

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810031

研究課題名(和文)有機金属ナノグラフェンの合成と積層化

研究課題名(英文)Synthesis and assembly of organometallic nanographene

研究代表者

田中 裕也(Tanaka, Yuya)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：90700154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：共役系分子と金属錯体を複合化・集積化することで、各構成要素のみでは実現できない新規物性の発現が期待できる。本研究では金属イオンとパイ共役系化合物を金属-炭素結合で連結することで、これまでにない材料群の開発を試みた。ルテニウムユニットをジエチルチオフエンで一次元に連結した有機金属分子ワイヤーでは2 nmを超える距離で非常に高い電子伝達能を示した。またルテニウムユニットをポルフィリンで連結した二次元分子素子では高度に非局在化した電子伝達系を開発した。三次元集積系として金イオンと芳香族炭化水素をカルベン配位子で連結した錯体を開発し発光特性の異なる結晶多形を示した。

研究成果の概要(英文)：Metal complexes with p-conjugated systems could show interesting physicochemical properties, which could not be achieved by each component, as a result of metal-metal and metal-ligand interactions. In this project, new organometallic p-conjugated materials were investigated. As a result, (1) di- and tri-nuclear ruthenium tetrakisphosphine molecular wires with diethynylthiophene linkers, which showed highly charge-delocalization behaviors, (2) tetra-ruthenium complexes bridged by a nickelporphyrin, exhibiting charge-delocalization over the 2-dimensional framework, and (3) gold complexes conjugated with large p-aromatic compounds showing polymorph in the solid state have been developed.

研究分野：有機金属化学

キーワード：分子ワイヤー 混合原子価 酸化還元特性 単分子電気伝導度 発光特性

1. 研究開始当初の背景

共役系分子と金属錯体を複合化・集積化することで、各構成要素のみでは実現できない新規物性の発現が期待できる。特に酸化還元や光特性を有する金属錯体部位をパイ共役系で連結・集積する事で、金属-パイ共役系間の相互作用に由来する光電子機能が実現可能である。一方、これまで二核金属錯体間での金属間相互作用については多くの報告があるが、多核間でかつ強固な金属間相互作用の実現、また金属イオンとパイ共役系の高次元連結・集積化には課題が残っていた。

2. 研究の目的

より強固な金属間相互作用・共役系材料と金属イオンを組み合わせることで、金属イオンの特性を付与した新しい共役系電子材料の創出が期待できる。本研究ではパイ共役系化合物と金属イオンを組み合わせ、種々の酸化還元・光機能を持つ分子材料の創出を目的とした。

3. 研究の方法

酸化還元活性な金属フラグメントとして電子豊富なルテニウム錯体、また発光材料として金(I)錯体に着目し、これらを種々のパイ共役系材料と組み合わせることで、導電材料及び発光材料の開発を試みた。金属錯体とパイ共役系の連結部位として、アセチリド配位子やカルベン配位子などの金属-炭素共有結合を用いることで強固な金属-パイ共役系相互作用による新規な物性発現を調査した。

4. 研究成果

(1) 一次元分子ワイヤーの開発

分子エレクトロニクスへ適用可能な分子ワイヤー開発を目指し、金属錯体とパイ共役の一次元拡張系の探索を行った。多核系分子ワイヤーのプロトタイプとして、電子豊富なルテニウムテトラホスフィン配位子を持つ単核分子ワイヤーを合成し、STM-ブレイクジャンクション法による単分子電気伝導度計測を行った(文献)。その結果、対応する有機分子ワイヤーよりも長鎖で高い伝導度を示すことが明らかとなった。この結果をDFT-非平衡グリーン関数法による理論計算により解析したところ、電子豊富な金属イオンが伝導軌道を電極とのフェルミ準位へ近接されることで伝導度が向上したことが明らかとなった。

本系を多核系へ展開することを目的にジエチルチオフェンで架橋した二核および三核ルテニウムテトラホスフィン分子ワイヤーの開発を行った(文献)。電気化学的測定を行ったところ、それぞれルテニウムイオンの数に対応する酸化還元波が可逆的に観測された。また分光電気化学的測定では、電解酸化に伴い近赤外領域に強い吸収バンドが観測された。これを金属間の電荷移動相互作用に由来すると帰属し、各金属間相互作用

を見積もった。その結果、二核錯体の一電子酸化体では金属間に非常に強い相互作用を示す Class III、三核錯体では強い相互作用を示す Class II に分類される混合原子価状態であることを明らかとした。本系では末端にチオフェンアンカーを導入しており、ナノサイズの電極間で作用する分子ワイヤーとしての機能発現が期待できる。

(2) 二次元電子伝達系の開発

ポルフィリン骨格に着目し、二次元電子移動系の構築を行った(文献)。ニッケルポルフィリン骨格へ4つのルテニウムアセチリドを導入し、ルテニウム間の電子的相互作用を各種分光法により見積もった。電気化学的測定では1,1,2,1電子酸化に対応する可逆な酸化還元波がそれぞれ観測された。最初の4電子酸化過程がルテニウムに、最後の1電子酸化過程がポルフィリンにそれぞれ帰属した。1電子酸化体を単離し分光学的測定を行ったところ近赤外に強い吸収帯が観測され、これを電荷移動吸収帯に帰属した。溶媒の極性にはほとんど変化を示さないことから、class IIIの非常に強い金属間相互作用を示したことを明らかとした。ESRスペクトルでは等方的なシグナルを与え、生じたラジカルが架橋配位子であるポルフィリン上へ強く非局在化していることを示した。

続いて二電子酸化体を単離し、その電子構造を調査した。興味深いことに、二電子酸化体はNMR活性・ESR不活性であった。¹³C NMRではクムレン構造に対応するシグナルが観測された。これはIRにおけるアセチレン三重結合伸縮振動の低端数シフトと対応している。X線結晶構造解析の結果ルテニウムアセチリドのアセチレン三重結合長は中性体に比べ減少し、それぞれ4つのほぼ等価な結合距離であった。従って、二電子酸化体では二つの電子を4つのルテニウムユニットで均等に分配していることからclass IIIに分類される混合原子価系であることが明らかとなった。これまでに有機分子・金属錯体系の混合原子価種において、二つ以上の酸化状態でclass III化合物を示す初の例である。

(3) 金属-パイ共役系の三次元集積化

金属と強固に結合するカルベン配位子に多環芳香族共役系を連結することで、金属間・π-π相互作用などの多成分の相互作用を利用した三次元構造体構築と機能物性の評価を行った。

カルベン前駆体となるピレンを含むイミダゾリウム化合物は4,5-ピレンジオンから3段階で合成した。これに、酸化銀(I)を作用させることで、銀カルベン錯体を合成した。AuCl(THT)とのトランスメタル化を行うことで、ピレンを含むモノカルベン金錯体を合成した。同定は各種スペクトルにより行った。ビスカルベン錯体の合成を種々試みたが、溶解性の問題により、単離には至っていない。

一方、フェナンスレン配位子ではモノカルベンおよびビスカルベン錯体の単離・同定に成功しており、結晶構造解析によりその構造を明らかにした。ビスカルベン錯体では2つのフェナンスレンが平面構造をとり、J会合体を形成していることがわかった。

これら得られた錯体の光物性を調査したところ、溶液では配位子由来の1重項*に由来する蛍光発光が見られたのに対して、固体ではマイクロ秒の寿命を持ち振動構造を示す発光が500~600 nm付近に観察されたことから、配位子由来の燐光に帰属した。さらにフェナンスレンのビスカルベン錯体ではモノカルベン錯体に比べ長波長の発光が観察され、共役系の拡張効果が示唆された。またフェナンスレンビスカルベン錯体では異なる発光特性を示す結晶多形を示した。

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6件)

K. Sugimoto, H. Idei, Y. Tanaka, M. Akita
Synthesis and Charge Delocalization Property of Multimetallic Molecular Wires with Diethynylthiophene Bridges
J. Organomet. Chem., 2017, in press (査読有り)

Y. Tanaka, M. Kiguchi, M. Akita
Inorganic and Organometallic Molecular Wires for Single-Molecule Devices
Chem. Eur. J., 2017, 23, 4741-4749. (査読有り) (DOI: 10.1002/chem.201604812)

K. Mishiba, M. Ono, Y. Tanaka, M. Akita
A Fully Charge-Delocalized 2-Dimensional Porphyrin System with Two Different Class III States
Chem. Eur. J., 2017, 23, 2067-2076. (査読有り) (DOI: 10.1002/chem.201604455)

K. Sugimoto, Y. Tanaka, S. Fujii, T. Tada, M. Kiguchi, M. Akita
Organometallic Molecular Wires as Versatile Modules for Energy-Level Alignment of the Metal-Molecule-Metal Junction
Chem. Commun., 2016, 52, 5796-5799. (査読有り) (DOI: 10.1039/C6CC01705C)

Y. Tanaka, M. Ono, M. Akita
Synthesis and Wire-like Performance of Diruthenium Molecular Wire with a C-C-Porphyrin-C C Linker
J. Porphyrins Phthalocyanines, 2015, 19, 442-450. (査読有り) (DOI: 10.1142/S1088424615500352)

Y. Tanaka, T. Ishisaka, T. Koike, M. Akita
Synthesis and Properties of Diiron Complexes with Heteroaromatic Linkers: An

Approach for Modulation of Organometallic Molecular Wire
Polyhedron, 2015, 86, 105-110. (査読有り)
(DOI: 10.1016/j.poly.2014.05.080)

[学会発表](計20件)

日本化学会 第97春季年会 (慶應義塾大学 日吉キャンパス) 2017年3月16-19日
加藤佑弥・田中裕也・藤井慎太郎・木口学・穂田宗隆 「有機金属ポリイン分子ワイヤーの合成と単分子電気伝導度測定」

第63回有機金属化学討論会 (早稲田大学 西早稲田キャンパス) 2016年9月14~16日
田中裕也・杉本歌穂・加藤佑弥・藤井慎太郎・多田朋史・木口学・穂田宗隆 「ルテニウムアセチリド骨格を有する有機金属分子ワイヤーの単分子電気伝導度」

第66回錯体化学討論会 (福岡大学 七隈キャンパス) 2016年9月10~12日
大山陽祐・田中裕也・穂田宗隆 「アントラキノ骨格を有する酸化還元応答性有機金属分子ワイヤーの合成とスイッチング機能」

第66回錯体化学討論会 (福岡大学 七隈キャンパス) 2016年9月10~12日
Y. Tanaka, K. Mishiba, M. Ono, M. Akita
「Two-dimensional Charge Delocalization of a Tetraruthenium Complex bearing a Nickel Porphyrin Ligand」

27th International Conference on Organometallic Chemistry 2016 (ICOMC2016) (Melbourne, Australia) 2016年7月17~22日
Y. Tanaka, H. Takahashi, M. Akita
「Evaluation of Electronic Interaction of Dinuclear Mixed-Valence Complexes by the IR Spectroscopic Method」(oral)

日本化学会 第96春季年会 (同志社大学 京田辺キャンパス) 2016年3月24~27日
大山陽祐・田中裕也・穂田宗隆 「アントラキノおよびアントラヒドロキノ骨格を有する有機金属分子ワイヤーの開発と酸化還元応答性」

日本化学会 第96春季年会 (同志社大学 京田辺キャンパス) 2016年3月24~27日
大村幸平・田中裕也・穂田宗隆 「環状テトラカルベン配位子を含むRh有機金属分子ワイヤーの開発」

日本化学会 第96春季年会 (同志社大学 京田辺キャンパス) 2016年3月24~27日
高橋広樹・田中裕也・穂田宗隆 「非対称な架橋配位子を有する混合原子価ルテニウム錯体の物性」

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015) (Hawaii, USA) 2015年12月15~20日
H. Takahashi, Y. Tanaka, M. Akita
「Evaluation of Electronic Communication of Dinuclear Mixed-Valence Complexes by the IR Spectroscopic Method」

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

(Hawaii, USA) 2015 年 12 月 15~20 日 Y. Tanaka, M. Akita 「Single Molecule Conductance of Molecular Wires with Redox-Active Organometallic Units」

第 6 回分子アーキテクニクス研究会 (京都大学) 2015 年 10 月 23-24 日 田中裕也・杉本歌穂・藤井慎太郎・多田朋文・木口学・穂田宗隆 「酸化還元活性なルテニウムユニットを含む分子ワイヤーの単分子電気伝導度」

第 65 回錯体化学討論会 (奈良女子大学) 2015 年 9 月 21-23 日 高橋広樹・田中裕也・穂田宗隆 「混合原子価錯体の赤外分光法を用いた電子移動速度の評価」

第 65 回錯体化学討論会 (奈良女子大学) 2015 年 9 月 21-23 日 Y. Tanaka, K. Sugimoto, S. Fujii, T. Tada, M. Kiguchi, M. Akita 「Single Molecule Conductance of Organometallic Molecular Wires Containing Redox Active Ru Fragments」

International Workshop on Molecular Architectonics (IWMA2015) (Shiretoko Grand Hotel Kita Kobushi, Hokkaido) 2015 年 8 月 3~6 日 Y. Tanaka, K. Sugimoto, S. Fujii, T. Tada, M. Kiguchi, M. Akita 「Electron Transport through Organometallic Molecular Wires with Redox Active Units」

日本化学会 第 95 春季年会 (日本大学理工学部船橋キャンパス) 2015 年 3 月 26~29 日

高橋広樹・田中裕也・穂田宗隆 「カルボニル基を持つシクロペンタジエニル配位子を用いた複核有機金属錯体における混合原子価状態の赤外分光法による評価」

日本化学会 第 95 春季年会 (日本大学理工学部船橋キャンパス) 2015 年 3 月 26~29 日 三柴健太郎・田中裕也・穂田宗隆 「酸化還元活性な Ru アセチリド置換基を有する N ポルフィリン錯体の酸化に伴う芳香族性の変化」

第 2 回アライアンス若手研究交流会 (大阪大学産業科学研究所) 11 月 26~27 日 田中裕也・杉本歌穂・穂田宗隆 「有機金属分子ワイヤーの単分子電気伝導度計測」

第 61 回有機金属化学討論会 (九州大学病院キャンパス) 9 月 23 日~25 日 三柴健太郎・田中裕也・穂田宗隆 「Ni ポルフィリン骨格を用いた Ru 四核分子ジャンクションの合成と性質」

第 3 回化学フロンティア研究会 (岡山) 7 月 26,27 日 田中裕也 「有機金属錯体を用いた機能性材料の開発」

the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (Sapporo) 7 月 13~18 日 Y. Tanaka, K. Ono, M. Murai, T. Koike, M. Akita 「Organometallic Molecular Wire Bridged by Porphyrin Linker」

〔その他〕

ホームページ等

http://www.res.titech.ac.jp/~smart/A_tanaka02.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 裕也 (TANAKA, Yuya)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：90700154