

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25708008

研究課題名(和文) 金属クラスターの包接合成と単分子伝導特性

研究課題名(英文) Synthesis of Metal Clusters by Encapsulation and their Single-Molecule Conductance

研究代表者

村瀬 隆史 (MURASE, TAKASHI)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：70508184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円

研究成果の概要(和文)：浅い凹みをもつトレイ型のAu(I)3核錯体は、 $[3 \times n]$ 型のAu(I)イオンクラスターを構築するための土台となる。積層数 $n$ は、溶媒やAg(I)イオンの添加に従って一義的に定まった( $n = 2-4$ )。かご状錯体内で構築した $[3 \times n]$ 型のAu(I)イオンクラスターは、Ag(I)イオンの挿入によって、電気伝導度が10倍変化した。

共役系分子のホモ集積体とヘテロ集積体の電気伝導度を明らかにした。ホモ集積体は高い電気伝導性を示したのに対して、ヘテロ集積体は整流特性を示した。整流方向は、かご状錯体内での共役系分子の集積順序によって制御された。

研究成果の概要(英文)：Tray-shaped Au(I)<sub>3</sub> complexes act as shallow concave platforms that induce the assembly of  $[3 \times n]$  Au(I) ion clusters on their concave surface in a modular fashion. The stack number ( $n$ ) of the ion clusters can be systematically tuned ( $n = 2-4$ ) by changing the solvent conditions and the addition of Ag(I) ion. Similar Au(I)-Ag(I) hetero ion clusters were prepared by doping guest Ag(I) ions into  $[3 \times n]$  Au(I) ion clusters within self-assembled cages. The electronic conductance of the Au(I) ion clusters were modulated by 10 times by doping Ag(I) ions. The electronic properties of self-assembled cages containing homo and hetero -stacked molecules were revealed. The homo -stacked junctions display highly conductive character, while the hetero -stacked junctions exhibit electronic rectification properties. The rectification direction was controlled by the stacking order of -conjugated molecules in the self-assembled cage.

研究分野：錯体化学・超分子化学

キーワード：自己組織化 クラスタール ナノワイヤール 単分子伝導度 3核錯体 包接

1. 研究開始当初の背景

(1) 複数の金属イオンを自在に配列できれば、金属イオン同士が互いに影響し合い、単独の場合では見られない性質の発現につながる。配列の性質は金属の種類・数・配置に大きく依存するため、金属イオンの精密な集積法の確立が望まれている。従来、金属イオンの一次元配列や二次元配列は、複数の配位サイトを持つ有機配位子を骨格として合成されてきた。しかし、三次元配列は、構造が込み入るため自在な設計が難しく、合成例は限られている。

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、箱型の空孔内に平面分子を積層し、包接分子数をピラー状配位子の高さで厳密に調節できる。平面分子として Au(I)3 核錯体を用いると、ピラー状配位子の長さを伸長するに従って、[3x1]Au 配列 (Au<sub>3</sub> イオンクラスター)、[3x2]Au 配列 (Au<sub>6</sub> イオンクラスター)、[3x3]Au 配列 (Au<sub>9</sub> イオンクラスター) を定量的に合成できる (図 1)。しかし、かご状錯体が金属イオンの三次元配列を事前に決定するため、かご状錯体を取り替えることなく、平面錯体やイオンの組成を自由に変化させることはできなかった。

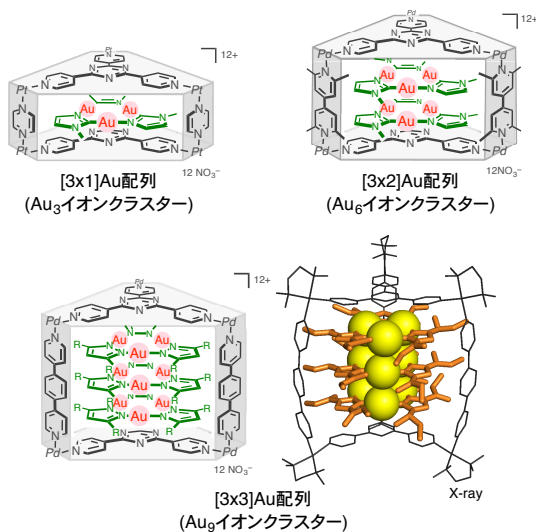


図 1. [3xn]Au 配列をもつ Au<sub>3n</sub> イオンクラスター (n = 1-3) の構造と Au<sub>9</sub> イオンクラスターの結晶構造.

(2) [3xn]Au 配列をもつ Au<sub>3n</sub> イオンクラスターの単分子伝導度は、他の導電分子と比べて高く、長距離電子輸送を可能にする。Au<sub>3n</sub> イオンクラスターには、多点での Au-Au 相互作用が働いている。しかし、この相互作用がどの程度伝導特性に影響を与えているのか、実験的には計測されていなかった。

(3) 有機デバイスにおける電荷輸送では、π スタックを介した伝導パスが重要な役割を果たしている。近年では、個々の分子を用いてスイッチ、ダイオード、トランジスタなどのデバイス応用を目指す分子エレクトロニ

クス分野においても、π スタック構造を介した一分子レベルでの輸送特性に関する研究が注目を浴びている。また、電子デバイスへの応用の観点から、基礎的な伝導特性の理解に加えて、π スタック分子接合の電子的機能拡張が望まれている。これまで、有機ピラー型かご状錯体を用いて π スタック有限集積体や Au<sub>3n</sub> イオンクラスターの伝導度を測定してきたが、基礎的な伝導特性の理解にとどまっていた。

2. 研究の目的

(1) 高次 Au イオンクラスターの合成：有機ピラー型かご状錯体を用いずに Au(I)3 核錯体を有限集積することで、Au イオンの数と位置が厳密に制御された Au イオンクラスターを合成する。そして、Au イオンクラスターの組成を外部環境で自在に変化させる。合成したクラスターの構造を X 線結晶構造解析によって決定する。

(2) 単分子伝導度測定：Au<sub>3n</sub> イオンクラスターをベースにして、Au-Au 相互作用が存在しない (弱くなった) ヘテロイオンクラスターを合成する。ヘテロイオンクラスターの単分子伝導度を Au<sub>3n</sub> イオンクラスターの単分子伝導度と比較する。有機ピラー型かご状錯体内に包接するゲスト分子の組み合わせを調整することで、単分子レベルで「抵抗」と「ダイオード」の入れ替えを実現する。

3. 研究の方法

(1) 高次 Au イオンクラスターの合成のためには、有機ピラー配位子をもたない新たなホスト分子の設計が必要になる。従来の有機ピラー型かご状錯体は、上下のパネルが有機分子で構成される。ゲストだけでなくホスト自体にも Au(I)3 核錯体を導入することで、ホスト-ゲスト複合体を形成した際に、Au イオンの集積数の増大が見込める。浅い凹みをもつトレイ型 Au(I)3 核錯体 1 を足場として、平面状 Au(I)3 核錯体 2 を積層させる (図 2)。

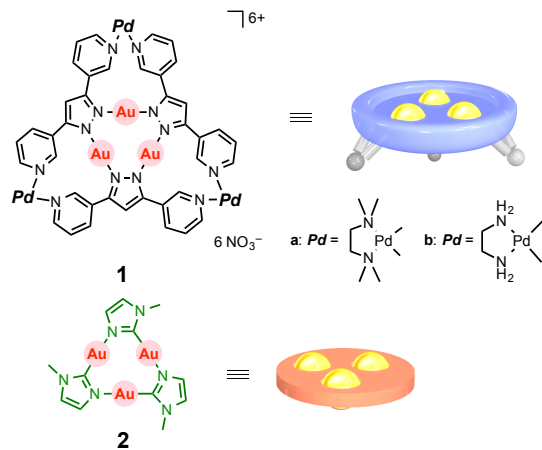


図 2. 浅い凹みをもつトレイ型 Au(I)3 核錯体 1 と平面状 Au(I)3 核錯体 2.

(2) Au-Ag ヘテロイオンクラスターは、 $Au_{3n}$  イオンクラスターと同様に、有機ピラー型かご状錯体内で合成できる。単分子レベルでダイオードを実現するために、異なる2種類のゲスト分子を有機ピラー型かご状錯体内にペア包接させ、上下に方向性をもたせる。

(3) 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) トレー型 Au(I)3 核錯体 **1** の合成

3-ピリジル基を導入した Au(I)3 核錯体に、シス位を保護したパラジウム錯体を加えると、ピリジル基が連結されパラジウム3核錯体 **1** が定量的に得られた。錯体 **1** は平面分子を認識した。錯体 **1** の水-アセトニトリル (7:3) 混合溶液に、トリフェニレン **3** を懸濁させ、50 °C で 30 分攪拌した。NMR と ESI-MS の解析により 1:1 の会合体 **1·3** の形成を明らかにした。X 線結晶構造解析の結果、錯体 **1** はピリジル部位がせり上がったトレー型構造をとっており、浅い凹みにはゲスト **3** が位置していた (図 3)。

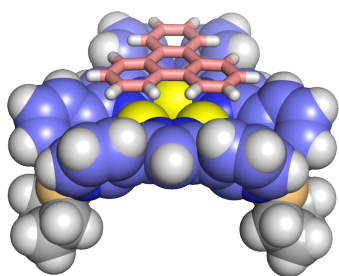


図 3. トレー型 Au(I)3 核錯体 **1** とトリフェニレン **3** の会合体 **1·3** の結晶構造。

##### (2) トレー型 Au(I)3 核錯体 **1** を足場とした高次 Au イオンクラスターの合成

トレー型 Au(I)3 核錯体 **1** を利用して Au(I) イオンクラスターを構築した。ゲストに平面状 Au(I)3 核錯体 **2** を選択すると、会合体 **1·3** の形成の場合と同じ反応条件で  $Au_3-Au_3$  イオンクラスター **1·2** が収率 93% で得られた (図 4a、条件 i)。一方、水中では 2 分子のトレー型錯体 **1** がゲスト **2** を上下から挟み、 $Au_3-Au_3-Au_3$  イオンクラスター **1·2·1** を定量的に与えた (条件 ii)。

さらに、水中で Ag(I)イオン存在下では、 $Au_3-Au_3-Ag-Au_3-Au_3$  ヘテロイオンクラスター **1·2·Ag<sup>+</sup>·2·1** が選択的に得られた (条件 iii)。NMR と X 線結晶構造解析により、Ag(I)イオンは電子豊富な 3 核錯体 **2** の間に存在し、会合体 **1·2** 同士をつないでいることを明らかにした (図 4b)。Au(I)と Ag(I)イオンは近接しており、Au(I)-Ag(I)相互作用が働いていた。

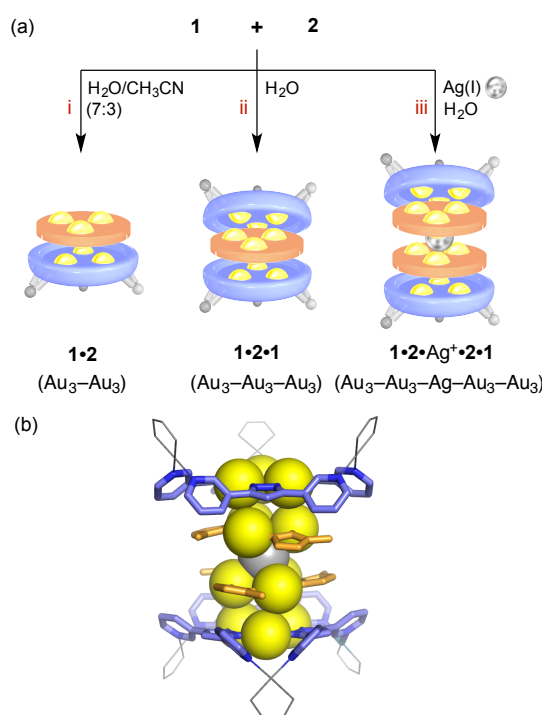


図 4. (a) 溶媒や Ag(I)イオンの添加による Au イオンクラスターの組成変化と (b)  $Au_3-Au_3-Ag-Au_3-Au_3$  ヘテロイオンクラスターの結晶構造。

##### (3) Au-Ag ヘテロイオンクラスターの単分子伝導度測定

$Au_{3n}$  イオンクラスターに Ag(I)イオンを挿入した際の電気伝導性への影響を解明した。 $Au_3-Ag-Au_3$ ,  $Au_3-Ag-Au_3-Ag-Au_3$  ヘテロイオンクラスターは、Ag(I)イオン挿入前の  $Au_3-Au_3$ ,  $Au_3-Au_3-Au_3$  イオンクラスターに比べて一桁以上低い電気伝導度を示した (図 5)。ヘテロイオンクラスターでは、多点での Au-Au 相互作用が働いていない。したがって、 $Au_{3n}$  イオンクラスターの高い電気伝導性は、Au-Au 相互作用が担っていたことが実験的に明らかになった。

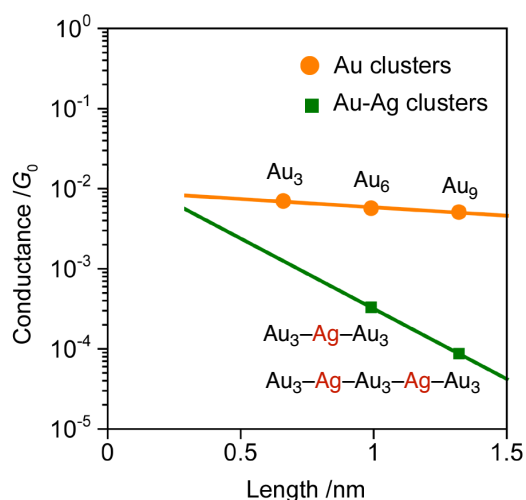


図 5. Au イオンクラスターの単分子伝導度と Au-Ag ヘテロイオンクラスターの単分子伝導度の比較。

#### (4) ヘテロ積層したπスタック分子の整流特性

有機ピラー型かご状錯体 **4** の中身を変えることで多様な伝導度を示すことを見出した。ドナー分子 **5** (トリフェニレン) とアクセプター分子 **6** (ナフタレンジイミド) をヘテロ積層させたπスタック分子 **4•(5•6)**、ドナー分子 **5** をホモ積層させたπスタック分子 **4•(5•5)**、そして、空のかご状錯体 **4** の伝導度をそれぞれ金基板上で測定した (図 6)。

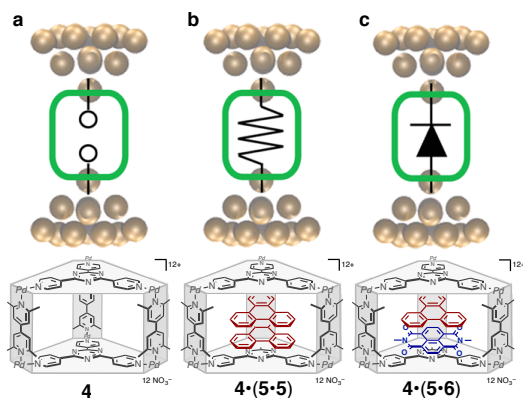


図 6. 有機ピラー型かご状錯体 **4** の中身 (ゲスト) に依存した多様な伝導特性. **a**: 絶縁体、**b**: 抵抗、**c**: ダイオード。

空のかご状錯体 **4** は極めて低い伝導度を示した。ホモ積層させたπスタック分子 **4•(5•5)** は 1 つの伝導度を示したのに対して、ヘテロ積層させたπスタック分子 **4•(5•6)** は 2 つの伝導度を示した。ヘテロ積層分子接合は非対称な積層構造を持ち、基板に対して 2 つの異なる積層順序 **4•(5•6)**、**4•(6•5)** を有する。その結果、電荷輸送方向に対して異なる積層順序を取り得るため、その積層自由度に応じた 2 つの伝導度を示したと解釈できる。また、この積層順序に応じた伝導度の変化は、ヘテロ積層分子接合に特有のダイオード特性の発現を示唆した (整流比 > 10)。DFT 計算より、**4•(5•6)/Au(111)** 積層は、**4•(6•5)/Au(111)** 積層よりも 0.2 eV 安定であることが分かった。1 つのかご状錯体を用いて、絶縁体 **4**、抵抗 **4•(5•5)**、ダイオード **4•(5•6)** の作り分けを単分子レベルで成功した。

#### (5) 展望

本研究では、合成の簡便さや安定性の理由により、Au(I)<sub>3</sub> 核錯体に焦点を当ててイオンクラスターを作成した。今後は、Au(I)<sub>3</sub> 核錯体に加えて、Ag(I)<sub>3</sub> 核錯体、Cu(I)<sub>3</sub> 核錯体を用い、それぞれの電子状態を考慮することで、より高次のヘテロ (マルチ) イオンクラスターを構築可能であると考えられる。また、π 共役系分子と Au(I)<sub>3</sub> 核錯体のヘテロ積層による単分子ダイオードの作成も可能であり、より大きな整流特性を期待できる。

#### 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) Shintaro Fujii, Sougin Kanae, Madoka Iwane, Tomoaki Nishino, Takafumi Osuga, Takashi Murase, Makoto Fujita, Manabu Kiguchi, “Effect of Ag Ion Insertion on Electron Transport through Au Ion Wires”, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 764–766, 査読有

DOI: 10.1246/cl.160286

(2) 藤井 慎太郎, 小本 祐貴, 多田 朋史, 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 藤田 誠, 木口 学, “パイスタック分子接合の多彩な伝導特性”, *表面科学* **2016**, *37*, 342–347, 査読無

DOI: 10.1380/jsssj.37.342

(3) Shintaro Fujii, Tomofumi Tada, Yuki Komoto, Takafumi Osuga, Takashi Murase, Makoto Fujita, Manabu Kiguchi, “Rectifying Electron-Transport Properties through Stacks of Aromatic Molecules Inserted into a Self-Assembled Cage”, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5939–5947, 査読有

DOI: 10.1021/jacs.5b00086

(4) Kazuyuki Mori, Takashi Murase, Makoto Fujita, “One-Step Synthesis of [16]Helicene”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6847–6851, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201502436

(5) Yuh Kohyama, Takashi Murase, Makoto Fujita, “Control of Silver(I)–Dialkyl Chalcogenide Coordination by a Synthetic Cavity”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11510–11513, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201406224

(6) Takafumi Osuga, Takashi Murase, Manabu Hoshino, Makoto Fujita, “A Tray-Shaped, Pd<sup>II</sup>-Clipped Au<sub>3</sub> Complex as a Scaffold for the Modular Assembly of [3×n] Au Ion Clusters”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11186–11189, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201404892

(7) Yuh Kohyama, Takashi Murase, Makoto Fujita, “Metal–Organic Proximity in a Synthetic Pocket”, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2966–2969, 査読有

DOI: 10.1021/ja412582k

[学会発表] (計 1 3 件)

(1) Wataru Araki, Takashi Murase, “Synthesis of [16]Helicene by Multiple Photocyclization: Influence of the Precursor Sequences”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 慶應義塾大学 (日吉キャンパス) (神奈川)

(2) Yoshinori Kurata, Noriyo Seya, Takashi Murase, “Synthesis and Properties of Macrocyclic Alkanes with Six Functional Side Chains”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学 (日吉キャンパス) (神

奈川)

(3) Chikako Matsuda, Takashi Murase, “Photocyclization of Terminally-Polyfluorinated Stilbene Derivatives toward [7]Helicene”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 慶應義塾大学 (日吉キャンパス) (神奈川)

(4) Takashi Murase, “One-step synthesis of [16]helicene by multiple photocyclization”, Pacificchem2015, 2015 年 12 月 18 日, Hawaii (USA)

(5) 村瀬 隆史, 森 一晋, 藤田 誠, “[16]ヘリセンの合成”, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24 日, 愛媛大学 (城北キャンパス) (愛媛)

(6) Takashi Murase, “[16]Helicene: Helical Folding by Multiple Photocyclization”, 平成 27 年度化学系学協会東北大会, 2015 年 9 月 12 日, 弘前大学 (文京キャンパス) (青森)

(7) 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 星野 学, 藤田 誠, “トレイ型 Au(I)三核錯体を用いた Au(I)クラスターのモジュール合成”, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学 (船橋キャンパス) (千葉)

(8) 村瀬 隆史, “孤立空間内での精密分子認識による反応開発”, 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 2014 年 9 月 20 日, 山形大学 (米沢キャンパス) (山形)

(9) 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 星野 学, 藤田 誠, “トレイ型 Au 三核錯体を足場とした Au イオン三次元配列”, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 8 日, 東北大学 (川内北キャンパス) (宮城)

(10) 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “浅い凹みをもつ Au(I)三核錯体を足場とする Au(I)クラスターの構築”, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014 年 5 月 31 日, 東京工業大学 (大岡山キャンパス) (東京)

(11) 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “トレイ型 Au(I)三核錯体を利用した金属錯体の有限集積”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学 (東山キャンパス) (愛知)

(12) 村瀬 隆史, “分子の潜在能力を引き出す孤立空間の化学”, 第 14 回リング・チューブ超分子研究会, 2014 年 3 月 19 日, 九州大学 (伊都キャンパス) (福岡)

(13) 大須賀 孝史, 村瀬 隆史, 藤田 誠, “Au(I)三核錯体を底面にもつトレイ型分子の合成と分子認識”, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013 年 9 月 5 日, 学習院大学 (目白キャンパス) (東京)

[その他]

(1) 新聞報道

「組成後も書き換え可能 東工大と東大分子回路部品を開発」日刊工業新聞 (2015 年 6 月 22 日号)

(2) 研究室ホームページ

<http://murase-lab.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村瀬 隆史 (MURASE, Takashi)

山形大学・理学部・准教授

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：

(4) 研究協力者

木口 学 (KIGUCHI, Manabu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

\* 共同研究 (単分子伝導度測定)