチオラート配位子をもつ金錯体 8 をScheme 2の手法に従い合成した。具体的には、まず、誘導体 7 のシアノエチル基を塩基で脱保護した後、Au(III)化合物を加えることでアニオン性金錯体 $[8^-][Me_4N^+]$ を淡緑色粉末として得た。次に、得られた金錯体 $[8^-][Me_4N^+]$ の化学的な酸化を検討した。酸化剤としてFeCp₂PF₆またはI₂を加えると黒色粉末が生成したが、各種有機溶媒に不溶であり再結晶などの精製が困難であった。一方、アセトニトリル中、電解質としてTBAPF₆を用いて電気化学的に酸化すると、陽極の白金電極表面に中性の金錯体 8 の黒色結晶(52%)が析出した。



アニオン性錯体 $[\mathbf{8}^-][\text{Me}_4\text{N}^+]$ および中性錯体 $\mathbf{8}$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。 $\mathbf{8}$ の S-Au 結合 a は $[\mathbf{8}^-][\text{Me}_4\text{N}^+]$ と比較してほぼ変化していないことがわかった。一方、 π 共役配位子の結合長を見ると、 $\mathbf{8}$ の C-S 結合 b と e 、C-C 結合 c が $[\mathbf{8}^-][\text{Me}_4\text{N}^+]$ と比較して短くなり、縮環部分の C-C 結合 d と f が長くなることがわかった。DFT 計算の結果、一電子酸化による結合長の変化を反映して、 $\mathbf{8}$ の SOMO は $[\mathbf{8}^-][\text{Me}_4\text{N}^+]$ の HOMO と比較してチアントレン部分にまで広く非局在化していることがわかった。

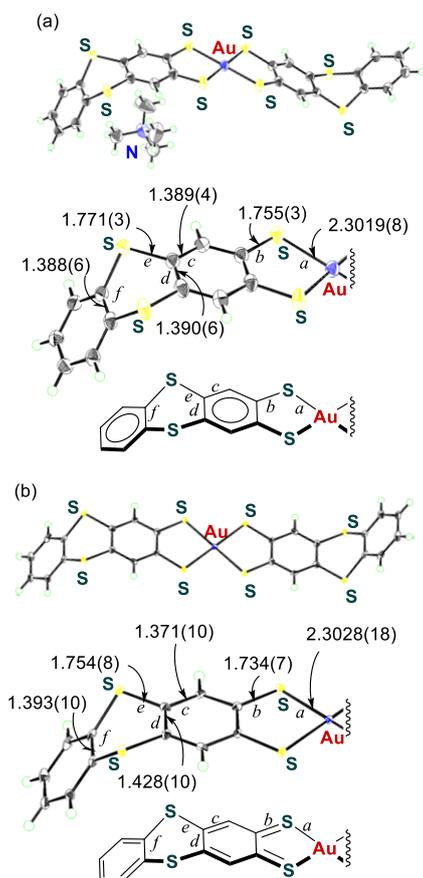


図 4. (a) アニオン性錯体 $[\mathbf{8}^-][\text{Me}_4\text{N}^+]$, (b) 中性錯体 $\mathbf{8}$ の X 線結晶構造 (結合長の単位: Å)

結晶中において、中性の金錯体 $\mathbf{8}$ は両側のチアントレン部位がいす型に折れ曲がり、一次元 π スタック構造を形成することがわかった (図 5 a)。また、これまで報告されてきた

平面型配位子をもつ金錯体とは異なり、金イオンのほぼ真上に硫黄原子が位置しており (図 5 b), 分子間 $\text{Au}\cdots\text{S}$ 相互作用の可能性が示唆された。さらに、面間距離 (3.36 Å) は図 2 に示した分子性金属として知られる金錯体と比較しても小さいことがわかった。中性錯体 $\mathbf{8}$ の単結晶からペレットを作製し、電気伝導率を測定したところ 0.02 S/cm を示した。これはベンゼンジチオラート配位子をもつ金錯体 $\mathbf{11}$ (単結晶: 0.001 S/cm) と比較すると 20 倍に高い値である。 $\mathbf{8}$ が結晶中で π - π 相互作用に基づく密な積層構造を形成しているためと考えられる。

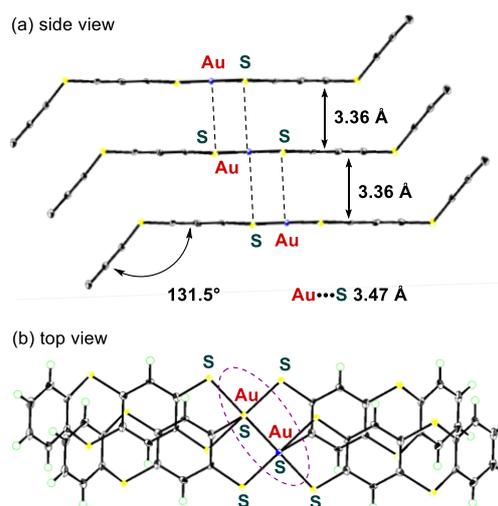


図 5. 中性錯体 $\mathbf{8}$ の結晶中でのパッキング構造

参考文献

- Nielsen, C. B. et al., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2803.
- J. Qiao, et al., *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3693.
- G. Sauvé et al., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6290.
- A. Kobayashi, et al., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243.
- A. Kobayashi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1486.
- D. Lorcy, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17138.
- Lapointe, D. et al., *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118.
- Hartwig, J. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3308.
- Macgregor, S. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754.
- Fu, Y. et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13866.
- T. Bjornholm, et al., *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 1773.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- M. Murata, S. Kaji, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, "Efficient Synthesis of One- and Two-Dimensional Multimetallic Gold-Bis(dithiolene) Complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.* in press. (査読有)
- Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, "Electron Deficient

Tetrabenzo-Fused Pyracylene and Conversions into Curved and Planar π -Systems with Distinct Emission Behaviors” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9308-9312, DOI: 10.1002/anie.201503783. (査読有)

③ Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide: Effects of Introducing Two Fused Rings” *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3136-3140, DOI: 10.1002/asia.201402688. (査読有)

[学会発表] (計 5 2 件)

1) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of Dinaphtho-Fused Tetracene Derivatives”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 京都.

2) 梶章二, 村田理尚, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「ベンゼン-1,2-ジチオラート配位子をもつ金複核錯体の合成と性質」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 京都.

3) 村田理尚, 「高い電子受容性をもつ多環芳香族炭化水素の合成と性質」, 京都コモンズ 京都大学工学研究科化学系基礎研究 (有機合成化学) ワークショップ, 2016 年 2 月 24 日, 京都.

4) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of Dinaphtho-Fused Tetracene Derivatives”, The 5th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Chemical Science for Future Societies”, 2016 年 1 月 29 日, 名古屋.

5) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Electron Deficient Tetrabenzo-fused Pyracylene and Conversions into Curved and Planar π -Systems with Distinct Emission Behaviors” *Pacificchem2015*, 2015 年 12 月 17 日, Honolulu, USA.

6) 村田理尚, Chaolumen, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「ピラシレン構造を含む PAH の物性と反応性: 高発光性湾曲 π 共役系への変換」, π 造形若手研究会, 2015 年 11 月 20 日, 大阪.

7) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of Cyclopenta-Fused PAHs: Conversion into Curved π -System Having Intense Solid-State Emission Behavior”, Stimulating Meeting for Young Researchers in Chemistry on Stimuli-responsive Chemical Species, 2015 年 11 月 12 日, 京都.

8) M. Murata, Chaolumen, A. Wakamiya, Y. Murata, “Conversion of Tetrabenzopyracylene into Curved π -Systems Having Intense Solid-State Emission Behavior”, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2015 年 11 月 9 日, 京都.

9) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Conversion of Tetrabenzo-fused

Pyracylene into Curved π -System Having Intense Solid-state Emission Behavior”, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 15 日, 東京.

10) 梶章二, 村田理尚, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「チアントレンジチオラートを配位子とする金錯体の合成と構造」, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13 日, 東京.

11) 梶章二, 村田理尚, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「チアントレンジチオラートを配位子とする金錯体の合成と構造」, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 25 日, 愛媛.

12) Chaolumen, 村田理尚, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「ジナフト縮環テトラセン誘導体の合成, 構造および性質」, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 25 日, 愛媛.

13) 村田理尚, Chaolumen, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「ピラシレン構造を含む PAH の物性と反応性: 高発光性湾曲 π 共役系への変換」, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24 日, 愛媛.

14) 村田理尚, 「5 員環を含む PAH の合成と物性: 固体で強く発光する湾曲 π 電子系への変換」, 構造有機化学若手研究者 ミニシンポジウム 2015, 2015 年 8 月 31 日, 福岡.

15) M. Murata, Chaolumen, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Regio- and Stereoselective Conversion of Planar Tetrabenzopyracylene to Curved π -Systems” 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2015 年 7 月 9 日, Madrid, Spain.

16) S. Kaji, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Structure of Gold Complexes with Thianthrene Dithiolate Ligands” 第 10 回有機元素化学セミナー, 2015 年 6 月 8 日, 京都.

17) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, “Conversion of Tetrabenzo-Fused Pyracylene to Curved and Planar π -Systems with Intense Solid-State Emission” 第 10 回有機元素化学セミナー, 2015 年 6 月 8 日, 京都.

18) Chaolumen, 村田理尚, 菅野秦功, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「テトラベンゾ縮環ピラシレン誘導体の合成と物性」, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 千葉.

19) 村田理尚, Chaolumen, 若宮淳志, 村田靖次郎, 「 π 拡張型ピラシレンの合成, 性質および反応」, 第 5 回統合物質シンポジウム, 2014 年 12 月 19 日, 名古屋.

20) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis, Structure, and Properties of Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide Derivatives” International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic Pi-Molecules and Materials, 2014 年 10 月 19 日, 京都.

21) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Effects of Dibenzo-Fused Structure at the *a* and *f* Bonds in the Perylene Bisimide Skeleton” 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 15 日, 東京.

22) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiy, Y. Murata, “Synthesis and Properties of Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide Derivatives” 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7日, 仙台.

23) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiy, Y. Murata, “Dibenzo[*a,f*]perylene Bisimide: Effects of the Construction of Tetracene Core” The 4th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014年7月10日, 京都.

[その他]

ホームページ等

1) 所属する研究室のホームページ

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kouzou/index.html>

2) 京都大学化学研究所研究者情報

<http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/murata+michihisa>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 理尚 (Murata Michihisa)

京都大学化学研究所・助教

研究者番号：30447932