

# 研 究 報 告 書

## 「多重機能性混合原子価集積型金属錯体の開発」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：大久保貴志

### 1. 研究のねらい

集積型金属錯体は、多様な電子状態を取りうる金属イオンと柔軟な有機骨格から構成される無機・有機複合体であり、ナノスケールの構造を有する金属クラスターや金属イオンと架橋配位子の繰り返し構造からなる配位高分子など、従来の無機・有機化合物では実現できない構造と電子状態を有するユニークな材料である。特に異なる原子価の金属イオンが共存する混合原子価集積型金属錯体は、原子価間電荷移動など電荷の高い内部自由度に起因する新しい機能性の発現が期待される。そこで本研究では含硫黄有機物であるジチオカルバミン酸誘導体を主に架橋配位子として用いる事で、電場や光などの外場に対して特異な応答を示す多重機能性混合原子価集積型金属錯体を開発する事を目的とした。特に、得られた化合物に関して、インピーダンス分光測定や電場変調分光測定など交流電場を印加しながら測定する手法を導入することで、その柔軟な構造や電荷の揺らぎ、或いはそれらの相互作用に起因する外場応答性などを詳細に調べ、混合原子価配位高分子独自の機能性を見いだすことを目的として研究を推進した。

集積型金属錯体

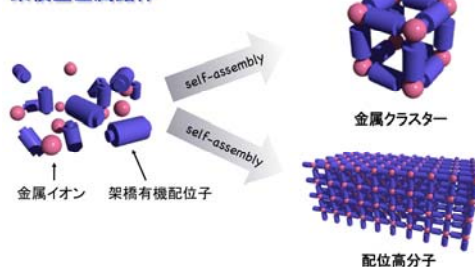


図1, 集積型金属錯体

### 2. 研究成果

#### (1) ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした新規混合原子価集積型金属錯体の合成

本研究では含硫黄有機物であるジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした銅二価単核錯体とハロゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで、混合原子価金属クラスターや混合原子価配位高分子など、種々の集積型金属錯体が合成できることを見いだした。図1には今回合成した混合原子価配位高分子のうち代表的な錯体の結晶構造を示す。これらはいずれも銅一価と銅二価もしくは銅一価と銅三価が共存する配位高分子であり、銅イオンとジチオカルバミン酸配位子、ハロゲンとが交互に連結することでポリマー構造を形成している。この様な異なる原子価の金属イオンが共存した混合原子価集積型金属錯体に関する系統的な研究はほとんど行われておらず、本研究ではこれら新たに合成した混合原子価配位高分子や混合原子価金属クラスターに対して各種物性測定及びデバイス化を試みることで新しい光電子材料としての可能性を探究した。

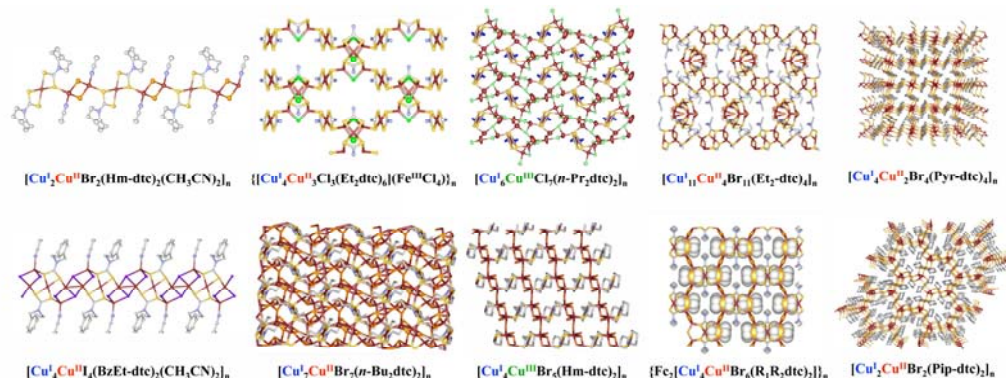


図2, ジチオカルバミン酸配位子を用いた混合原子価配位高分子の結晶構造

## (2) 混合原子価配位高分子のキャリア輸送特性

ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体は銅イオンのd軌道とジチオカルバミン酸配位子のHOMO（最高被占軌道）のエネルギーレベルが近接しているために、銅イオンの不対電子があるHOMOの軌道が配位子の硫黄原子にまで広がった特徴的な電子状態を有している。本研究の配位高分子はその単核銅錯体を更にエネルギーレベルの近接した臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)で架橋した構造を有しているため、HOMOの軌道は更に広がり、不対電子間に強い磁氣的相互作用を与える。同時にこの配位高分子は積極的なキャリア注入を行うこと無しに半導体的な挙動を示す。これはこの系の従来の配位高分子とは異なる大きな特徴の一つである。これらのキャリア輸送特性に関してはインピーダンス分光測定とマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度の測定から明らかにした。その中でも最も高い移動度を示した化合物は混合原子価二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(\eta\text{-Bu}_2\text{dte})_2]_n$ （図3左）である。キャリア移動度は $2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値を示し、更に異常に長い光励起キャリア寿命を有することも明らかになった（図3中）。また、この化合物はディスオーダーしたテトラヘドラル構造を有する銅一価イオンの変位に起因する強誘電的な挙動も確認している（図3右）。現在、上記の長寿命キャリアが生成する理由として、強誘電性骨格による励起子ボア半径の増大によるものではないかと考えている。

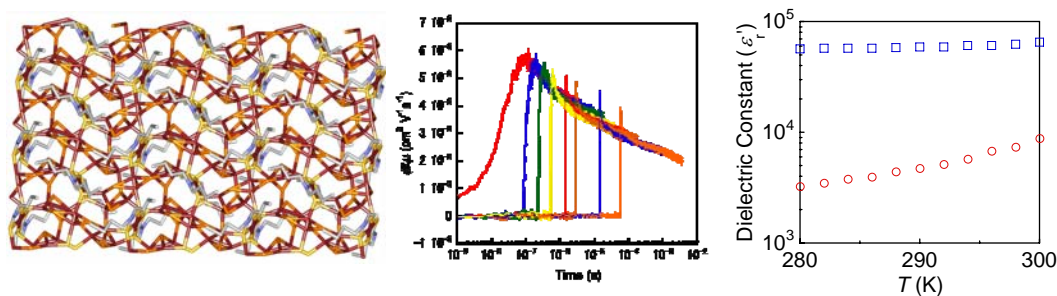


図3,  $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(\eta\text{-Bu}_2\text{dte})_2]_n$ の結晶構造(左)、過渡伝導度(中)、誘電率の温度依存性(右)

## (3) 混合原子価配位高分子の太陽電池材料としての応用

本研究では最近上記の混合原子価配位高分子が色素増感太陽電池の色素として利用できることを見いだした（図4）。これら配位高分子が色素増感太陽電池として利用できる大きな理由として可視領域に強い吸収を有することが挙げられる。通常、銅錯体のd-d遷移は禁制遷移であるため吸収は非常に小さい。しかしながら、ジチオカルバミン酸を配位子とした銅(II)錯体では前述の理由により、d軌道と配位子のHOMOが大きく混成し、d電子の非局在化がおこっている。そのために電子遷移の禁制が弱められ可視領域に非常に強い吸収を示す。本研究の配位高分子は、上述のジチオカルバミン酸単核銅錯体を、更にHOMOのエネルギーレベルが近接した臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)で架橋しているために、よりd電子の非局在化が起こり、その結果可視領域の吸収は単核錯体に比べて大きくなる。この様なd電子の非局在化が通常の銅錯体にはない強い可視領域での吸収を実現し、太陽電池における短絡電流密度の増大に寄与している。

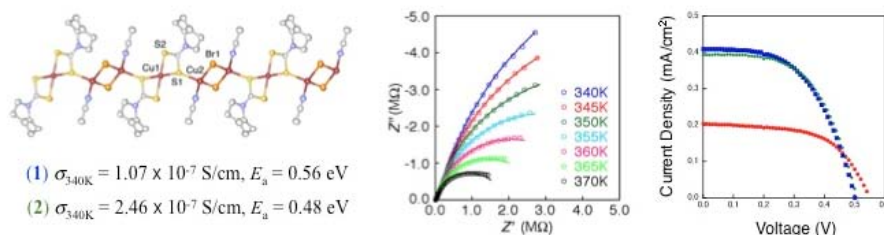


図4, 混合原子価配位高分子のインピーダンス特性と光電変換特性

#### (4) 配位高分子の光電子材料としての新たな可能性の探索

本研究では有機伝導体のドナー性分子として有名なテトラシアフルバレン(TTF)が二電子酸化されてジカチオンになった結果、臭化銅の二次元シート間に取り込まれた新規配位高分子 $[(TTF)[Cu_2Br_4]]_n$ を合成した(図5左)。この化合物の移動度は $0.4 \text{ cm}^2/Vs$ と配位高分子としては高い値を示す。またキャリア密度は真性半導体のシリコンに比べ2桁増大している。この化合物においてTTFジカチオンは伝導カラムを形成しておらず、キャリア移動パスとしては臭化銅(I)からなる二次元レイヤーが考えられる。本来、臭化銅(I)は絶縁体であるが、色素増感太陽電池の固体電解質としても利用できることを考えれば、臭化銅(I)レイヤーにキャリアを生成することができればホール輸送材料として利用できる。実際、上記の配位高分子では臭化銅(I)レイヤーのバンド間にアクセプター分子であるTTFジカチオンからなる伝導帯が挿入され、バンドギャップが小さくなったために、臭化銅(I)レイヤーからTTFジカチオンへの熱励起によるキャリアが生成している。すなわち、上記の系は本来絶縁体である臭化銅(I)にアクセプター性分子を導入することで、キャリア密度を増大させ、伝導性を増大させている。以上の事から次の様なことが考えられる。臭化銅(I)やヨウ化銅(I)は本質的に軌道の重なりが大きく高いキャリア移動度を有しているが、バンドギャップが大きいためキャリアが存在せず絶縁体である。ただし、アクセプター性分子などを導入し、バンドギャップを狭めることで、キャリア密度を増大させ導電性を獲得できる。また、導入するアクセプター分子の $\pi^*$ 軌道のエネルギーレベルを制御することで電荷移動における光吸収波長を制御し、なおかつキャリア密度も制御することができる。また、最近アクセプター分子として有名なテトラシアノキノジメタン(TCNQ)を臭化銅二次元シートの層間に取り込んだ混合原子価配位高分子の合成にも成功している(図5右)。この配位高分子ではアクセプター分子TCNQのスタックによるカラムを形成しているため、TCNQカラム内でのキャリア輸送が期待できる。すなわち、臭化銅二次元シートがホール伝達層として、TCNQカラムが電子伝達鎖として働くことで、一つの材料の中に光電変換に必要なすべての要素を含む、いわゆる単一光電変換材料として機能する可能性があると考えている。

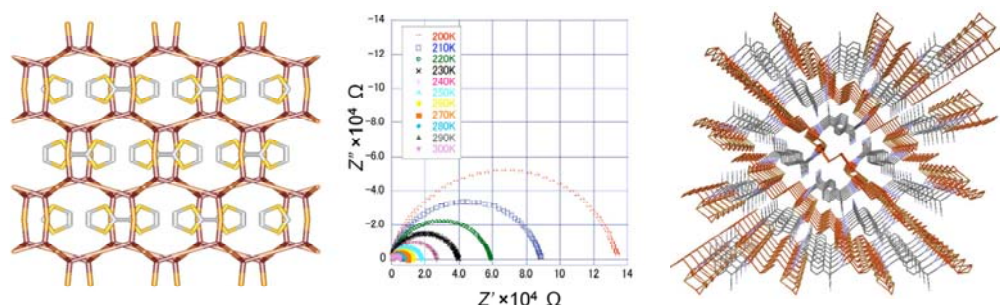


図5, TTF ジカチオンを含む配位高分子の結晶構造(左)とインピーダンス特性(中)、およびTCNQを含む配位高分子の結晶構造(右)

### 3. 今後の展開

近年有機光電子デバイスが注目され、世界中で研究開発が行われる一方、有機エレクトロルミネッセンス(EL)をはじめとする一部の光電子デバイスは既に実用化されはじめている。一方で本研究対象である集積型金属錯体は、その光電子デバイスへの応用という観点からの研究はほとんど行われておらず、この分野においては全く未知の研究材料であった。今回の一連の研究をとおして、本研究の混合原子価集積型金属錯体が従来の有機半導体材料に匹敵する高いキャリア移動度と可視領域での強い吸収を併せ持つ材料であることが明らかになってきた。また、ある配位高分子は強誘電的性質と半導体的な性質を併せ持つ特異な材料であることも見いだされた。今後、このような特性を利用することで、配位高分子を利用した独自の高効率太陽電池の開発に取り組む予定である。



#### 4. 自己評価

本さがけプロジェクトでは強誘電性を示す混合原子価配位高分子をベースに、その柔軟な骨格の外場応答性に起因する新しい多重機能材料の開発に向けた研究を展開する予定であった。ただし、実際に合成を進めていくと、ほとんどの混合原子価集積型金属錯体は強誘電性を示さず、逆に伝導性を示す化合物が数多く見いだされた。そこで、研究の方向性をそのキャリア輸送特性の解明と、新たな光電子デバイスへの応用という方向へ転換した。その結果、一部の配位高分子は高いキャリア移動度と、可視領域での強い吸収を示し、またその HOMO-LUMO レベルも種々の光電子デバイスへと応用できる領域にあることが明らかになってきた。また、本来の目的であった強誘電性混合原子価配位高分子は、強誘電的な性質を示しながら、なおかつ高いキャリア移動度を示すという、非常にユニークな材料であった。またこの材料は光照射によって生じたキャリア寿命が異常に長く、次世代太陽電池の半導体材料としても興味深い。また、単一光電変換材料への足がかりとなる配位高分子も新たに見いだされ、今回のさがけ研究を通して今後の研究に対する方向性を見いだすことができたと考えている。

#### 5. 研究総括の見解

集積型金属錯体は従来の無機・有機化合物では実現できない構造と電子状態を与えるユニークな材料として注目されている。大久保研究者は、含硫黄有機分子であるジチオカルバミン誘導体を架橋配位子として用いることで、電場や光に特異な応答を示す多重機能性混合原子価集積型金属錯体が作製できることを見だし、この多重機能性混合原子価集積型金属錯体を広く探索し、その光・電子機能を調べて機能材料としての可能性を見いだすことを目的として研究を行った。ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体は誘電体ではなく半導体特性を示し、高いキャリア移動度を持つことを見だし、その起源が銅イオンの d 軌道とジチオカルバミオン酸配位子の HOMO 軌道のエネルギーレベルが近接していることにあることを示したことは、混合原子価集積型金属錯体として極めてユニークであり大きな成果である。この成果を発展させて、見いだした錯体が色素増感太陽電池の色素として有用であること、ドナー性分子を加えることで、新しい光電子機能が発現することを示すなど、応用技術とつながりを持つ成果も出てきている。

本研究では銅イオンのみを用いる錯体を対象としており、稀少金属を含まない光・電子材料の開発の新しい方向性を示した点でも技術的な意義は大きい。今後、新しい材料合成の更なる成果を期待すると同時に、汎用性が高く、安定で取り扱いやすい錯体材料の開発と、それを用いた具体的な光・電子機能発現の実証研究への展開を期待したい。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1.	T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Yone, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, "Magnetic and Conducting Properties of New Halide-Bridged Mixed-Valence $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Coordination Polymers Including a Hexamethylene Dithiocarbamate Ligand", <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2010</b> , <i>49</i> , 3700-3702.
2.	K. H. Kim, T. Okubo, N. Tanaka, N. Mimura, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, "Dye-Sensitized Solar Cells with Halide-Bridged Mixed-Valence $\text{Cu}(\text{I})\text{-Cu}(\text{II})$ Coordination Polymers with Hexamethylene-Dithiocarbamate Ligand", <i>Chem. Lett.</i> , <b>2010</b> , <i>39</i> , 792-793.
3.	Kyung Ho Kim, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Low-Temperature Dye-Sensitized Solar Cells using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Tetramethacrylate Counterelectrode", <i>THE PROCEEDINGS OF AM-FPD '10</i> , <b>2010</b> , 159-162.
4.	T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Anma, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, "Crystal Structure and Carrier Transport Properties of a New 3D Mixed-Valence $\text{Cu}(\text{I})\text{-Cu}(\text{II})$

	Coordination Polymer Including Pyrrolidine Dithiocarbamate Ligand”, <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , <i>40</i> , 2218–2224.
5.	Takashi Okubo, Hiroyasu Kuwamoto, Kyung Ho Kim, Shinya Hayami, Akihito Yamano, Motoo Shiro, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, “Intervalence Charge-Transfer System by 1D Assembly of New Mixed-Valence Octanuclear Cu <sup>I</sup> /Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>III</sup> Cluster Units”, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , <i>50</i> , 2708–2710.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2 件 (うち1件非公開)

発 明 者: 大久保貴志、金 敬鎬、田中直也、前川雅彦、黒田孝義、三村尚登

発明の名称: 色素増感太陽電池およびその製造方法

出 願 人: 学校法人近畿大学、科学技術振興機構

出 願 日: 2010/8/24

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

- 1, “Crystal Structures and Dielectric Properties of Mixed-Valence Metal-Assembled Complexes Using Dithiocarbamate Ligands”, Takashi Okubo、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26–30 日、東京(立教大学池袋キャンパス).
- 2, “Development of Mixed-Valence Metal-Assembled Complexes with Dithiocarbamate Ligands”, Takashi Okubo and Takayoshi Kuroda-Sowa, Joint Russian-Japanese Workshop, “Chiral porous coordination polymers for separation and catalysis”, Japan (Kyoto), Feb. 2009.
- 3, “ DEVELOPMENT OF MIXED-VALENCE COORDINATION POLYMERS WITH DITHIOCARBAMATE LIGANDS”, Takashi Okubo, Kyung Ho Kim, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa, The second Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), China (Nanjing), Nov. 2009.
- 4, “ Crystal Structures and Charge-Carrier Transport Properties of Mixed-Valence Coordination Polymers with Dithiocarbamate Derivatives “, Takashi Okubo, The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials (ISASM), Japan (Kumamoto), Nov. 2010.
- 5, 「TTF カチオンを層間を含む臭化銅(I)配位高分子の電子状態とキャリア輸送特性」、大久保 貴志・金 敬鎬・安間 晴穂・田中 直也・関 修平・佐伯 昭紀・若林 知成・前川 雅彦・黒田 孝義、第60回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27–30 日、大阪(大阪国際交流センター).