

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 12 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14406

研究課題名（和文）粘土化合物上への希土類錯体の2次元集積化と磁気秩序の解明

研究課題名（英文）Construction of two-dimensional assemblies of rare earth metal complexes on clay nanosheets and their magnetic ordering

研究代表者

西野 智雄（Nishino, Toshio）

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：60824878

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、2次元構造を保持したまま担体とともに切り出すことが可能な2次元集積体を構築し、その特性を明らかにすることを目的とした。本目的を達成するために、無機層状化合物のひとつである粘土化合物とダブルデッカー錯体からなる複合体の構築を行った。分子内で親水部と疎水部が向かい合った構造のダブルデッカー錯体を設計・合成した。この両親媒性ダブルデッカー錯体は、気液界面ならびに粘土ナノシート表面でスタッキング型の会合体を形成することなく、密に2次元集積化することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポルフィリンやフタロシアニンがランタノイドイオンをサンドイッチした構造を持つダブルデッカー錯体は、次世代の記憶素子である分子メモリーのコンポーネントとしての展開が期待されている物質群である。本研究では、ダブルデッカー錯体に親水部と疎水部を導入し両親媒性分子とすることで、気液界面ならびに粘土ナノシート表面に高密度で2次元集積化できることを見いだした。一般的に積層構造を形成しやすいこれらの分子群において、重なり合わずことなく密に集める手法の開発は、種々の平面性の分子をコンポーネントとするタイル状の組織体を簡便に作成することに展開できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Organic-inorganic hybrid material composed of clay nanosheets and double-decker complexes was constructed as an isolatable two-dimensional molecular assembly. A novel amphiphilic double-decker complex was designed and synthesized. It was revealed that the double-decker complex was found to form densely packed two-dimensional assemblies without forming stacking aggregates at the air-liquid interface and on the surface of clay nanosheets.

研究分野：超分子化学

キーワード：粘土化合物 2次元集積化 ポルフィリン 有機-無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

我々の周囲を取り巻く情報量は急増しており、大きな記憶容量を持つ記録媒体の開発は急務な課題である。現在、トップダウン法を用いた微細加工による記録媒体の作製が限界の域に近づきつつあることから、分子の構造や電子・磁気状態の変化を 1 bit とする分子メモリーが次世代の記録素子として期待されている。そのなかで、ポルフィリンやフタロシアニンがイオン半径の大きなランタノイドイオンをサンドイッチした構造のダブルデッカー錯体 (図 1 上) は、単分子磁石や単分子メモリーとしての特性を示すことから分子メモリーのコンポーネントとして注目を集めている。これらの分子を分子メモリーとして用いる際には、分子が密に 2 次元組織化した単分子層を担体表面に構築する必要がある。しかし、ポルフィリンやフタロシアニンなどの広い π 平面を有する大環状配位子は、互いにスタッキングしながら 1 次元会合体を形成する傾向があるため、担体上への集積化の際には 1 次元的な会合体の形成を抑制することが必要である。

現在は蒸着法や固液界面での物理吸着を用いて、配位子の π 平面が担体表面に対して face-on 型に接合したダブルデッカー錯体の単分子膜が担体表面に形成されている (図 1 左下)。しかしこれらの手法で担体表面に構築した 2 次元構造は、その構造を保持したまま切り出して物性を分析することが困難であるため、その集積構造に由来する特有の物性が発現するかについて知見が少ない状態である。

2. 研究の目的

本研究では、担体とともに単離が可能なダブルデッカー錯体の 2 次元集積体として、無機層状化合物のひとつである粘土化合物とダブルデッカー錯体からなる複合体を構築する。そのうえで、2 次元集積体中の錯体間の相互作用や、担体への接合が錯体の電子・磁気的特性に与える影響の解明を通して集積体の新奇物性を見いだすことを目的として研究を遂行した (図 1 右下)。

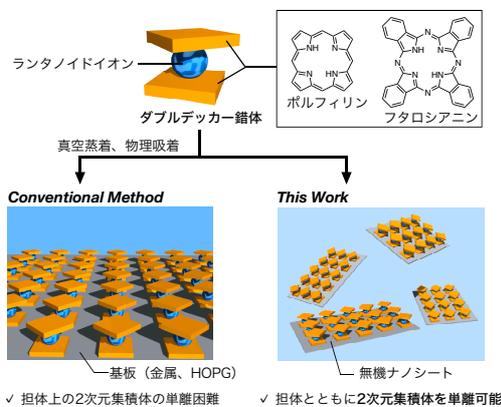


図 1 ダブルデッカー錯体とその 2 次元組織体の構築の概念図

3. 研究の方法

界面に対して配位子の π 平面が face-on 型に接合し、密に 2 次元集積化した単分子層を形成するためには、界面に接合するユニット上に導入する置換基を可能な限り小さくしたうえで、スタッキング会合体の形成を抑制するための嵩高い置換基を導入するという、一見すると相反する分子設計が必要である。この条件を満たすために、本研究では、負電荷を有する粘土ナノシートへの接合部位となるテトラ (*N*-メチルピリジニウム)ポルフィリンとアルキル鎖を導入したテトラフェニルポルフィリン誘導体がランタノイドイオンをサンドイッチしたダブルデッカー錯体をデザインした (図 2)。この錯

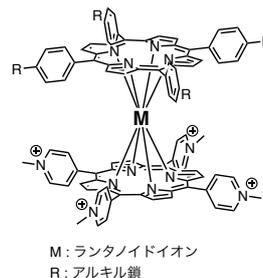
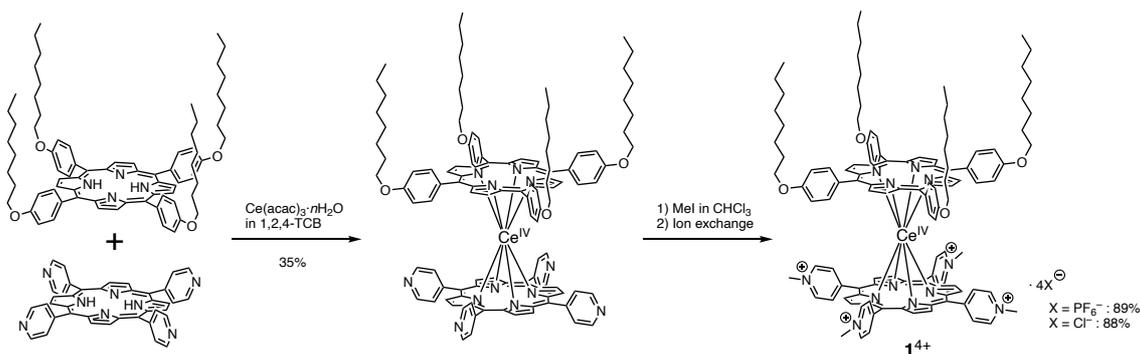


図 2 両親媒性ダブルデッカー錯体の分子構造

体はランタノイドイオンに対して親水部と疎水部が向かい合ったヤヌス型の構造であり、両親媒性を有している。本デザインに基づきダブルデッカー錯体の合成を行い、錯体の気液界面および、粘土化合物のナノシート上での配列化を行った。

4. 研究成果

まず、両親媒性ダブルデッカー錯体 $1^{4+}\cdot 4X^-$ ($X = PF_6^-, Cl^-$) をスキーム 1 に従い合成した。テトラフェニルポルフィリン誘導体、テトラピリジルポルフィリンとセリウムイオンとの錯形成によりダブルデッカー錯体を得た後、ピリジル基をメチル化し、ピリジニウム型へ変換した後、カウンターアニオンの交換を行い、 $1^{4+}\cdot 4X^-$ ($X = PF_6^-, Cl^-$) を得た。



スキーム 1 両親媒性ダブルデッカー錯体 $1^{4+}\cdot 4X^-$ の合成スキーム

得られた両親媒性ダブルデッカー錯体 $1^{4+}\cdot 4PF_6^-$ を用いて、ラングミュアトラフ上に錯体を溶かした溶液を滴下し、分子を展開させた後、界面上の膜を圧縮し気液界面での集積化をおこない、図 3 (a) に示す π -A 曲線を得た。 π -A 曲線の立ち上がり以降で、直線的に表面圧が増加している領域を一次曲線で近似・外挿したときの X 切片から分子占有面積を算出したところ、その値は約 255 \AA^2 であった。

分子モデリングから、テトラ(*N*-メチルピリジニウム)ポルフィリンのコア部分の骨格と水面が平行に配向し、疎水部のアルキル鎖が水面に対して垂直方向に配向している場合の分子占有面積は、約 $16 \times 16 \text{ \AA}$ の 256 \AA^2 と見積もられ、分子占有面積の実測値とよい一致を示すことから、両親媒性ダブルデッカー錯体は気液界面で face-on 型の配向で密に 2 次元組織化していることが示唆された (図 3 (b))。

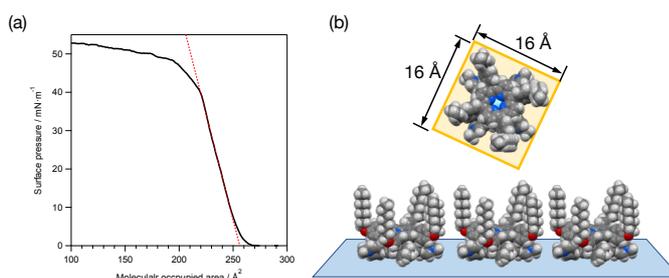


図 3 (a) $1^{4+}\cdot 4PF_6^-$ の π -A 曲線、(b) 気液界面での分子配向の模式図

粘土化合物の分散液に対して錯体を添加していき、紫外可視吸収スペクトル測定を用いて、粘土ナノシート上への吸着挙動の評価を行った。錯体の吸収スペクトル (図 4 (a) 赤線) と比較して、粘土ナノシートの分散液に錯体を添加して測定したスペクトルでは、 434 nm 付近に新たなショルダーピークが観測された (図 4 (a))。このショルダーピークは、ナノシート上に吸着したダブルデッカー錯体に由来するものと考えられる。錯体のスペクトルと比べて複合体では Soret 帯の長波長シフトに相当するショルダーが見られた理由として、錯体が粘土表面に吸着した際に、メソ位のピリジニウム部位とポルフィリン環との二面角が小さくなり、錯体の電子状態が変化したこと起因すると考えられ

る。

また、粘土のカチオン交換容量に対する錯体の添加量を横軸にとり、縦軸に 434 nm での吸光度をプロットすると、粘土のカチオン交換容量に対して錯体の添加量が 100% の付近に屈曲点が見られた (図 4 (b))。このことから、ダブルデッカー錯体の添加量が、粘土化合物の交換可能カチオン量に対して 100% 以下では添加したダブルデッカー錯体がイオン交換反応により定量的に粘土表面に吸着していることが示唆された。

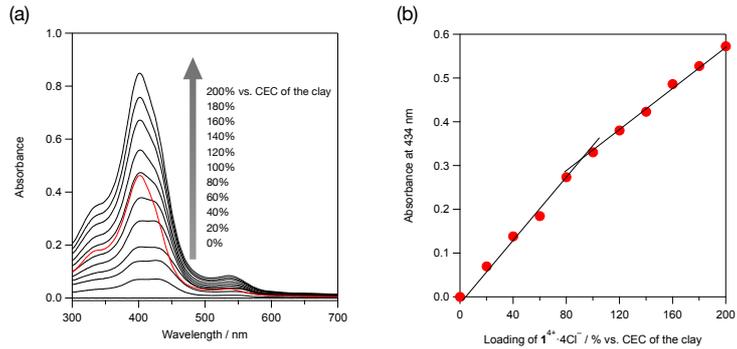


図 4 (a) 粘土ナノシート分散液に $1^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ を添加した際の紫外可視吸収スペクトル (b) 粘土化合物のカチオン交換容量に対する $1^{4+} \cdot 4Cl^{-}$ の割合と 434 nm での吸光度のプロット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishino Toshio, Martin Colin J., Yasuhara Kazuma, Rapenne Gw?na?l	4. 巻 79
2. 論文標題 Nanocars based on Polyaromatic or Porphyrinic Chassis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 1050 ~ 1055
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5059/yukigoseikyokaishi.79.1050	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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Jeevithra Dewi Subramaniam, Toshio Nishino, Gwenael Rapenne
2. 発表標題 Construction of Molecular Gears Based on Cerium Double-decker Complexes with Phthalocyanine Functionalized with Four Planar Peripheral Substituents
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshio Nishino, Colin J. Martin, Hiroki Takeuchi, Florence Lim, Kazuma Yasuhara, Yohan Gisbert, Seifallah Abid, Claire Kammerer, Gwenael Rapenne
2. 発表標題 Dipolar Nanocars Based on a Porphyrin Backbone
3. 学会等名 Pacifichem2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshio Nishino, Gwenael Rapenne
2. 発表標題 Multiply Engaged Molecular Gear Composed of Multi-decker Porphyrin Complex
3. 学会等名 Pacifichem2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福村 将史, Gwenael Rapenne, 西野 智雄
2. 発表標題 多重にトリプチセンが噛み合ったダブルデッカー錯体型分子ギアの構築
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福村 将史, Gwenael Rapenne, 西野 智雄
2. 発表標題 トリプチセンを導入したポルフィリンの積層化による分子ギアの構築
3. 学会等名 日本化学会第102春期年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshio Nishino, Gwenael Rapenne
2. 発表標題 Construction of two-dimensional assemblies composed of amphiphilic double-decker complex
3. 学会等名 The NAIST-IPB-UI Joint Workshop for Young Researchers and Students in Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣田 勝久, 西野 智雄, Gwenael Rapenne
2. 発表標題 フェニレンジアミン型主鎖で連結されたクラムシェル型フタロシアニンダイマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春期年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Subramaniam Jeevithra Dewi, Nishino Toshio, Rapenne Gwenael
2. 発表標題 Construction of Molecular Gears based on Lanthanoid Double-decker Complexes for Intermolecular Gearing Motion Study
3. 学会等名 日本化学会第103春期年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------