

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分  
平成29年3月24日現在

機能性ナノ構造体の界面配位合成と化学素子の創製

Synthesis of Functional Nanostructures by Interfacial Coordination Programming and Creation of Chemical Devices

課題番号：26220801

西原 寛 (NISHIHARA HIROSHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要 「配位プログラミング法」を用いて、ユニークな特性や機能を有する分子ネットワークを創製するとともに、独創的で高性能の化学素子を開発する。具体的な研究対象は 1) 錯体分子ワイヤ系、2) 生体コンポーネント-人工分子ハイブリッド系、3) 二次元物質（配位ナノシート）系、4) 光・電子・磁気機能分子系であり、次元性に基づくユニークな分子の電子・光・磁気・化学・力学的特性およびそれらの相乗機能を発現させる。

研究分野：無機化学

キーワード：分子ワイヤ、二次元錯体、バイオ共役マテリアル、機能性錯体

1. 研究開始当初の背景

光・電子・電気化学デバイスの技術革新における次なる目標は様々な機能をもつ分子材料を利用する技術の確立であり、分子材料を用いてナノサイズ物質を設計通りに組み上げるボトムアップ方法論の確立が求められていた。「配位プログラミング法」が、機能性分子ネットワークを精密に創製する方法として有効であると認識されてきた。

2. 研究の目的

ユニークな特性の分子ネットワーク創製と高性能化学素子の開発を目的とする。まず界面に縦方向に分子ユニットを連結して $\pi$ 共役錯体ワイヤを組み上げ、外部刺激に応答して構造や物性に変換する機能を構築し、インテリジェントな化学素子を開発する。また生体コンポーネント PSI, PSII と人工分子のハイブリッド系を構築し、光エネルギーを利用する。また二相界面横方向に錯形成させて $\pi$ 共役金属錯体ナノシートを作製し、トポロジカル絶縁性、エレクトロクロミズム、光電変換特性の発現と先駆的素子の開発を行う。さらに電子・光・磁気・化学・力学的特性の相乗機能を持つ新分子系を創製する。

3. 研究の方法

化学、生物、電子工学を専門とする3グループがタッグを組み、新物質合成と界面配列による機能発現、光合成系の改変と人工分子系とのハイブリッド化電子物性解析と素子作製に関して相補的な研究を行う。

4. これまでの成果

金表面で逐次的錯形成により構築される $\pi$ 共役レドックス錯体オリゴマーワイヤに関し、分子回路の基本問題である樹状形分子ワイヤ系における末端レドックス種と電極基板との間の電子輸送ダイナミクスを定量的に解析し、逐次的鎖内電子ホッピングモデルで説明できることを提示した。また、独自に開発したヒドロシラン類の触媒的アリール化反応を水素終端化 Si(111)表面の化学修飾に応用して Si-C 共有結合により分子ワイヤを結合し、この Si-アリール結合生成反応が 300 nm サイズのギャップを有する Si 表面にも適用できることを示した。これらは、分子エレクトロニクスに資する分子回路の設計に重要な指針となる。

二相界面での一次元錯体ポリマーワイヤ合成を達成した。一例として、直線架橋型ビスジピリナト配位子と亜鉛イオンの二相界面錯形成反応を用いて一次元ポリマー結晶を創製し、超音波処理により長い単分子ワイヤの単離に成功した。このワイヤをカーボンナノチューブとハイブリッド化して高い熱電変換特性を実現した。これらは電子機能性単分子ワイヤの新たな合成と応用展開を促進するものである。

シアノバクテリアの光合成コンポーネント PSI, PSII の高い光機能を利用した独自の素子の開発を行った。PSII-分子ワイヤ-白金ナノ粒子 (PtNP) ハイブリッドシステムとして、PSII 中のレドックスカスケード途中の Q<sub>B</sub> サイトのプラストキノンを白金ナノ粒子付き分子ワイヤで置き換えることに成功し

た。この再構成 PSII を金電極上に固定化した電極は光電流を生じ、その光電流の印加電圧依存性測定から、分子ワイヤのレドックスを  $Q_B$  サイトのプラストキノンと同程度の  $-0.20$  V (vs Ag/AgCl) にできることを証明した。またカーボンナノチューブに特異的に結合するアミノ酸配列を遺伝子組換えにより PSI に挿入することにより、PSI とカーボンナノチューブのハイブリッド光応答素子の作製に成功した。

強電子相関係 CONASH については、ニッケラジチオレン (NiDT) ナノシートがレドックス活性で酸化状態を可逆的に制御できることを見出し、NiDT<sup>0</sup> では  $160 \text{ S cm}^{-1}$  の高導電性を示し、光電子分光やバンド構造の理論計算により金属的であることを明らかにした。パラジウムジチオレン (PdDT) ナノシートの合成と物性評価および白金 (PdDT) ナノシートの合成にも成功した。ビス (テルピリジン) 錯体 M(TPY) ナノシートについて、液液界面錯形成法で大面積の均一な多層フィルムが得られ、良好なエレクトロクロミズムを示すことを明らかにした。これらを高分子固体電解質と組合わせて全固体型デュアルエレクトロクロミックデバイスを作製した。また高い光機能性をもつビス (ジピリナト) 亜鉛 ZnDP1 の結晶性 CONASH を合成し、光電変換特性を示すことを見出した。以上の結果は、金属錯体が様々な構造と物性・機能をもつ二次元物質創製に極めて有用であることを示している。

高い化学安定性・光安定性と発光特性を有する特異なラジカル PyBTM の PyBTM の窒素原子の配位能を利用して Au<sup>I</sup> 錯体を合成し、発光量子収率が 4 倍、光安定性が 3 倍以上向上することを見出した。これは金属配位により発光機能を増強できることを明らかにした初めての例である。

発光性化合物として、パラジウム錯体触媒を用いた 2 級の 14 族元素水素化物と 2,2'-ジヨードアレーン間の環化反応によって、対応するジベンゾメタロールを収率良く合成することに成功し、その 9 位に様々な置換基を導入することにより、固体状態の蛍光を大きく操作することに成功した。9,10-ジヒドロ-9,10-ジシラアントラセン誘導体も同様のカップリング反応で合成でき、りん光を示すことを見出した。切断されやすい Si-Si  $\sigma$  結合を有する化合物群も結合開裂を伴うことなく、固体状態で強い蛍光を示す芳香族置換したオリゴシラン類を収率良く合成することに成功した。また、電子供与基(D)、受容基(A)をジシランユニットで架橋した D-Si-Si-A などの分子群も合成し、固体状態で強い蛍光を示すことを見出した。また、強い第二次高調波発生特性を示す化合物を見出した。

## 5. 今後の計画

錯体ナノワイヤに関しては、これまでの逐次的錯形成法では困難な  $\mu\text{m}$  オーダーの極長の  $\pi$  共役錯体ワイヤを合成する新手法を開発し、その電子移動解析や高速のエレクトロクロミック特性に関する研究を行う。PSI, PSII の光応答性を利用した DNA シーケンサなどの素子を開発する。配位ナノシートに関しては、様々な新規骨格の機能性配位ナノシートの合成、ヘテロ構造の作製、電子・光・磁気物性解析に加えてエネルギー貯蔵材料、電気化学触媒としての特性を探索する。発光性ラジカル配位子錯体などの特性を先鋭化する。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) "Photofunctionality in Porphyrin-Hybridized Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Micro- and Nanosheets," R. Sakamoto, T. Yagi, K. Hoshiko, S. Kusaka, R. Matsuoka, H. Maeda, Z. Liu, Q. Liu, W.-Y. Wong, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, in press.
- 2) "Dissymmetric Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complexes: Rich Variety and Bright Red to Near-Infrared Luminescence with a Large Pseudo Stokes Shift," R. Sakamoto, T. Iwashima, J. F. Kogel, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5666.
- 3) "Bright Solid-state Emission of Disilane-bridged Donor-Acceptor-Donor and Acceptor-Donor-Acceptor Chromophores," M. Shimada, M. Tsuchiya, R. Sakamoto, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3022.
- 4) "Enhanced Luminescent Properties of an Open-Shell 3,5-Dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical by Coordination to Gold," Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3731.
- 5) "A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet," R. Sakamoto, K. Hoshiko, Q. Liu, T. Yagi, T. Nagayama, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, W.-Y. Wong, H. Nishihara, *Nature Commun.* **2015**, *6*, 6713.
- 6) "Electrochromic Bis(terpyridine)metal Complex Nanosheets," K. Takada, R. Sakamoto, S.-T. Yi, S. Katagiri, T. Kambe, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681.
- 7) "Electron Transport Dynamics in Redox-Molecule-Terminated Branched Oligomer Wires on Au(111)," R. Sakamoto, S. Katagiri, H. Maeda, Y. Nishimori, S. Miyashita, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 734.

受賞：錯体化学会賞(2015)、日本化学会賞(2016)

ホームページ等：

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