

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

個人研究

2022年度研究成果報告書

研究代表者	所属部局・職名	氏名
	理学部・助教	横森 創
研究課題	プロトン-電子相関型電子機能性の開拓に向けた多孔性金属ジチオレン錯体結晶の開発	
研究期間	2022年度	
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 999,190円 / (採択金額) 1,000,000円	

研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと。)

有機エレクトロニクス分野における製品化・実用化に向けた基礎研究として、新奇な外場・外部環境応答現象の開拓とそのメカニズム解明は重要な研究課題である。本研究では、吸着分子とのプロトン-電子カップリングによる電子物性開拓を目指し、その舞台となるような金属ジチオレン錯体結晶(特に多孔性を有するような)の合成を試みる。さらにそれら錯体分子の溶液中または結晶状態における光学特性・電気伝導性・磁性およびその外部刺激応答性を調査することで、その構造-物性相関を明らかにし、プロトン-電子相関現象の開拓につなげる。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[金属ジチオレン錯体] [電子機能性分子結晶] [多孔性]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)① トリプチセン骨格を持つ金属ジチオレン錯体の合成

多孔性金属ジチオレン錯体結晶の有力な構成分子(配位子)となりうるトリプチセン誘導体の合成を試みた。まず既知反応により、トリプチセン分子外側6箇所をプロモ化した配位子誘導体を合成し、その後、右田・小杉・Stilleカップリングによって、ジチオレン錯体形成部の導入を試みた。この反応は他芳香族分子では成功することが多々報告されている。しかしながら、本系においては、通常条件では反応がほとんど進まないことがわかった。そこで、反応条件の検討を行った結果、Pd触媒量および反応溶媒を適切に調整することで反応が劇的に進行していることを明らかにした。現在、目的配位子の分離・精製を行っており、今後、この配位子を用いて種々の多孔性金属ジチオレン錯体結晶の合成を行う予定である。

② 水素結合性フレームワーク構築を目指した新規非対称型白金ジチオレン錯体の合成

上記の合成と並行して、水素結合性の非対称型金属ジチオレン錯体の合成を行った。これは分子間を連結する相互作用として水素結合の利用を想定したもので、いわゆる水素結合性有機フレームワーク(HOFs)の構築を目指した。まず、大気下で安定な錯体分子として2,2'-ビピリジル(bpy)とピラジン縮環型ジチオレン配位子(pyradt)からなる白金錯体の合成を行った。ここで中心金属に白金を選んだ理由は、配位子交換不活性であるため非対称錯体を形成しやすいと考えたためである。この錯体分子およびその結晶は、既知の方法で合成したPtCl₂(bpy)とpyradtを一晩攪拌することで容易に得ることができた。得られた橙色結晶の単結晶X線結晶構造解析の結果、この錯体分子間には有意な水素結合の形成は観測されず、多孔性も有さないことがわかった。また、この錯体分子が溶液状態でプロトン-電子カップリングを示しうるかを調べるために、溶液に塩酸を添加してUV-Vis吸収スペクトルを測定した。その結果、この錯体分子は塩酸の2当量までの添加に対して、その吸収特性は変化しないことがわかり、錯体分子単体でもプロトン-電子カップリングによる電子状態変調が起らないことが示唆された。

この結果を受け、次により分子内でのプロトン-電子カップリングの発現が期待できるカテコール縮環型ジチオレン配位子(catdt)を用いて、新規錯体およびその結晶の合成を試みた。上述錯体と同じように、反応させる配位子をcatdtに変えることで合成した。この時、目的錯体分子が大気下・塩基性条件下で不安定であることが予測されたため、反応は窒素雰囲気下でかつ塩基を加えずに行った。結晶化は反応溶液に直接エーテルを加えることによって行われ、その結果黒色結晶が得られた。この結晶の単結晶X線構造解析を行ったところ、目的錯体である[Pt(catdt)(bpy)]以外にPh₄PBrを含む複塩であることが明らかとなった。この結晶中で錯体分子は、当初の狙いであった分子間水素結合は形成しておらず、強力な水素結合アクセプターである臭素イオンと水素結合を形成していた。これにより、この結晶は多孔性を有しておらず分子吸着能を有さないことがわかった。この錯体分子のプロトン-電子カップリング能を調査するために、この結晶を溶かした溶液に塩基を添加してUV-Vis吸収スペクトルを測定し、その光吸収特性の依存性を調べた。その結果、[Pt(pyradt)(bpy)]とは異なり、塩基の添加量に依存して明白なスペクトルの違いが観測された。これは、カテコール部水酸基のプロトンの解離による電子状態変化を反映したものであると推測され、孤立した分子としてプロトン-電子カップリングを示しうることが示唆された。現在、この溶液のCV測定を行うことで、酸化還元電位との関係を調査中である。

③ ゲスト分子包摂機能を有する新規金属ジチオレン錯体の合成

②の通り水素結合部の導入では多孔性付与が困難であることが示唆されたため、分子構造にゲスト分子・イオン包摂能を付与することを試みた。まず最初に、アルカリイオン包摂能を有するクラウンエーテル部位を有するジチオレン配位子を設計し、その合成を行った。市販試薬から2ステップで目的錯体の配位子前駆体の合成し、これまでと同様の操作によって金およびニッケル錯体の合成を試みた。¹H-NMRとMSによって、目的錯体の合成は確認されたが、現在のところその結晶化には成功していない。この錯体の結晶化が難しいことに鑑み、その結晶性を向上させるためbpy配位子を持つ非対称型錯体を設計・合成を試みた。合成手順は②と同様に行い、赤橙色結晶が得られた。単結晶X線構造解析の結果、配位子としてクラウンエーテル部位を持つ配位子とbpy配位子を有していたものの、ジチオレン部位の硫黄原子に2つの酸素結合した酸化体となっており、厳密なジチオレン錯体ではなくなっていることが明らかとなった。一方でクラウンエーテル部位は一次元的なカラム構造を形成しており、結晶状態でもアルカリイオンやプロトンを吸着可能であることが示唆された。現在、この錯体の酸化を防ぐべく、各反応・結晶化を窒素雰囲気下で行っているが現在のところ目的錯体の結晶を得るには至っていない。

研究成果の概要 (つづき)④ 中性ラジカル分子からなる単一成分分子性導体の開発

上述錯体を合成する過程で、中性ラジカル分子からなる単一成分分子性導体の開発に成功した。この錯体はジブトキシベンゼン縮環型の金ジチオレン錯体で、嵩高い置換基を導入することで多孔性付与を検討していた。結果として、この結晶は多孔性の付与がかなわなかったが、電気伝導性と磁気特性を有する結晶を得るに至った。この結晶の電気伝導性は、 10^{-5} S/cm オーダーと一般的な単一成分分子性導体と比較してその電気伝導性は低かった。しかしながら、その磁化率の温度依存性は低温までほとんど変化のないパウリ常磁性てきな挙動を見せた。パウリ常磁性は金属的な伝導性を示す遍歴電子に由来した磁性であり、低い電気伝導性と半導体的な電気伝導度の温度依存性を示す今回の系での発現することではなく、それとは異なる特異な電子状態を有している可能性がある。今後、その再現性も含めて検討を行う予定である。

※この(様式2)に記入の、成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差控え期間等を記入した調書(A4縦型横書き1枚・自由様式)を添付すること。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 査読付き論文

1. 「Ambipolar Nickel Dithiolene Complex Semiconductors: From One- to Two-Dimensional Electronic Structures Based upon Alkoxy Chain Lengths」, Masatoshi Ito, Tomoko Fujino, Lei Zhang, So Yokomori, Toshiki Higashino, Rie Makiura, Kanokwan Jumtee Takeno, Taisuke Ozaki, and Hatsumi Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 2127.
2. 「Neutral Radical Molecular Conductors Based on a Gold Dimethoxybenzenedithiolene Complex with and without Crystal Solvent」, So Yokomori, Shun Dekura, Akira Ueda, Toshiki Higashino, and Hatsumi Mori, *Chem. Lett.*, **2023**, *52*, 25.

④ 学会発表

1. 「Canted Antiferromagnetism in Novel Single-Component Molecular Conductor Consisting of Gold Dithiolene Complex」, So Yokomori, Shun Dekura, Tomoko Fujino, Masatoshi Ito, Shusaku Imajo, and Hatsumi Mori, **ISCOM2022**, September, France.
2. 「Functionalities and Physical Properties of New Metal-dithiolene-based Molecular Crystals Related to Hydrogen-bonding Ability」, So Yokomori, Shun Dekura, Tomoko Fujino, Akira Ueda, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Mitsuaki Kawamura, Taisuke Ozaki, and Hatsumi Mori, **ICSM2022**, July, United Kingdom.
3. 「傾角反強磁性を示す新規単一成分分子性導体：磁気特性に対する分子配列変調効果」, 横森 創, 出倉 駿, 藤野 智子, 伊藤 雅聡, 今城 周作, 松下 信之, 森 初果, 日本物理学会 2022 年秋季大会, 東工大大岡山
4. 「弱強磁性を示す新規単一成分分子性導体における分子配列変調による磁気特性への影響」, 横森 創, 出倉 駿, 藤野 智子, 伊藤 雅聡, 今城 周作, 松下 信之, 森 初果, 分子科学討論会 2022, 慶応大日吉