

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750057

研究課題名（和文）三核柱状金属クラスターの機能物性

研究課題名（英文）Function and Property of Columnar Trinuclear Metal Clusters

研究代表者

村瀬 隆史（MURASE TAKASHI）

東京大学・大学院工学系研究科・主幹研究員

研究者番号：70508184

研究成果の概要（和文）：金属イオンクラスターの電子伝導特性を評価するためには、金属の数と配列が厳密に制御されたクラスターを合成する必要がある。本研究では、有機ピラー型かご状錯体内で、3分子の Au(I)<sub>3</sub> 核錯体を積層することで、三核柱状型 Au<sub>9</sub> イオンクラスターを合成した。さらに、2 個の Ag(I) イオンと交互に積層することで、トリプルデッカー型 Au<sub>3</sub>-Ag-Au<sub>3</sub>-Ag-Au<sub>3</sub> イオンクラスターを合成した。各クラスターの構造は、X 線結晶構造解析により決定した。Au<sub>3n</sub> イオンクラスター（ $n=1-3$ ）の単分子伝導度は、芳香族有機分子（ピレンジオン）の集積体の伝導度よりも高く、長距離電子輸送を可能にした。

研究成果の概要（英文）：To evaluate electron transport ability of metal ion clusters, the number and arrangement of the constituent metal ions must be precisely controlled in the synthesis. We succeeded in preparing Au<sub>9</sub> ion clusters by layering three molecules of trinuclear Au(I)<sub>3</sub> complexes within an organic-pillared coordination cage. Moreover, by layering three trinuclear Au(I)<sub>3</sub> complexes and two Ag(I) ions alternatively, a triple-decker Au<sub>3</sub>-Ag-Au<sub>3</sub>-Ag-Au<sub>3</sub> hetero ion cluster was constructed. These cluster structures were unambiguously determined by X-ray crystallographic analysis. Au<sub>3n</sub> ion clusters ( $n=1-3$ ) exhibited much higher values in the single-molecule conductance than  $\pi$ -stacks of aromatic molecules (4,5-pyrenedione) and enabled a long electron transport.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：錯体化学・超分子化学

科研費の分科・細目：化学・基礎化学・無機化学

キーワード：自己組織化・クラスター・ナノワイヤー・単分子伝導度・3核錯体

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、金属原子ワイヤーの単分子レベルでの電子伝導に注目が集まっており、その量子化された電気的特性は超小型デバイスへの応用が期待されている。一方、金属イオンワイヤーの単分子伝導特性は、金属原子ワイヤーと比べて研究が進んでおらず、伝導性なのか絶縁性なのか議論が分かれていた。

(2) 金は化学的に極めて安定な金属であるのみならず、それが複数個集積したクラスター

ーでは、集積原子数に依存した特有の性質が発現する。このように、単独の金属イオンやバルク金属と異なる性質を持つサブナノ領域のクラスター（2-20 原子）を自在に構築することができれば、新規な物性の発現につながる。これまでに、金属を 1, 2 次元的に精密に並べる手法は存在していたが、従来の手法では 3 次元的に金属を精密かつ簡便に集積することはできなかった。

自己組織化により構築される「有機ピラー

型かご状錯体」は上下を2枚のパネル状配位子によって挟まれた疎水空間を有し、 $\pi$  共役系平面分子を効率的に集積する (図 1)。さらに、集積分子数はピラー配位子の長さによって一義的に決定する。これまで、単核の平面状金属錯体を集積することに成功していたが、金属を1次元的に配列 (~3 個) させたにすぎなかった。

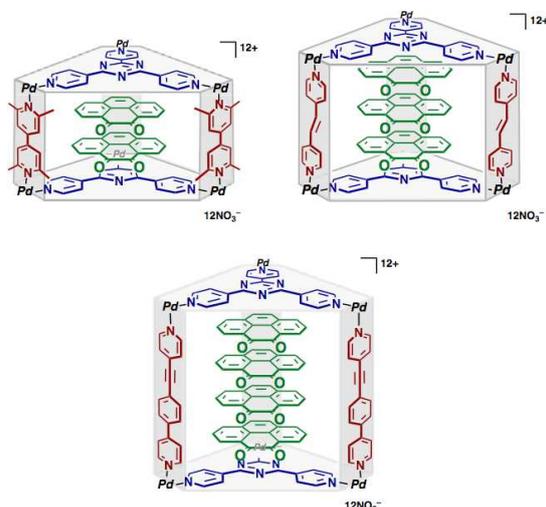


図 1. 有機ピラー型かご状錯体に 4,5-ピレンジオン ( $\pi$  共役系平面分子; 緑色で表示) を 2-4 個集積した複合体。

(3) 有機ピラー型かご状錯体に  $\pi$  共役系平面分子である 4,5-ピレンジオンを 2-4 個集積した系については、これまでに単分子伝導特性が明らかになっている。平面上に広がった  $\pi$  共役電子系の縦の重なりを利用した、面を介した高い電子伝導が可能である。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機ピラー型かご状錯体内で、多核の平面状金属錯体を集積することで、金属イオンを 3 次元的に集積し、金属イオンの数と位置が厳密に制御された金属イオンクラスターを合成する。さらに、異なる 2 種類の金属イオンの配列も制御されたヘテロ金属イオンクラスターの合成手法を確立する。合成したクラスターの構造を X 線結晶構造解析により決定する。

有機ピラー型かご状錯体をもつ制限された孤立空間内に有限集積した金属イオンの機能物性を解明する。特に、金属イオンワイヤーの単分子伝導度に焦点を当てる。

## 3. 研究の方法

(1) 有機ピラー型かご状錯体内に平面状  $m$  核錯体を  $n$  分子集積することで、 $(m \times n)$  個の金属イオンからなるクラスターを合成できる。平面状 Au(I)3 核錯体は合成が容易であり、架

橋配位子によって錯体全体の電子状態を調整できる。Au(I), Ag(I)イオンは  $d^{10}$  電子配置を採っており、金属間での相互作用 ( $d^{10}-d^{10}$ ) を期待できるため、金属イオンクラスターを構築できる (図 2)。

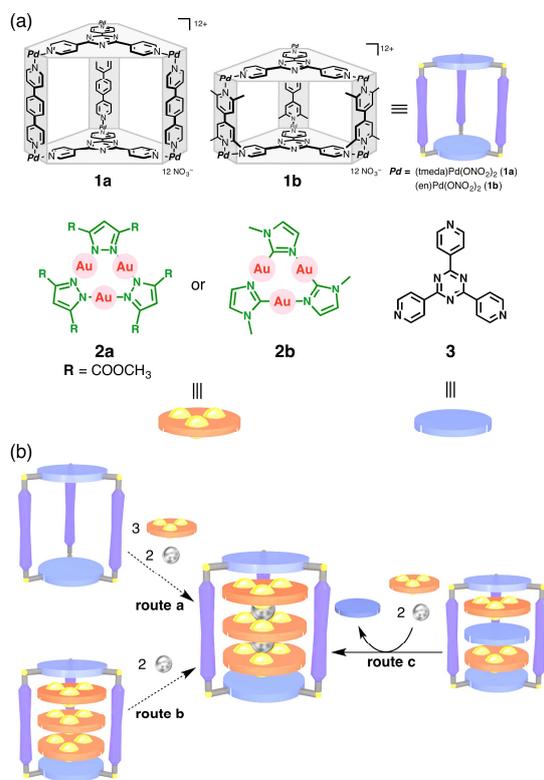


図 2. (a) 有機ピラー型かご状錯体 **1**、平面状 Au(I)3 核錯体 **2**、パネル状配位子 **3** の模式図、(b) Au(I)-Ag(I)トリプルデッカー型ヘテロイオンクラスターの合成戦略 (3 ルート). 実際には、**route c** で合成した。

(2) 単分子接合の電気伝導特性は、①測定対象分子を含む水中で、Au STM tip と Au 結晶を機械的に接触、②金属接合破断後に分子を架橋させ、測定する。

## 4. 研究成果

### (1) [3x2]Au イオンクラスターの合成

かご状錯体内に 2 分子の Au(I)3 核錯体 **2b** を包接することで、[3x2]Au イオンクラスターを合成した。かご状錯体 **1b** の水溶液 (10 mM, 1 mL) に過剰量の Au(I)3 核錯体 **2b** を懸濁させ 60 °C で 2 時間攪拌した。余剰の 3 核錯体 **2b** を濾別し、得られた橙色溶液の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから、2 分子包接体  $\mathbf{1b} \cdot (\mathbf{2b})_2$  の定量的な生成を確認した (図 3)。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、3 核錯体 **2b** 由来のシグナルは、1:1 の比率で 2 本ずつ観測された。これは、**2b** が  $C_2$  軸を持たないため、「表-表」と「表-裏」の関係でスタックしたジアステレオマーが 2 種類存在するからである。

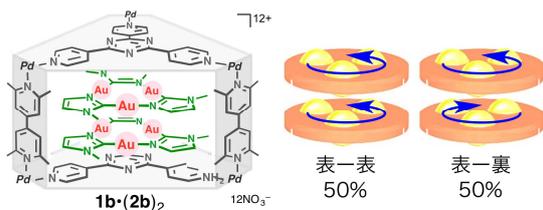


図 3.  $[3 \times 2]\text{Au}$  イオンクラスター.

### (2) $[3 \times 3]\text{Au}$ イオンクラスターの合成

イオンの集積数を増やすために、柱状配位子を伸長することにより  $[3 \times 3]\text{Au}$  イオンクラスターを合成した。ゲスト分子間の電子的な反発を減らすために、3核錯体 **2b** の代わりに、電子求引基を側鎖に持つ 3 核錯体 **2a** を用いた。X 線結晶構造解析より、かご状錯体内の 9 個の Au イオンは、三方プリズム状に配列していることを明らかにした(図 4)。一般に、芳香環で架橋された 3 核錯体の結晶ではこのような配列を取らず、 $[3 \times 3]\text{Au}$  イオンクラスターは中空錯体内でのみ存在する。積層した 3 核錯体 **2a** 間の  $\text{Au} \cdots \text{Au}$  距離(3.206–3.230 Å)はファンデルワールス半径の和(3.6 Å)より短いため、Au–Au 相互作用が働いていた。

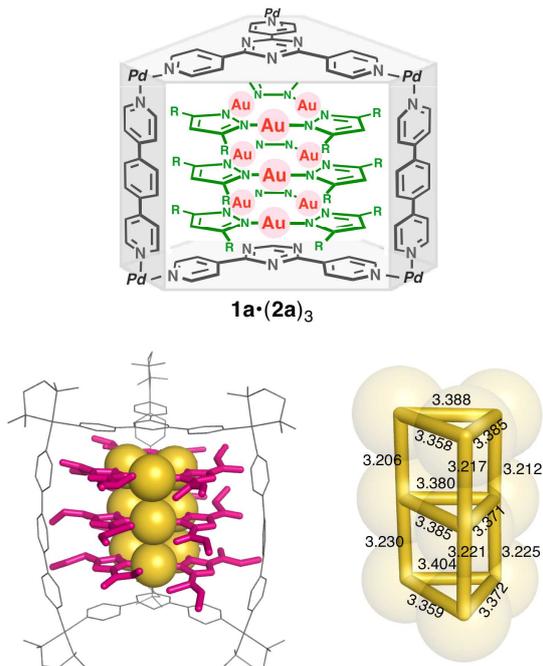


図 4.  $[3 \times 3]\text{Au}$  イオンクラスターの結晶構造と金属イオン間距離(Å).

### (3) $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3$ ヘテロイオンクラスターの合成

$[m \times n]$  型の Au イオンクラスターを基盤にして、さらに金属イオンを追加することでクラスターの拡張を試みた。この際、異種金属イオンの添加が可能となれば、ヘテロイオンクラスターの構築が実現する。 $[3 \times 2]\text{Au}$  イオンクラスター **1b**・(**2b**)<sub>2</sub> に  $\text{AgNO}_3$  を添加すると、溶液が橙色から淡黄色に変化した。UV 測定

から 1:1 会合体の形成を確認した。X 線結晶構造解析より、1 個の  $\text{Ag(I)}$  イオンが  $\text{Au(I)}$  3 核錯体同士に挟まれた  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  サンドイッチ型構造を明らかにした(図 5)。 $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  ヘテロイオンクラスターは中空錯体内で安定化されていた。水溶液に塩化物イオンを加えても  $\text{AgCl}$  の沈殿は生じず、紫外光を照射しても還元されることはなかった。 $\text{Ag(I)}$  イオンのみが非可逆的に取り込まれることから、Au–Ag 相互作用が包接の駆動力となっていた。

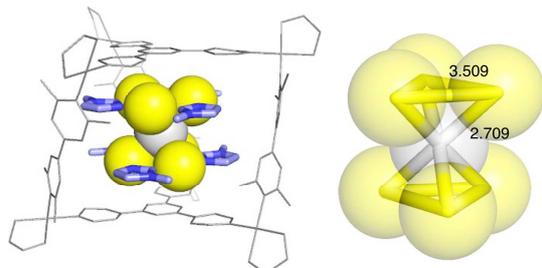


図 5.  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  ヘテロイオンクラスターの結晶構造と金属イオン間距離(Å).

### (4) $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$ ヘテロイオンクラスターの合成

同様に、3 分子包接 **1a**・(**2a**)<sub>3</sub> に  $\text{AgNO}_3$  を添加したが、 $\text{Ag(I)}$  イオンは挿入されなかった。そこで、電子豊富な 3 核錯体 **2b** と  $\text{AgNO}_3$  を共存させて集積体を構築した。初めに、パネル状配位子 **3** を間に挟んだホスト-ゲスト複合体を合成し、その後ゲスト分子の交換を行った(図 6)。得られた  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  ヘテロイオンクラスターの構造は、NMR および単結晶 X 線結晶構造解析により決定した。 $\text{Au(I)}$  イオンと  $\text{Ag(I)}$  イオンは近接しており(2.694–2.823 Å)、Au(I)–Ag(I)相互作用が働いていた。

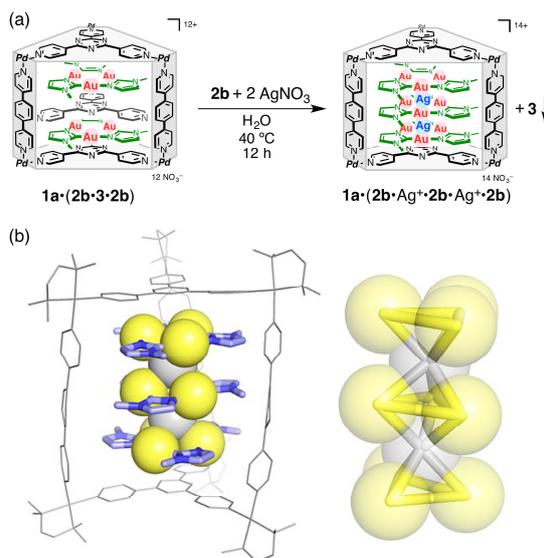


図 6. (a)  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  ヘテロイオンクラスターの合成と(b)結晶構造.

### (5) $[3 \times n]$ Au イオンクラスターの単分子伝導度測定

Au(I)3 核錯体を  $n$  分子 ( $n = 1-3$ ) 集積したかご状錯体の単分子伝導度を、STM を用いて測定した。 $[3 \times 1]$ ,  $[3 \times 2]$ ,  $[3 \times 3]$  Au イオンクラスターの伝導度はそれぞれ、 $7.0 \pm 1.6 \times 10^{-3} G_0$ ,  $5.7 \pm 0.9 \times 10^{-3} G_0$ ,  $5.1 \pm 1.4 \times 10^{-3} G_0$  と決定した。

【 $G_0$  の定義：初めに、溶液中で金探針と基板上の金結晶をぶつけ、太い金結合を形成する。これを引き離すと結合部は細くなり、最後に金の単原子接合を形成する。このときの伝導度は量子化され、これを  $1 G_0$  と規定する。】

測定した単分子伝導度の値を分子長に対してプロットしたグラフを図 7 に示す。有機ピラー型かご状錯体に  $\pi$  共役系平面分子である 4,5-ピレンジオンを 2-4 個集積した系と比べて、Au(I)3 核錯体を用いて Au(I) イオンを有限に集積した系の単分子電気伝導度は高い値を示した。さらに、集積数の増加に対する伝導度の減少率、すなわち、減衰定数  $\beta$  の値が小さく ( $\beta = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ )、電子輸送効率が極めて高いことが明らかになった。

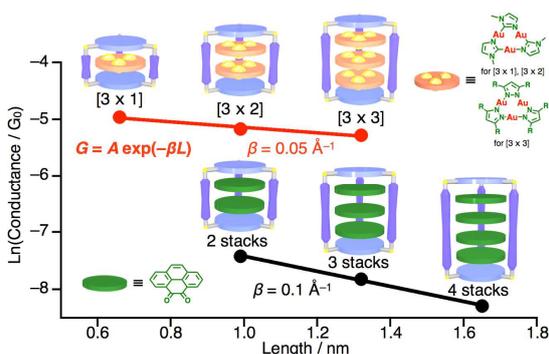


図 7.  $[3 \times n]$  Au イオンクラスターと 4,5-ピレンジオン有限集積体の単分子伝導度。

### (6) 結論

有機ピラー型かご状錯体内に Au(I)3 核錯体を集積することで、 $[3 \times 2]$ 、 $[3 \times 3]$  Au イオンクラスターを合成した。さらに、Au イオンクラスターを基盤にして Ag(I) イオンを挿入することにより、 $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3$ 、 $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  ヘテロイオンクラスターを構築した。金属の集積数は、用いたゲスト分子と中空錯体の高さで厳密に制御される。かご状錯体内では Au-Au および Au-Ag 相互作用が効果的に働くため、金属イオンの配列制御も同時に達成した。

今回合成した  $[3 \times n]$  Au イオンクラスターの単分子伝導度は、 $\pi$  共役系平面分子の有限集積体よりも高く、送電ロスも少ない。したがって、金属イオンクラスター（金属イオンワイヤー）は、金属原子ワイヤーと同様、優れた伝導体になり得ることが分かった。

### 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 5 件）

(1) Manabu Kiguchi, Junichi Inatomi, Yuuta Takahashi, Ryota Tanaka, Takafumi Osuga, Takashi Murase, Makoto Fujita, Tomofumi Tada, Satoshi Watanabe, “Highly Conductive  $[3 \times n]$  Gold-Ion Clusters Enclosed within Self-Assembled Cages”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, in press, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201301665

(2) Takafumi Osuga, Takashi Murase, Makoto Fujita, “Triple-Decker  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  Ion Cluster Enclosed in a Self-Assembled Cage”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12199–12201, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201207619

(3) Yu Fang, Takashi Murase, Sota Sato, Makoto Fujita, “Noncovalent Tailoring of the Binding Pocket of Self-Assembled Cages by Remote Bulky Ancillary Groups”, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 613–615, 査読有

DOI: 10.1021/ja311373f

(4) Shinnosuke Horiuchi, Takashi Murase, Makoto Fujita, “A Remarkable Organometallic Transformation on a Cage-Incarcerated Dinuclear Ruthenium Complex”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12029–12031, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201126325

(5) Hiroki Takezawa, Takashi Murase, Makoto Fujita, “Temporary and Permanent Trapping of the Metastable Twisted Conformer of an Overcrowded Chromic Alkene via Encapsulation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17420–17423, 査読有

DOI: 10.1021/ja308101a

〔学会発表〕（計 11 件）

① 村瀬 隆史, 藤田 誠, “孤立空間で分子を固定し反応させる”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 25 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

② 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “かご状錯体を鋳型としたトリプルデッカー型  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  イオンクラスターの構築”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

③ 森 一晋, 神山 祐, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “自己組織化中空錯体内での芳香族アルケンの立体配座制御”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

④ 方 煌, 村瀬 隆史, 佐藤 宗太, 藤田

誠, “かさ高い遠隔置換基による  $M_6L_4$  中空錯体の空孔収縮とその包接能”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

⑤ 竹澤 浩気, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “中空錯体内での化学修飾によるねじれ型四置換アルケンの配座固定”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 25 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

⑥ 秋葉 翔太, 竹澤 浩気, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “自己組織化中空錯体への包接によるフェノールフタレインの構造制御”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 25 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

⑦ 神山 祐, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “ $M_6L_4$  中空錯体における Pd(II)錯体とアルキンの近接および末端 C-H 結合活性化”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 25 日, 立命館大学 (びわこ・くさつキャンパス) (滋賀)

⑧ 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “自己組織化空間を用いたトリプルデッカー型 Au(I)-Ag(I)錯体の合成”, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 2012 年 10 月 15 日, 東京工業大学 (大岡山キャンパス) (東京)

⑨ Takafumi Osuga, Takashi Murase, Makoto Fujita, “Au(I)-Ag(I) Multi-decker ion clusters within organic-pillared coordination cages”, 錯体化学会第 62 回討論会, 2012 年 9 月 22 日, 富山大学 (五福キャンパス) (富山)

⑩ Takafumi Osuga, Takashi Murase, Makoto Fujita, “Synthesis of Au-Ag Multi-Decker Ion Clusters within Self-Assembled Coordination Cages”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012 年 9 月 10 日～2012 年 9 月 13 日, Valencia (Spain)

⑪ 村瀬 隆史, 竹澤 浩気, 藤田 誠, “正八面体型中空錯体による四置換アルケンの立体配座変換”, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 21 日, 京都テルサ (京都)

\*単分子伝導度測定は、木口学准教授 (現教授) (東工大) との共同研究である。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村瀬 隆史 (MURASE TAKASHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・主幹研究員  
研究者番号: 70508184

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: