

令和 4 年 6 月 12 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15242

研究課題名(和文)新構造Janus型 dendrimer-多核錯体の創成と分子素子への展開

研究課題名(英文)Creation of polynuclear dendrimer complexes with Janus structures and their application in molecular electronics

研究代表者

高田 健司 (Takada, Kenji)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・助教

研究者番号：90792276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：原子分解能を持つ走査型透過電子顕微鏡を用いて dendrimer-iridium 多核錯体1分子の複雑な立体構造を精密に決定する手法の開発に成功した。また、上記 iridium 多核錯体を iridium-sズ二元多核錯体に変換できることを明らかにし、この二元多核錯体を原料とした iridium-sズ合金クラスターの新しい合成法を開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

樹状高分子である dendrimer および dendrimer を配位子とした多核錯体は一般に複雑な立体構造を持つため結晶化が困難であり、構造解析手法が確立していない問題があった。本研究では、金属原子を1原子レベルで精密に観察できる電子顕微鏡観察法と理論計算に基づくシミュレーション画像を組み合わせることで、観察された電子顕微鏡像に合致する多核錯体の立体構造を決定する手法を開発することができた。

本研究は、これまでは困難だった非晶質配位高分子の立体構造解析が可能になった点で大きな学術的意義を持つ。さらに、配位高分子の構造-機能相関を解明や新しい配位子高分子材料の開発につながる可能性を持っている。

研究成果の概要(英文)：A novel conformational analysis method for coordination polymers were developed based on scanning transmission electron microscopy with atomic resolution. With this method, steric conformations of polynuclear iridium complexes with dendrimer ligands were successfully determined.

In addition, the iridium complexes were converted to iridium-tin bimetallic complexes via iridium-tin bond formation. The bimetallic complexes were precursors for size-selective iridium-tin clusters.

研究分野：錯体化学 クラスター化学 無機化学 高分子化学

キーワード：dendrimer 多核錯体 ヘテロ構造 クラスター ナノシート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質の構造はその機能と密接に関わっているため、分子構造を理解することはその分子の性質や機能性を理解するうえでも重要である。樹状構造を持つ配位高分子は複雑な立体構造を持つため、構造解析を行うための単結晶を得ることが困難だった。特に、多くの金属元素を含む樹状配位高分子多核錯体(デンドリマー多核錯体)では、核磁気共鳴スペクトル法や動的光散乱法など多数の分子の平均的構造情報を得る測定法しか存在せず、単分子レベルでの構造解析を行う最適な手法が存在していなかった。このような同定上の課題は、非結晶性配位高分子の反応性や機能発現を目指す上で構造-機能相関の解明を困難にしていた。

2. 研究の目的

本研究では、原子分解能を持つ走査透過電子顕微鏡観察法を用いて、複雑な立体構造を持つ多核錯体分子の電子顕微鏡画像からそのコンフォメーションを決定する手法の確立を目指した(Fig. 1)。さらに、このような非結晶性配位高分子のヘテロ金属化、およびこれを原料としたヘテロ金属クラスターの合成を目指した。

3. 研究の方法

金属原子 1 原子を直接観察できる高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)法を用いて、グラフェン上に分散させたデンドリマー多核錯体を観察した。得られた顕微鏡画像中の金属原子の座標を、多核錯体の立体構造から予測されるシミュレーション画像中の金属原子の座標と比較を行った。両画像間の一致度を、各金属原子間の座標のずれの大きさをを用いて定量的に評価し、最も一致度が高いシミュレーション画像に対応するデンドリマー多核錯体の立体構造を決定した。この手法を用いて、11 核から 17 核のイリジウム多核錯体の立体構造を決定した。

さらに、構造が決定できたイリジウム多核錯体に対して塩化スズを作用させることでイリジウム-スズ二元多核錯体を合成し、これを水素雰囲気下で加熱焼成することでイリジウム-スズ二元クラスターの作製を行った。

4. 研究成果

(1) 電子顕微鏡観察による多核錯体分子の立体構造解析

12 個のイリジウム原子を含むデンドリマーイリジウム 12 核錯体をグラフェン粉末上に担持し、HAADF-STEM 法を用いて原子分解能電子顕微鏡観察を行った。照射電流値が大きい(26 pA 以上)では、12 個のイリジウム 1 原子が明瞭な輝点として観察できたが、観察までの電子線照射による錯体分子の分解によりイリジウム原子が 5 nm 四方程度の領域に分散した画像が得られた。そこで試料分子の分解を抑制するために、1) 電流値を 7 pA に下げる、2) フォーカスなどの観察条件の調整を行う錯体分子の直近に存在する別の多核錯体分子を用いて顕微鏡像取得を行う、など観察条件および手法の改善を行った。その結果、イリジウム原子の位置の特定に十分な輝度と明瞭さを保ちつつ、多核錯体分子の分解を抑えた顕微鏡画像の取得に成功した(Fig. 2)。

次に、12 核錯体分子の HAADF-STEM シミュレーション像の作製を行った。デンドリマー多核錯体は膨大な数のコンフォメーションが可能であるため、あらゆる立体配座を網羅的に探索することは事実上不可能である。そこで、イリジウム原子の座標に対して特に影響が大きい因子である多核錯体分子中の C-N 単結合の回転による二面角に着目した。様々な二面角の組み合わせからなる配座異性体のシミュレーション像作製を行い、一致度が高い像を与える立体構造に対してその他のパラメーター(結合距離・結合角・単結合周りの二面角など)の詳細な構造最適

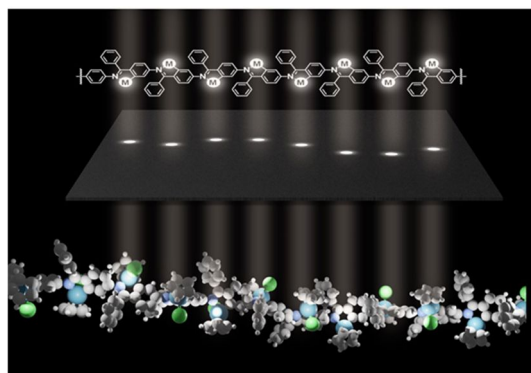


Fig. 1. Schematic illustration of conformational analysis via HAADF-STEM observation.

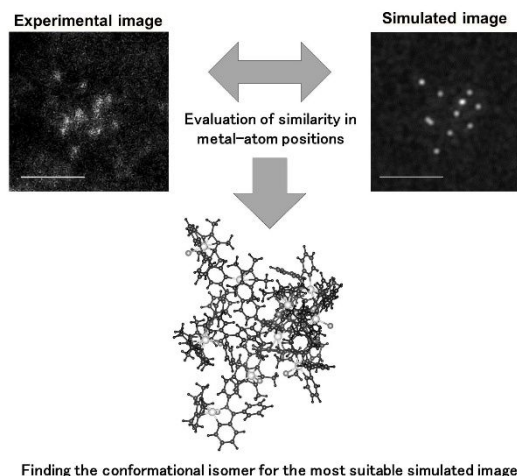


Fig. 2. Conformational analysis of the 12 nuclear Ir complex. (scale bar: 2 nm)

化を行うという 2 段階で構造解析を行った。その結果、実験像に最も一致する HAADF-STEM シミュレーション像とその像を与える立体構造を決定することができた(Fig. 2)。

この手法を用いて核数が 11~17 核である dendritic iridium multi-nuclear complex についても同様に電子顕微鏡像の観察と立体構造解析を行った。各錯体について実験像を再現する multi-nuclear complex 分子の立体構造を解析することに成功した(Fig. 3)。これらの解析において実験像とシミュレーション像間のイリジウム原子の座標の誤差はおよそ 0.3 nm であり、イリジウム原子の直径と同程度だった。従って、誤差はほとんどなく、高精度での構造解析が行えたものと考えられる。

以上の結果は、高分子錯体の平均挙動に基づく従来の構造解析法とは異なり、dendritic iridium multi-nuclear complex のような複雑な 3 次元構造を持つ高分子錯体の単分子構造解析が行えることを示している。

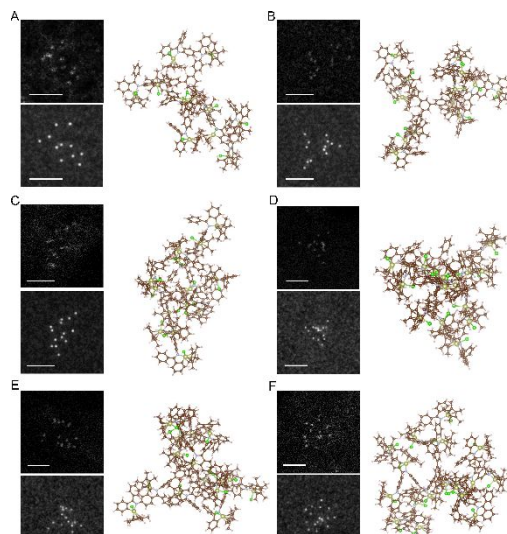


Fig. 3. Conformational analyses of the multi-nuclear Ir complexes. The number of Ir atoms are 11 (A), 13 (B), 14 (C), 15 (D), 16 (E), and 17 (F). (scale bar: 2 nm)

(2) イリジウム スズクラスターの新合成法の開発

電子顕微鏡観察による金属錯体の同定法を活用し、複数の金属原子を含む二元多核錯体の合成とこの錯体を原料とするサイズ制御二元合金クラスターの作製を行った (Fig. 4)。

白金やイリジウムのような貴金属元素と塩素の M-Cl 結合に対して SnCl_2 を作用させると、 SnCl_2 が M-Cl 結合に挿入して SnCl_3^- 配位子が生じることが知られている。この反応を dendritic iridium multi-nuclear complex に対して行うと、溶液が橙色から黄色に変化するとともに $^1\text{H-NMR}$ における $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ 配位子の CH_3 に由来するピークが低磁場シフトしたことから SnCl_2 が定量的に挿入されイリジウム スズ二元多核錯体が合成できたことが示唆された。この錯体をグラフェン上に担持し、HAADF-STEM 観察を行ったところ、明るさの異なる 2 種類の輝点が観察された(Fig. 4)。これは原子番号の異なるスズとイリジウムに対応しており、その数は担持した錯体中の金属原子数とおおよそ一致している。この錯体の H_2/Ar 雰囲気下での加熱焼成によりイリジウム スズクラスターを作製した。HAADF-STEM 観察により平均粒径は 1.6 nm 程度であり、原子分解能電子顕微鏡観察では、原料の錯体と同核数のイリジウムおよびスズ原子からなるクラスターが確認できた(Fig. 4)。

すなわち、有機金属化学的配位子変換反応を応用して、組成が規定されたイリジウム スズクラスターの新規作成方法の開発に成功した。

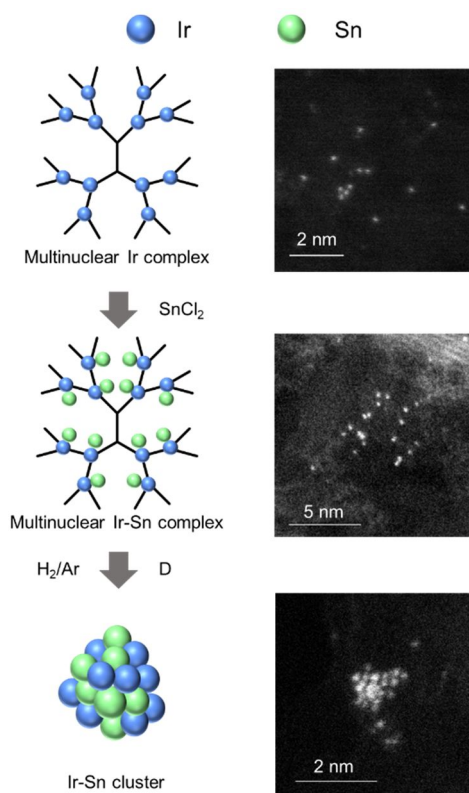


Fig. 4. Synthetic scheme of $(\text{IrSn})_{13}$ cluster and HAADF-STEM image.

(3) 二次元ビス(terpyridine)金属錯体ヘテロ積層構造の作製と電子移動の整流特性

樹状構造を持つ三叉型 terpyridine 配位子と鉄イオンおよびコバルトイオンを互いに混ぜ合わさらない液体界面で逐次的に反応させることで Janus 型構造を持つ二次元ビス(terpyridine)金属錯体ヘテロ積層構造 Fe/Co-tpy および Co/Fe-tpy の構築を行った。これらヘテロ積層体は反応させる金属イオンの順序を変えることにより積層順序を入れ替えることができ、積層構造によって異なるサイクリックボルタモグラムを与えた(Fig. 5)。

この結果を説明するため、各層である Fe-tpy および Co-tpy の電位依存電気伝導性を楕円電極を

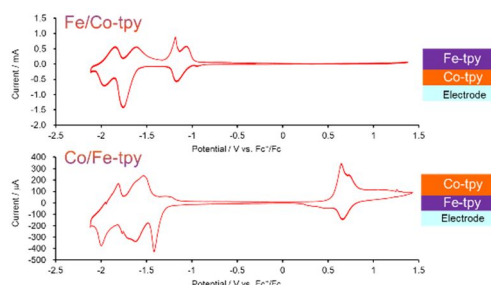


Fig. 5. Cyclic voltammograms (left) and structures (right) of 2D bis(terpyridine)metal(II) complex polymer heterolayers.

用いて測定すると、各酸化還元電位近傍でのみ数 $\mu\text{S cm}^{-1}$ オーダーの電気電導度を示した。この電位依存電気伝導度は酸化還元活性部位間の自己交換反応に基づく理論予測と一致し、薄膜内の電子移動機構が電子のホッピングによることが明らかになった。この結果から、上で述べたヘテロ積層体の非対称な電子移動現象は上層と電極間の電子移動が下層を介して起こるために、下層が電気伝導性を示さない電位では上層からの電子移動が妨げられている一方で下層が電気伝導性を示す電位になると上層からの電子移動が起こることに起因することがわかった。以上のように、非対称な電子移動を示す Janus 型二次元配位高分子の開発に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Toyoda Ryojun, Fukui Naoya, Tjhe Dionisius H. L., Selezneva Ekaterina, Maeda Hiroaki, Bourg?s C?dric, Tan Choon Meng, Takada Kenji, Sun Yuanhui, Jacobs Ian, Kamiya Kazuhide, Masunaga Hiroyasu, Mori Takao, Sasaki Sono, Siringhaus Henning, Nishihara Hiroshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Heterometallic Benzenehexathiolato Coordination Nanosheets: Periodic Structure Improves Crystallinity and Electrical Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2106204 ~ 2106204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202106204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Takada Kenji, Morita Mari, Imaoka Takane, Kakinuma Junko, Albrecht Ken, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 7
2. 論文標題 Metal atom?guided conformational analysis of single polynuclear coordination molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabd9887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abd9887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Kenji Takada, Joe Komeda, Horoshi Nishihara
2. 発表標題 Redox Conduction in 2D Bis(terpyridine)metal(II) Complex Polymers
3. 学会等名 The 102th Annual Meetang of Japanese Chemical Society
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Joe Komeda, Kenji Takada, Hiroaki Maeda, Naoya Fukui, Takuya Tsuji, Hiroshi Nishihara
2. 発表標題 Electro-Functional Heterolayered Nanosheets Formed via Sequential Interfacial Coordination Reactions
3. 学会等名 錯体化学第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米田丈、高田健司、前田啓明、福居直哉、辻拓也、西原 寛
2. 発表標題 逐次的界面合成法による分子性ダイオード特性を示すヘテロ積層ピス（テルピリジン）錯体ナノシートの創製
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 シートおよびシートの製造方法	発明者 西原 寛, 米田丈, 高田健司, 前田啓明, 福居直哉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-147216	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関