

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620037

研究課題名(和文)メタラジチオレン ナノシートの創製

研究課題名(英文)Creation of methalladithiolene pi-nanosheet

研究代表者

西原 寛(Nishihara, Hiroshi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70156090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体を構成要素とするナノシート(単原子レベルからナノメートルレベルの厚さを持った薄膜)の合成手法の確立と作製したナノシートの物性評価を行った。本研究課題においては、ナノシートの集積手法の開発、金属原子と有機分子の蒸気を用いた新規ナノシート合成手法の開発、ナノシートの電子状態制御による導電性変調の実現、電圧による色変化や光照射により電流を発生させる機能性ナノシートの創製を行った。これらの成果は金属錯体ナノシートが魅力的な新素材となりうることを示すものである。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we conducted the establishment of metal complex nanosheets (thin films with the thickness of single-atom level to nano-meter order) and the evaluation of their physical properties. We developed the fabrication process to form dense and multilayered nanosheet on a substrate, and the new nanosheet synthesis method using the interface between a substrate surface and vapors of a metal ion and a ligand. The conductivity moderation of nanosheet was achieved by the electronic state control. In addition, we created functional nanosheets which show the electrochromic behaviors or the photocurrent generation. These results exhibited that metal complex nanosheets can be new attractive nano materials.

研究分野：錯体化学、電気化学

キーワード：メタラジチオレン錯体 ナノシート 界面合成 導電性 金属錯体

### 1. 研究開始当初の背景

2004年のグラフェンの報告を皮切りに二次元方向の周期構造と単原子～ナノメートルオーダーの膜厚を有するナノシートが新たな物質群として注目を集めている。これらの物質群はバルクでは観測されない特異的な特性を示し、既存の物質に代わる新たな材料としてその存在感を高めている。研究代表者は金属錯体をモチーフとして、ユニークな物性を示すナノシートを構築することが可能なのではないかと思いついた。金属錯体をナノシートのモチーフとする特徴として(i)金属イオンと配位子の組み合わせや配位構造が多様であり、バリエーション豊かなナノシートが構築できる、(ii)錯形成反応は室温・溶液中の穏やかな条件で進行するものも多く、簡便で安価に合成可能、(iii)形成される金属錯体の電気・磁気・光物性や化学反応性がナノシートに付与できる、金属錯体間の電子的相互作用による新たな物性の発現が期待されるといった点が挙げられる。第一の候補としてメタラジチオレン錯体を選出した。この錯体を複数連結した多核錯体では金属中心同士が電子的に相互作用していることを見出しており、構成要素としてナノシートに内包した際に興味深い電子物性、磁性、光学物性の発現が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、ユニークな電子物性、磁気特性、光化学特性の発現が期待されるメタラジチオレン $\pi$ 共役ナノシートの創製を行う。多数のメタラジチオレン錯体を含有するこのナノシートは、錯体間の強電子相互作用が物質全体に拡張されるため、混合原子価を含んだ多段の酸化状態を取ることが可能であると予想される。したがって、酸化状態(錯体部位の価数)や錯体部位の幾何配列に応じた導電性、磁性、光学特性の可逆的スイッチングが可能になると期待される。

本研究では、ナノシートの集積手法や新規合成手法を開発するとともに、ナノシートのバリエーションの拡張を行い、それらの構造物性を調査する。特に、錯体の中心金属の酸化状態と各種物性変化の相関について調査し、素子材料としての可能性を探求する。

### 3. 研究の方法

これまでに液液界面、気液界面を利用することで、ナノシートの合成および膜厚制御が行えることを報告している(JACS, 2013, 135, 2462-2465)。前者では金属イオンの水溶液と配位子(有機分子)を溶解させた有機溶液を重ね合わせてできる界面を利用し、マイクロメートル厚の多層ナノシートが、後者では金属イオン水溶液の液面に微量の配位子溶液を散布し、溶媒を蒸発させることで単層～数層のナノシートを合成可能である。これらの合成手法と様々な金属イオンと配位子の組み合わせを利用して、ナノシートのバリエー

ションを拡大する。また、新たな手法として、気固界面を利用したナノシートの合成手法を確立する。この手法では金属と配位子分子を真空下で蒸発させ、基板表面にナノシートを直接合成する。蒸発条件の調整によるシートの膜厚やドメインサイズのコントロールが行える上、真空環境のため清浄なナノシート合成が可能になると期待される。

作製したナノシートについては分光学的手法(UV-Vis-NIR, IR, XPS)、各種顕微鏡(SPM, TEM, SEM)、X線回折などを利用して同定や構造決定を行う。また、物性評価として酸化還元特性、電子伝導性、導電性、磁性を測定する。

### 4. 研究成果

(1) Langmuir-Blodgett 膜作製装置を利用したナノシート集積手法の開発

気液界面を利用したナノシート合成手法に Langmuir-Blodgett 膜(LB膜)作製装置を導入し、ナノシートの高密度化、逐次的多層化の検討を行った。前者については、LB膜作製装置のトラフ上で気液界面合成法によりナノシートを形成した後にトラフ面積を縮小することで、基板にナノシートを転写した際の表面被覆率を増大させることが可能であることを示した(図1)。後者については、表面圧を保ちながらナノシートをITO/ガラス基板に転写し、転写回数とUV-Visスペクトルのピーク強度をプロットしたところ、ピーク強度が転写回数に対して直線的に増大し、ナノシートの定量的な多層化が行われていることを示唆した。

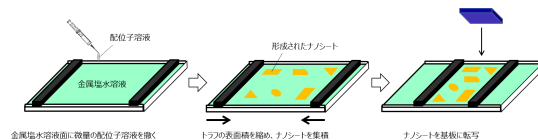


図1 LB膜作製装置を利用したナノシートの高密度化手法

(2) 気固界面における新規ナノシート合成手法の開発

気固界面を利用したナノシート合成手法についても一定の成果が得られてきている。詳細は論文未発表のため割愛するが、ニッケルとベンゼンヘキサチオールを真空下である割合で基板に蒸着させたところ、シート形状の物質が形成されていることが確認された。現在、XPSを用いた元素分析や化学状態分析、SPMによる構造観察を行っている。

(3) ナノシートの導電性測定と、電子状態制御による導電性変調

メタラジチオレン $\pi$ 共役ナノシートを利用したデバイスの実現に向け、SEMによる制御下での四端子法による導電性評価を行った(図2)。この研究において、このナノシー

トが配位高分子としては極めて高い  $160 \text{ S/cm}^2$  の導電率を示すこと、金属錯体部位の酸化状態を化学的にコントロールすることにより 20 倍以上の導電率のスイッチングが行われることを明らかにした。酸化状態の制御は静電的なドーピングによるフェルミ準位制御と関係しており、電子デバイスへの展開が期待される成果である。

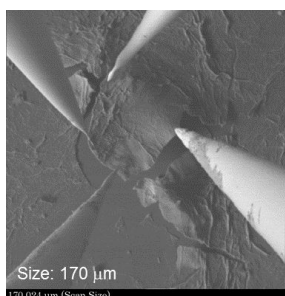


図 2 . 四端子法による導電性測定の様子

(4) その他の金属錯体をモチーフとした機能性ナノシートの創製

本研究課題と関連して、メタラジチオレン以外の金属錯体を構成要素とするナノシートについても研究が進化した。ビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートについては、可逆で高速なエレクトロクロミック挙動を示し、その耐久性も高いことから電子ペーパーなどへの展開が期待される(図3)。また、ビス(ジピリナト)金属錯体ナノシートは、光電変換能を有し、太陽電池素子への応用が期待される成果が得られている。

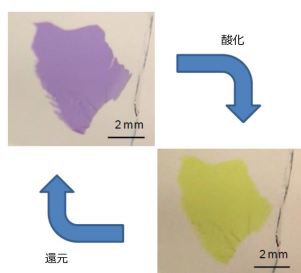


図 3 . エレクトロクロミック挙動を示すナノシート

いずれの成果も金属錯体ナノシートが魅力的な素子材料となりうることを示すものである。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. Hiroaki Maeda, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, “Rapid Electron Transport Phenomenon in the Bis(terpyridine) Metal

Complex Wire: Marcus Theory and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 3821-3826. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01725. (査読有)

2. Kenji Takada, Ryota Sakamoto, Shi-Ting Yi, Shunsuke Katagiri, Tetsuya Kambe, Hiroshi Nishihara, “Electrochromic Bis(terpyridine)metal Complex Nanosheets”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4671-4689. DOI: 10.1021/ja510788b. (査読有)

3. Ryota Sakamoto, Ken Hoshiko, Qian Liu, Toshiki Yagi, Tatsuhiro Nagayama, Shinpei Kusaka, Mizuho Tsuchiya, Yasutaka Kitagawa, Wai-Yeung Wong, Hiroshi Nishihara, “A Photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet”, *Nature Commun.*, **2015**, *6*, 6713. DOI: 10.1038/ncomms7713. (査読有)

4. Tetsuya Kambe, Ryota Sakamoto, Tetsuro Kusamoto, Tigmansu Pal, Naoya Fukui, Takahiro Shimojima, Zhengfei Wang, Toru Hirahara, Kyoko Ishizaka, Shuji Hasegawa, Feng Liu, Hiroshi Nishihara, “Redox Control and High Conductivity of Nickel Bis(dithiolene) Complex  $\pi$ -Nanosheet: A Potential Organic Two-Dimensional Topological Insulator”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 14357-14360. DOI: 10.1021/ja507619d. (査読有)

5. Ken Hoshiko, Tetsuya Kambe, Ryota Sakamoto, Kenji Takada, Hiroshi Nishihara, “Fabrication of Dense and Multilayered Films of a Nickel Bis(dithiolene) Nanosheet by Means of the Langmuir-Schäfer Method”, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 252-253. DOI: 10.1246/cl.130882. (査読有)

6. Ryota Sakamoto, Tetsuya Kambe, Satoru Tsukada, Ken Hoshiko, Yasutaka Kitagawa, Kenji Takada, Mitsutaka Okumura, Hiroshi Nishihara, “ $\pi$ -Conjugated Trinuclear Group-9 Metalladithiolenes with a Triphenylene Backbone”, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 7411-7416. DOI: 10.1021/ic400110z. (査読有)

7. 松岡 亮太、坂本 良太、山野井 慶徳、西原 寛、「界面配位プログラミングによる電子機能ナノ構造体の構築」、*ナノ学会会報*, **2013**, *11*, 63-69. (査読有)

〔学会発表〕(計 25 件)

1. Eunice Phua, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, “2D Amino-based  $\pi$ -conjugated

Nickel Complex Nanosheets”, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2015年6月29日, 名古屋大学(愛知県、名古屋市)

2. Hiroshi Nishihara, “Synthesis of metal complex pi-nanosheets and their redox and electronic properties”, ACS National Fall Meeting San Francisco, 2014年8月14日, サンフランシスコ(アメリカ)

3. Hiroshi Nishihara, “Interfacial Coordination Programming of Functional Molecular Networks”, 41th International Conference on Coordination Chemistry, 2014年7月21日, シンガポール(シンガポール)

4. Hiroshi Nishihara, “Interfacial Synthesis of Redox-active Metal Complex Nanosheets”, International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers, 2014年6月2日, チューリッヒ(スイス)

5. Ryota Sakamoto, “Coordination Programming of Functional Molecular Wires and Sheets”, 94th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan, 2014年3月29日, 名古屋大学(愛知県、名古屋市)

6. 西原 寛, “金属錯体ナノシートの界面配位合成と電子機能”, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日, 名古屋大学(愛知県、名古屋市)

7. 西原 寛, “金属錯体ワイヤおよびナノシートの界面合成と電子機能”, 第4回分子アーキテクトニクス研究会, 2014年3月11日, 東京大学(東京都、文京区)

8. Hiroshi Nishihara, “Interfacial Coordination Programming of Electro-functional Metal Complex Wires and Nanosheets”, 1st Inorganic Chemistry Frontiers International Symposium, 2014年2月24日, 北京(中国)

9. Hiroshi Nishihara, “Interfacial Synthesis of Redox-active Metal Complex Nanowires and Nanosheets”, Eleventh ISEAC International Discussion Meet on Electrochemistry and its Applications, 2014年2月22日, ムンバイ(インド)

10. 坂本 良太, “「ボトムアップ型」金属錯体ナノシート・ナノワイヤ”, 第1回「東北大学リーディング大学院(物質)」研究会「金属錯体の固体物性最前線 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして」, 2014年2月21日, 東北大学(宮

城県、仙台市)

11. Hiroshi Nishihara, “Interfacial Synthesis of Electrochemically Functional Metal Complex Nanowires and Nanosheets”, Zing Coordination Chemistry Conference 2013, 2013年12月7日, Playa del Carmen(メキシコ)

12. Hiroshi Nishihara, “Coordination Programming of Electro-functional Molecular Wires and Sheets”, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium, 2013年11月27日, 東大寺総合文化センター(奈良県、奈良市)

13. Hiroshi Nishihara, “Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Metal Complex Nanosheets by Interfacial Coordination Reactions”, International Symposium on Organic Reaction-11, 2013年11月21日, 台北(台湾)

14. Hiroshi Nishihara, “Interfacial Synthesis of Metal Complex Nanowires and Nanosheets”, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013年11月5日, Jeju(韓国)

15. Hiroshi Nishihara, “Coordination Programming of  $\pi$ -Conjugated Metal Complex Nanosheets”, Canada-Japan Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2013年11月2日, 琉球大学(沖縄県、西原町)

16. 神戸 徹也, 坂本 良太, 西原 寛, “二層界面を用いた 共役金属錯体ナノシートの創製”, 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日, 琉球大学(沖縄県、西原町)

17. 西原 寛, “配位プログラミング - 分子超構造体の科学と化学素子の創製”, CSJ 化学フェスタ2013, 2013年10月23日, タワーホール船堀(東京都、江戸川区)

18. 西原 寛, “界面配位プログラミングを用いる機能性分子ネットワークの創製”, 2013年電気化学秋季大会, 2013年9月27日, 東京工業大学(東京都、目黒区)

19. Hiroshi Nishihara, Ryota Sakamoto, Tetsuya Kambe, Kenji Takada, Ken Hoshiko, “Interfacial Synthesis of Redox-active and Conducting Metal Complex Nanosheets”, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2013年9月10日, Santiago de Queretaro(メキシコ)

20. Ryota Sakamoto, Yoshinori Yamanoi,

Hiroshi Nishihara, "Coordination Programming of Photo- and Electro-Functional Molecular Assemblies", 15th Asian Chemical Congress 2013, 2013年8月20日-8月23日, シンガポール(シンガポール)

21. Tetsuya Kambe, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, "π-Conjugated Nickel Bisdithiolene Complex Nanosheet", MMC-15 15th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, 2013年8月15日, Greenville(USA)

22. Hiroshi Nishihara, "Interfacial Synthesis of Redox-active Metal Complex Nanowires and Nanosheets", UPAC 2013 44th World Chemistry Congress, 2013年8月12日, イスタンブール(トルコ)

23. Ryota Sakamoto, "Coordination Programming of Photo- and Electro-Functional Molecular Assemblies", Japan-China young scientist symposium "Frontier of coordination chemistry at the interface of nano and micro", 2013年6月13日-2013年6月15日, 分子科学研究所(愛知県、岡崎市)

24. 西原 寛, "界面配位プログラミングによる錯体分子ネットワークの合成と電子機能", 2013年度第2回シングルナノパターンニング研究グループ講演会, 2013年5月21日, 東京工業大学(東京都、目黒区)

25. 西原 寛, "配位プログラミングによる光・電子機能性分子ネットワークの創製", バイオメディカル研究部門 部門セミナー, 2013年5月13日, 産業技術総合研究所(茨城県、つくば市)

[図書](計 2件)

1. 坂本 良太, 前田 啓明, 西原 寛, "錯体化学会選書9 金属錯体の電子移動と電気化学", 三共出版, 2013年, 総244ページ

2. Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, "Comprehensive Inorganic Chemistry II", Elsevier, 2013年, 総1258ページ

[その他]

ホームページ等

東京大学大学院理学系研究科化学専攻無機化学研究室

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~inorg/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西原 寛 (NISHIHARA, Hiroshi)

東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：70156090

(2)研究分担者

坂本 良太 (SAKAMOTO, Ryota)

東京大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号：80453843