

令和元年6月24日現在

機関番号：34406

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13626

研究課題名(和文) 多核 共役錯体の高効率合成に基づくエネルギー変換材料の探求

研究課題名(英文) Development of Energy Conversion Materials Based on Efficient Synthesis of Multimetallic Metal-Bis(dithiolene) Complexes

研究代表者

村田 理尚 (Murata, Michihisa)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30447932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：共役金属ジチオレン錯体は固体状態で高い導電性を示す魅力的な物質群であり、ジチオレン錯体型の配位高分子が優れた熱電変換特性を示すことも明らかにされている。本研究では、構造の明確な多核錯体の高効率合成法の開発を目的として、空气中で高い安定性をもつ金錯体に着目し、ベンゼン-1,2-ジチオラート配位子をもつジクロロ金錯体を鍵中間体として用いる多核金錯体の新たな合成ルートを確立した。さらに、今回開発した合成法に基づいて、一次元 共役ニッケル錯体の合成についても検討した。独自のワンポット合成法により得られた黒色固体について、製膜法を開発し、得られた薄膜が熱電変換特性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、共役ジクロロ金錯体を末端ユニットとして用いる手法により、従来な合成困難な一次元ロッド型および二次元スターバースト型の二核および三核金ジチオレン錯体をアニオン性錯体として効率的かつ簡便な単離操作で得られることを示した。さらに、シアノエチル基で保護されたモノマー前駆体を用いる簡便な錯体の合成法を検討し、一次元 共役ニッケル錯体の溶液プロセスにより作製した薄膜が熱電特性を示すことを明らかにした。一次元 共役ニッケル錯体は、金属を介して拡張された軌道に基づき、固体中での分子間-相互作用の増大が考えられ、フレキシブル熱電変換素子のための半導体材料の開発につながる知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：One-dimensional (1D) polymers that consist of π -conjugated metal-bis(dithiolene) units have received significant attention on account of their unique properties, which include high conductivity, and due to their potential use in organic thermoelectric materials. Although a 1D metal-bis(dithiolene) polymer with tetrathiooxalate (tto) ligands has shown high thermoelectric performance, examples of such 1D conductive polymers remain limited. In this study, we have developed an improved method for the synthesis of structurally well-defined multimetallic gold-bis(dithiolene) complexes, which led to the formation of 1D rod-shaped and 2D starburst structures as potential precursors for molecular conductors. We further prepared π -conjugated bridging units, which contained cyanoethyl-protected thiol groups, by Pd-catalyzed cross coupling reactions as air-stable precursors. These precursors were subsequently converted into metal-coordinating polymers, which exhibit thermoelectric properties.

研究分野：有機化学

キーワード：エネルギー変換材料 環境発電 構造有機化学 金属錯体 有機 電子系

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

π 共役金属ジチオレン錯体は、中心金属に対して2つの π 共役ジチオラート配位子が結合した構造をもち、 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、導電性や磁性などの固体物性に関する基礎研究が盛んに行われてきた。例えば、TTF骨格を配位子に含む中性錯体 **1** の単結晶は高い電気伝導性を示し、単一分子性金属となることが知られている (Figure 1)。さらに近年、 π 共役金属ジチオレンユニットをもつ一次元ポリマー **2** や二次元ナノシート **3** が合成され、その構造や電子状態は未だ不明確ではあるものの、高い導電性や熱電変換特性を示すことが明らかとなり、今後の物性開発に期待が持たれている。しかしながら、構造の明確な多核ジチオレン錯体に関しては汎用性の高い合成法がなく、それらのエネルギー変換特性に関する固体物性の解明もほぼ未開拓となっている。

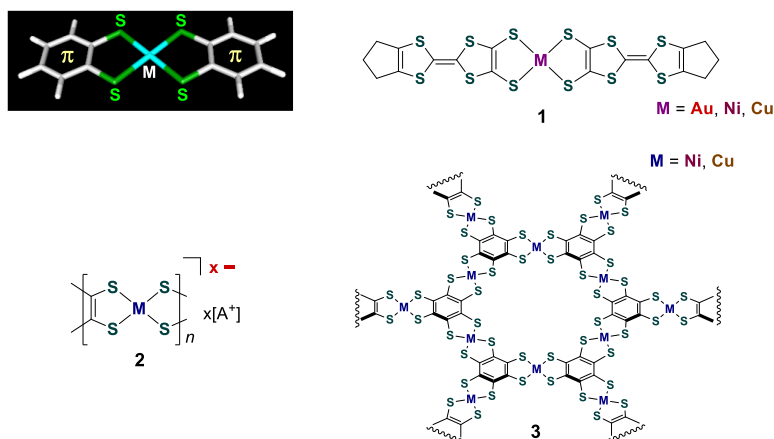


Figure 1. π -Conjugated metalladithiolenes.

2. 研究の目的

本研究では、多核 π 共役金属錯体の高効率合成法の開発と物性解明を目的として、空気中で高い安定性をもつ配位子前駆体の合成ルートを確認した。また、一次元・二次元に π 共役系が拡張された多核錯体の有機熱電変換材料としての性能解明も目的とした。

3. 研究の方法

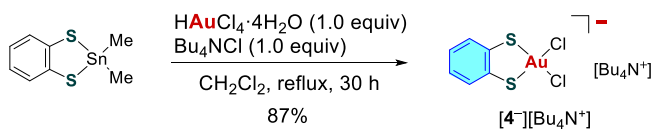
チオール部位をすべてシアノエチル基で保護した分子を安定なモノマー前駆体として簡便に合成する手法を既に確立している。本研究では、その効率的な脱保護と錯形成のワンポット合成を検討し、得られた物質の熱電変換特性を評価した。

4. 研究成果

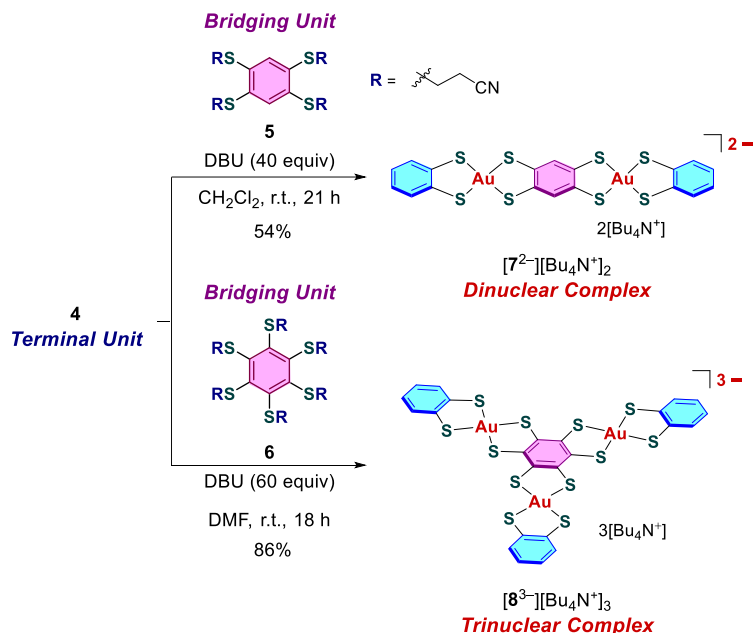
多核 π 共役ジチオレン錯体を合成するためには、単核錯体の場合とは異なり、末端と中央部位において二種類の配位子を選択的に錯形成させる必要がある。そこでまず末端ユニットとしてベンゼン-1,2-ジチオラート配位子をもつジクロロ金錯体 **[4]⁻[Bu₄N⁺]** をアニオン性錯体として Scheme 1 に示す手法により合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により決定した。これは芳香族 π 電子系を配位子に含むジクロロ金錯体の初めての合成例である。得られたジクロロ金錯体 **[4]⁻[Bu₄N⁺]** を末端ユニットとして用い、架橋ユニットとして別途合成したベンゼン-1,2,4,5-テトラチオラート前駆体 **5** と塩基存在下で反応させた。得られた粉末をメタノールとクロロホルムで洗浄したところ、一次元ロッド型の金二核錯体 **[7²⁻][Bu₄N⁺]₂** がジアニオン性錯体として 54% の収率で黄緑色の粉末として単離できることがわかった (Scheme 2)。さらに架橋ユニットとしてベンゼンヘキサチオラート前駆体 **6** を新たに合成し、塩基存在下で末端ユニット **[4]⁻[Bu₄N⁺]** と反応させた。反応後に生じた粉末をメタノールで洗浄したところ、二次元スターバースト型の金三核錯体 **[8³⁻][Bu₄N⁺]₃** をトリアニオン性錯体として 86% という高い収率で、薄茶色の粉末として単離することができた (Scheme 2)。これらの多核錯体の構造は、NMR (¹H, ¹³C), ESI Mass, UV-vis スペクトルならびに単結晶 X 線構造解析により決定した。金三核錯体 **[8³⁻][Bu₄N⁺]₃** は上述の二次元ナノシートの部分構造として含まれる骨格であるが、構造の明確な錯体として合成・単離した初めての例である。

次に得られた錯体の電気化学特性を評価するために、ベンズニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリーを測定した (Figure 2a)。その結果、二核錯体 **[7²⁻][Bu₄N⁺]₂**、三核錯体 **[8³⁻][Bu₄N⁺]₃** では非可逆な酸化波が観測され、電極への吸着・析出挙動を示している。また酸化波のオンセット電位が、単核錯体 **[9⁻][Bu₄N⁺]** に比べて、**[7²⁻][Bu₄N⁺]₂** と **[8³⁻][Bu₄N⁺]₃** では負にシフトしており多核錯体がより酸化されやすい性質をもつことがわかった。DFT 計算の結果、

Scheme 1. Synthesis of Monodithiolate Complex



Scheme 2. Synthesis of Di- and Trinuclear Complexes



二核錯体および三核錯体の HOMO は錯体全体に広がっており、特に周辺の硫黄を含む架橋ユニットに比較的局在化している。またそれらのエネルギーレベルが上昇していることが示され、CVの結果を定性的に説明することができる (Figure 2b)。

次に、モノマー前駆体 **5** から配位高分子をワンポットで合成するための反応条件を検討した。合成は **5** と塩化ニッケル(II)の DMF 溶液に塩基 (DBU, BEMP, NaOMe, NaHMDS) を作用させた後、反応混合物を空気に触れさせて酸化する手法により行った。その結果、DBU を用いた場合とは異なり、BEMP や NaOMe, NaHMDS を用いる条件では、有機溶媒に不溶の黒色固体が生成した。配位高分子 **2** が不溶性の黒色固体であることとの類似性から、本反応でも配位高分子が生成したものと考えた。熱電変換特性は一般に、性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (S : ゼーベック係数, σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率) により評価される。ナトリウムメトキシドを塩基として用いる手法により得られた黒色粉末からペレットならびに溶液プロセスによる薄膜を作製し、熱電特性を評価した。室温付近においてペレットまたは薄膜の両端に温度差 (ΔT) を与えた結果、

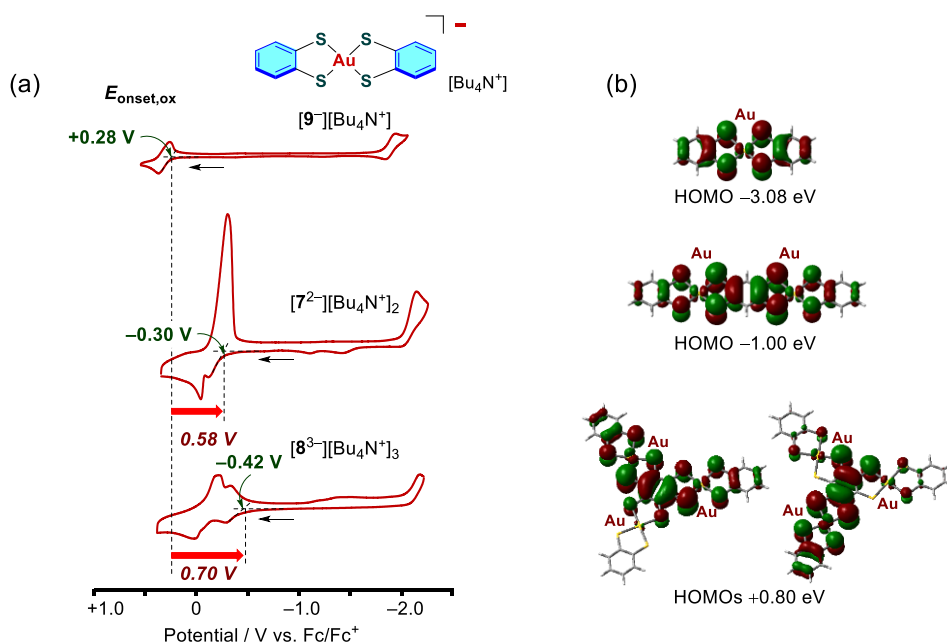


Figure 2. (a) Cyclic voltammograms in PhCN with 0.1 M TBAPF_6 and (b) DFT calculations (CAM-B3LYP/6-31G* (SDD for Au)).

熱起電力 (ΔV) の発生することが確認され、一次元 π 共役錯体からなる熱電膜を調整できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 16 件)

- 1) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Unsymmetric Twofold Scholl Cyclization of a 5,11-Dinaphthyltetracene: Selective Formation of Pentagonal and Hexagonal Rings via a Dication Pathway.” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5082-5086, DOI: 10.1002/anie.201701054. (査読有)
- 2) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Cycloaddition of Benzyne to Naphthalene-Fused Tetracene with a Twisted π -Surface.” *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 591-593, DOI: 10.1246/cl.161170. (査読有)
- 3) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Dithieno-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon with a Pyracylene Moiety: Strong Antiaromatic Contribution to the Electronic Structure.” *Org. Lett.* **2017**, *19*, 826-829, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03819. (査読有)
- 4) 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.* **2016** 3228-3232. (査読有)

〔学会発表〕 (計 25 件)

- 1) 上田和樹, 當山奈菜, 奥 美華, 村岡雅弘, 村田理尚, 「ニッケル配位高分子の汎用的合成法の開発と熱電変換特性」, 日本化学会第 99 回春季年会 2019, 2019 年 3 月 16 日～19 日, 兵庫.
- 2) 村田理尚, 「フレキシブル熱電デバイスのための配位高分子の創製」, 第 67 回高分子討論会, 2018 年 9 月 12 日～14 日, 北海道.
- 3) M. Togo, H. Tanaka, M. Muraoka, M. Murata, “A Straightforward Oxidative Cross-Coupling Route to Thieno-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, ISOR-13, 22-24 November, 2017, Taiwan.
- 4) 村田理尚, 「拡張 π 電子系の制御合成と熱電変換材料の創出」, 第 37 回有機合成若手セミナー 明日の有機合成を担う人のために, 2018 年 8 月 9 日, 京都.
- 5) M. Murata, “Efficient Syntheses and Properties of Two- and Three-Dimensional π -Conjugated Molecules and Metal Complexes”, IUMRS ICAM 2017, 27 August - 1 September, 2017, Kyoto.
- 6) 村田理尚, 「次元性の制御された機能性 π 共役物質の合成研究」, 第 52 回有機反応若手の会, 2017 年 7 月 12 日～14 日, 三重.
- 7) 村田理尚, 「有機熱電材料に向けた取り組みと 2D, 3D π 電子系の合理的合成」, 産研ナノテクセンター若手セミナー「産研・化研ナノテク若手合同セミナー」, 2017 年 3 月 6 日～7 日, 大阪.
- 8) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, “Synthesis and Properties of a Thiophene-Fused Tetracene Derivative Containing a Pyracylene Segment”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1 日～3 日, 広島大学.
- 9) 村田理尚, 「2D, 3D π 共役分子・金属錯体の合成と性質」, 第 5 回元素化学懇談会, 2016 年 8 月 3 日, 三重.
- 10) 村田理尚, 「次元性の制御された π 共役分子・金属錯体の合成と性質」, 統合物質創製化学研究推進機構 キックオフシンポジウム, 2016 年 6 月 23 日, 名古屋.

〔その他〕

ホームページ等

- 1) 研究室ホームページ (有機機能化学領域)

http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/3_lab/murata/index.html

- 2) 大阪工業大学工学部応用化学科

<http://www.oit.ac.jp/chem/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。