

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655114

研究課題名(和文) 金属錯体によるグラフェン表面の精密修飾と物性制御

研究課題名(英文) Approach to Precise Modification of Graphene Surface by Metal Complexes for Properties Control

研究代表者

鍋島 達弥 (Nabeshima, Tatsuya)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80198374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：化学や物理学などの基礎的分野だけでなく、電子材料などの応用分野でも幅広い注目を集めているグラフェンをさらに高機能化するための新しい手法の開発を目指して、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングやカチオン- $\pi$ 相互作用が利用できる三角形の多核錯体やボックス型の錯体を合成した。大きな平面構造を持つ芳香族化合物を中心にそれらとの相互作用について調べたところ、どちらの錯体も平面を持つ分子とよく相互作用することがわかった。前者について電子顕微鏡を用いてグラフェンのモデル化合物であるグラファイトとの相互作用を調べたところ、詳細な構造解析には至らなかったものの、配位子と錯体が表面に吸着されることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Graphene has recently attracted considerable attention to many researchers in fields not only of basic science such as chemistry and physics but also of applied technology of functional materials including electronic materials. We have synthesized triangular multi-metal complexes and box-shaped metal complexes for modifying graphene surface to prepare more functionalized graphene derivatives. These two kinds of metal complexes recognize large aromatic compounds probably due to  $\pi$ - $\pi$  interactions and cation- $\pi$  interactions. In particular, the triangular ligand and its complex were adsorbed on graphite surface as a model compound for graphene. This method using these metal complexes would open a new way to modify the surface of graphene.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子化学 分子認識 芳香族化合物 金属錯体

### 1. 研究開始当初の背景

化学や物理学などの基礎的分野だけでなく、電子材料などの応用分野でも幅広い注目を集めているグラフェンは、吸着による化学修飾を利用することで自在な物性制御や機能発現が可能になると予想されていたものの、その修飾手法についてはほとんど未開拓の領域となっていた。また簡便な修飾法として分子の吸着が有力な方法と考えられるが、それについてもほとんど知見のない状況であった。

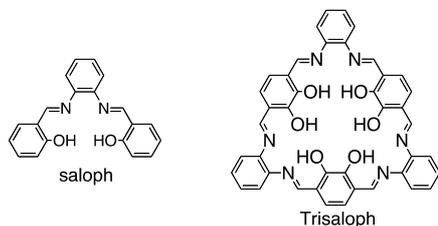
### 2. 研究の目的

当時の背景を鑑み、本研究では将来のグラフェン修飾の有力な手法の開発に向けた萌芽的研究として、平面性の高い金属錯体と広い有限平面を持つ化合物との相互作用について基礎的知見を得ることを目的とした。またその結果を踏まえ、無限平面をもつグラファイトやグラフェンとの相互作用についても可能な限り検討を行って知見を得ることも目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、広い平面を持つ分子と相互作用しうる分子間相互作用のうち、特に効果的と考えられる  $\pi-\pi$  スタッキングやカチオン- $\pi$  相互作用が利用できる平面性錯体の合成を行い、大きな平面構造を持つ芳香族化合物を中心にそれらの間の相互作用について検討を行った。今回採用した基本構造は二座型の saloph 誘導体を配位子とした金属錯体と、テルピリジンを配位子とする白金錯体である。

(1) salen 類縁体にあたる saloph は、様々な金属イオンと錯体を形成し、適当な金属を選べば平面構造をもつ錯体を与えることが知られている。申請者はこれまでに saloph 部位が3つ連なった大環状配位子 Trisaloph とその金属多核錯体の合成を報告してきた。本研究では、Trisaloph 配位子と平面四角形錯体を形成する十族遷移金属 (Ni、Pd) との錯体形成により、表面積の大きな平面分子を構築し、二次元状の集積化や無限平面をもつ炭素同素体への吸着を試みることにした。

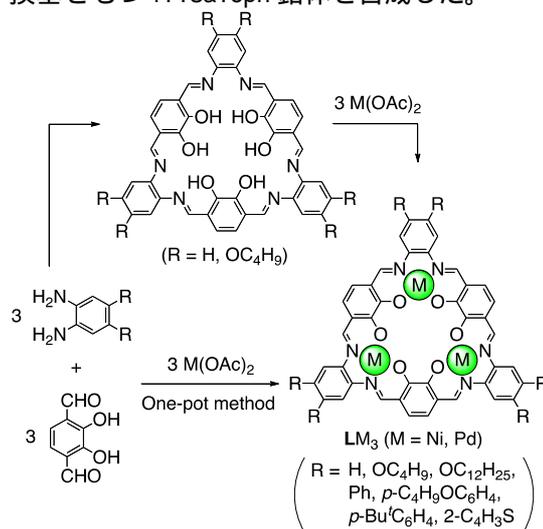


(2)テルピリジン白金(II)錯体は、高い平面構造をもつ電子不足な化合物であり、様々な芳香族化合物と相互作用することを申請者は見出ししているため、グラフェンと相互作用させながら別の分子をグラフェンの近傍に位置させるなどの高度な修飾法として利

用できる可能性がある。そこで本研究では、テルピリジン白金(II)錯体とピリジン配位子との自己集積により生じる、剛直なボックス型ホスト分子の合成と種々の芳香族化合物に対する認識能について検討した。

### 4. 研究成果

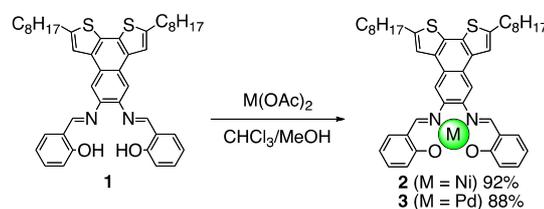
(1) Trisaloph 十族金属錯体は、Trisaloph 配位子と金属塩との反応により合成、単離した (Scheme 1)。これらの錯体は、対応する金属塩存在下、配位子の前駆体となるジアミンおよびジアルデヒドを溶媒中で混合、還流するワンポット法を用いても、合成することができた。この方法を用いて、側鎖に様々な置換基をもつ Trisaloph 錯体を合成した。



Scheme 1

単離した Trisaloph 錯体の同定は、MALDI-TOF MS および元素分析により行った。

Trisaloph 錯体の表面積をさらに拡張する目的で、側鎖のベンゼン環を縮環拡張することとした。まず、チオフェン部位を縮環した saloph 錯体を合成して、縮環部位の導入がスタッキングに有効か調べた。チオフェン部位を縮環した saloph 配位子 1 を新規に合成し、その Ni 錯体 2 および Pd 錯体 3 を合成、単離した (Scheme 2)。

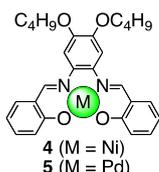


Scheme 2

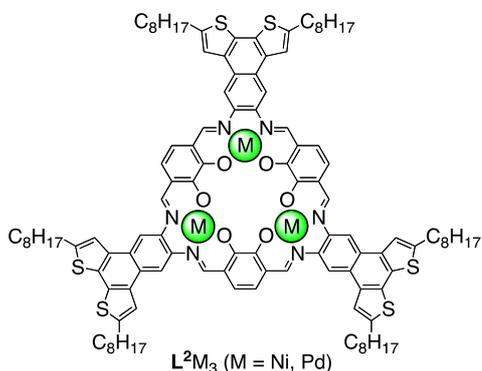
2 の錯体の X 線結晶構造解析を行ったところ、二分子間で head-to-tail 型のスタッキング構造をとっており、分子間の積層が可能な構造であることを明らかにした。

Ni 錯体 2 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを行ったところ、高濃度になるにつれて、芳香族領域の

ピークが高磁場シフトしたことから、溶液中においても分子間スタッキングしていることが示唆された。化学シフトの濃度変化から、分子間相互作用を見積もったところ、Ni 錯体 2 の二分子会合定数  $K_0$  ( $= [(2)_2]/[2]^2$ ) は  $432 \text{ M}^{-1}$ 、Pd 錯体 3 の  $K_0$  は  $272 \text{ M}^{-1}$  となった。対照化合物として縮環チオフェンのない saloph 錯体 4 および 5 の会合定数を求めたところ、4 は  $4.83 \text{ M}^{-1}$ 、5 は  $15.2 \text{ M}^{-1}$  となり、2、3 に比べて小さな値となった。この結果から、縮環チオフェン部位の導入により、積層しやすくなっていることがわかった。



次に、縮環チオフェン部位を有する Trisaloph 錯体  $\text{L}^2\text{Ni}_3$  および  $\text{L}^2\text{Pd}_3$  を合成した。合成は、前節で述べたワンポット法を用いた。



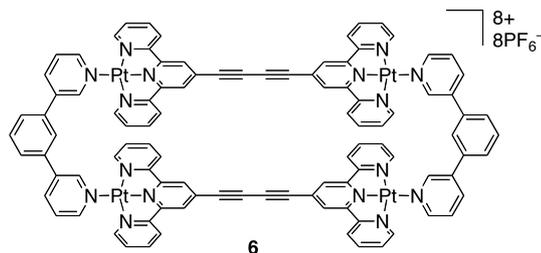
Trisaloph 錯体  $\text{L}^2\text{M}_3$  は NMR 不活性であり、スタッキングによる紫外可視吸収スペクトルの変化も乏しいため、詳細な集積構造を調べることができなかった。そこで、動的光散乱法を用いて自己集積能を調べた。メタノール/クロロホルム(1:1)混合溶媒中において、チオフェン縮環の無い Trisaloph 錯体  $\text{L}^1\text{Ni}_3$  では集積体由来の散乱光は観測されなかったのに対し、チオフェン縮環した  $\text{L}^2\text{Ni}_3$  からは散乱光が観測され、100 nm サイズの集積体を形成していることがわかった。このことから、チオフェン縮環部位の導入により集積体を形成しやすくなったと考えられる。Pd 錯体はチオフェン縮環の有無に関わらず、同じ条件で集積体を形成した。

錯体と無限平面との相互作用を検討する前に、アルコキシ基をもつ Trisaloph とグラファイトとの相互作用を走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) によって検討したところ、Trisaloph が表面に吸着し、条件を選ぶことで規則的に配列させられることが明らかとなった。しかし得られた像の解像度はあまり高くなく、詳細な構造を議論することはできなかった。しかし Trisaloph 骨核が広い平面と相互作用し、規則的な分子配列を実現する骨核で、優れた平面表面修飾法として十分高い可能性をもつ分子であることを明

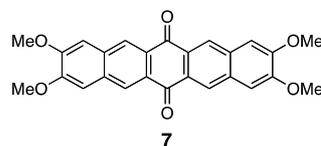
らかにした。

続いて Trisaloph の Pd 錯体  $\text{L}^3\text{Pd}_3$  ( $\text{R} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ) についても同様の STM による観察を行ったところ、直径 1 nm 程度のドメインが観察された。これは、 $\text{L}^3\text{Pd}_3$  の平面構造の表面積とほぼ同程度である。このことから、 $\text{L}^3\text{Pd}_3$  が基板に平行に吸着していることが示唆された。しかしこの場合も、明瞭な分子画像が得られず、ドメインの高さが不揃いであることから、分子同士が積層して複雑な構造をとっていると考えられる。分子同士の積層を抑えて、基板上的分子を吸着できる実験条件を探索することが今後の課題である。

(2) ボックス型ホスト分子 6 はアセトニトリル中、白金(II)二核錯体と 1, 3-ジ(3-ピリジル)ベンゼンとの反応により、収率 89% で合成した。同定は  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、ESI MS、X 線結晶構造解析によって行った。X 線結晶構造解析の結果から、配位子である 2 つのテルピリジン部位はねじれることなく平行になっており、目的であるボックス型の構造になっていることを明らかにした。スペーサーを介した白金-白金間の距離は  $7.21 \text{ \AA}$  で芳香族分子が包接されるとスタッキングが効果的に働く距離にあることからボックス型ホスト 6 はアセンなど長方形型の芳香族分子の認識に適していると考えられる。



$\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$  中(5:1)におけるボックス型ホスト 6 のペンタセンキノン 7 の認識能について  $^1\text{H}$  NMR 滴定実験にて検討した。その結果、7 を添加するにつれてフリーの 6 のシグナルが消失し、1:1 錯体、1:2 錯体のシグナルが観測された。1:1 錯体と 1:2 錯体の積分比から会合定数  $K_1$ 、 $K_2$  の比を算出すると  $K_1/K_2 = 0.019$  となり、 $K_2$  は  $K_1$  の約 53 倍大きく、正の協同性を示すことがわかった。



6 と 7 の 1:1 錯体は 7 由来のメトキシ基が等価に観測されたことから、ホスト-ゲスト錯体は、ホストとペンタセンキノンの長軸が平行になる構造であると考えられる。一方、1:2 錯体は 7 由来のメトキシ基が非等価に観測されたことから、ペンタセンキノンの長軸がホストの長軸に直交した構造であると考えられる。1:1、1:2 ホストゲスト錯体の構

造は、ROESY スペクトル、ESI MS から支持された。ペンタセン、テトラセンについても同様に実験を行ったところ、それぞれ 1:1 錯体、1:2 錯体を形成した。このことからボックス型ホスト **6** は内部空孔でゲストに応じて異なる構造で包接することを明らかにした。**6** のグラフェン上への吸着や配列など、グラフェンとの相互作用について明らかにすることが今後の課題である。

#### 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 21 件)

- S. Sairenji, S. Akine, and T. Nabeshima "Dynamic helicity control of single-helical oligooxime metal complexes by coordination of chiral carboxylate ions" *Tetrahedron Lett.*, **55**, 1987-1990 (2014). 査読有 DOI: org/10.1016/j.tetlet.2014.02.009
- M. Yamamura, M. Iida, K. Kanazawa, M. Sasaki, and T. Nabeshima "Highly-Effective Structural Modulation of Trisaloph Heterotetranuclear Zn<sub>3</sub>La Complex by Anion Coordination" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 334-340 (2014). 査読有 DOI: org/10.1246/bcsj.20130243
- S. Akine, Z. Varadi, and T. Nabeshima "Synthesis of Planar Metal Complexes and the Stacking Abilities of Naphthalenediol-Based Acyclic and Macrocyclic Salen-type Ligands" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5987-5998 (2013). 査読有 DOI: 10.1002/ejic.201300917
- S. Akine, S. Sairenji, T. Taniguchi, and T. Nabeshima "Stepwise Helicity Inversions by Multi-Sequential Metal Exchange" *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12948-12951 (2013). 査読有 DOI: 10.1021/ja405979v
- S. Akine, H. Nagumo, and T. Nabeshima "Programmed multiple complexation for creation of helical structures from acyclic phenol-bipyridine oligomer ligands" *Dalton Trans.*, **42**, 15974-15986 (2013). 査読有 DOI: 10.1039/C3DT51240A
- T. Nabeshima and M. Yamamura "Cooperative Formation and Functions of Multi-metal Supramolecular Systems" *Pure Appl. Chem.*, **85**, 763-776 (2013). 査読有 DOI: 10.1351/PAC-CON-12-08-02
- S. Akine, T. Tadokoro, and T. Nabeshima "Oligometallic template strategy for synthesis of a macrocyclic dimer-type octaoxime ligand for its cooperative

complexation" *Inorg. Chem.*, **51**, 11478-11486 (2012). 査読有 DOI: 10.1021/ic3012525

T. Nabeshima, Y. Hasegawa, R. Trokowski, and M. Yamamura "Synthesis and Guest Recognition of Molecular Cleft Consisting of Terpyridine-Pt(II) Acetylido Complexes" *Tetrahedron Lett.*, **53**, 6182-6185 (2012). 査読有 DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.08.116

[学会発表](計 100 件)

西連地志穂、秋根茂久、鍋島達弥「シリル基の除去反応を活用したらせん型亜鉛多核錯体の動的ヘリシティー反転」日本化学会第 94 春季年会、名古屋、2014.3.27-30 (口頭)

Shiho Sairenji, Sige-hisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Multi-step Helicity Inversion of Helical Oligooxime Complex by Exchange of Constituent Metal Ions", *14th Tetrahedron Symposium -Asia Edition*, Seoul, Korea, 2013.10.21-24 (poster)

金澤浩太郎、山村正樹、鍋島達弥「複素環を縮環した Trisaloph 金属多核錯体の合成と性質」第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、東京、2013.10.21-23 (ポスター)

小林愛、秋根茂久、鍋島達弥「複数のフェニル基を導入したビピリジンおよびテルピリジン配位子の合成と錯形成」第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、東京、2013.10.21-23 (ポスター)

小林佳奈、山村正樹、鍋島達弥「機能性不斉超分子のための C<sub>3h</sub> 対称 Trisaloph の合成」第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、東京、2013.10.21-23 (ポスター)

西連地志穂、秋根茂久、鍋島達弥「キラルなカルボン酸イオンの化学変換を活用したらせん型メタロフォルダマーの動的ヘリシティー制御」第 24 回基礎有機化学討論会、東京、2013.9.5-7 (口頭)

西連地志穂、秋根茂久、鍋島達弥「直鎖オリゴオキシムの錯形成によるらせん構造の創製と段階的な金属添加による多段階ヘリシティー反転」第 24 回基礎有機化学討論会、東京、2013.9.5-7 (ポスター)

Shiho Sairenji, Shige-hisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Stepwise Helicity Inversion of Helical Complex by Exchange of Constituent Metal Ions", *The 3rd German-Japan Nanoworkshop*, Tsukuba, 2013.9.3 (poster)

西連地志穂、秋根茂久、鍋島達弥「キラルカウンターイオンの化学変換によるらせん型錯体の動的ヘリシティー制御」第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、和歌山、2013.5.25-26 (ポスター)

西連地志穂、秋根茂久、鍋島達弥「化学変換を活用したらせん型ヘキサオキシム多

核錯体の動的ヘリシティー制御」日本化学会第 93 春季年会、草津、2013.3.22-25(口頭)

金澤浩太郎、飯田昌也、山村正樹、鍋島達弥「共役系を拡張した Trisaloph 金属多核錯体の合成と性質」日本化学会第 93 春季年会、草津、2013.3.22-25(口頭)

Kotaro Kanazawa, Masaya Iida, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima "Synthesis of Triangular Trisaloph  $Zn_7$  and  $Zn_3La$  Complexes by Utilizing the Template Effect" *The 4th Tsukuba-Hsinchu Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology*, Tsukuba, 2012.12.17-18 (poster)

Yusuke Yamaki, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima "Guest Recognition of Novel Molecular Clefts Bearing Extended -Conjugated Thiolato (dipyridoacridine) Platinum(II) Complex Moieties" *The 4th Tsukuba-Hsinchu Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology*, Tsukuba, 2012.12.17-18 (poster)

Shiho Sairenji, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima "Multi-step Helicity Inversion of Helical Metallofoldamers by Metal Exchange" *3rd International Symposium on Creation of Functional Materials*, Tsukuba, 2012.12.10-11 (poster)

Yusuke Yamaki, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima "Guest Recognition of Molecular Clefts Bearing Extended -Conjugated Thiolato(dipyridoacridine) Platinum(II) Complex Moieties" *3rd International Symposium on Creation of Functional Materials*, Tsukuba, 2012.12.10-11 (poster)

金澤浩太郎、佐々木正男、飯田昌也、山村正樹、鍋島達弥「金属イオンをテンプレートとした Trisaloph 金属多核錯体のワンポット合成」第 39 回有機典型元素化学討論会、盛岡、2012.12.6-8(ポスター)

山木裕介、山村正樹、鍋島達弥「広い共役系を有するチオラト(ジピリドアクリジン)白金(II)錯体部位をもつクレフト型ホストの合成とその分子認識能」第 2 回 CSJ 化学フェスタ(2012)、東京、2012.10.14-15(ポスター)

西連地志穂、秋根茂久、鍋島達弥「らせん型ヘキサオキシム金属錯体を利用したヘリシティー制御・反転システム」錯体化学会第 62 回討論会、富山、2012.9.21-23(口頭)

山木裕介、山村正樹、鍋島達弥「チオラト(ジピリドアクリジン)白金(II)錯体部位

をもつクレフト型ホストの合成とその分子認識能」第 6 回バイオ関連化学シンポジウム、札幌、2012.9.6-8(ポスター)

小沼孝大、秋根茂久、鍋島達弥「ヘキサ-peri-ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ大環状ホスト分子による芳香族化合物の認識」第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、札幌、2012.5.26-27(ポスター)

〔図書〕(計 1 件)

Nabeshima, Tatsuya "Synergy and Cooperativity in Multi-metal Supramolecular Systems" *CRC Press, "Synergy in Supramolecular Chemistry"*, Chapter 1, ed. by Nabeshima, T., *in press*.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鍋島 達弥 (NABESHIMA, Tatsuya)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80198374

(2) 研究分担者

なし