

研究報告書

「異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：堀 顕子

1. 研究のねらい

二種類以上の金属イオンが連続し高度に配列した異種金属ナノワイヤーを、静電的相互作用を駆動力として選択的かつ瞬時に組み上げる。

金属錯体の表面に、芳香族炭化水素と芳香族フッ素を分子認識部位としてプログラムした二種類の独立した「分子ブロック」を設計し、溶液中ただ混ぜるだけでプログラム（静電的相互作用）に基づき分子ブロックが速やかに交互に配列する方法論＜共結晶化＞を開拓する（図 1）。本手法において、中心金属はワイヤー形成には関与しないため、自在に金属イオンの種類を組み合わせることができ、また金属と金属はファンデルワールス接触にまで近接する。得られた金属ナノワイヤーはさらに瞬時にバラバラにすることができる。このような異種金属イオンが配列した異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御法は前例が無く、新しい結晶性ナノデバイスの高効率合成と多核金属イオン種の協同効果に基づく機能発現を同時に達成する新手法として開発が期待される。



図 1

近年、さまざまな有機分子や金属錯体が自己組織化（自己集合）により精密に集積し、集積構造特有の物性や機能が見いだされている。これらの分子認識の駆動力として、水素結合や配位結合など比較的弱い相互作用が注目されている。しかしながら、結晶中における集積構造を制御することは未だ難しく、より弱い相互作用を的確に制御し、活用する方法論の開発が必要である。そのような背景のもと、本研究では芳香族化合物の「静電的相互作用」に注目し、結晶中における金属錯体の位置制御を行うことを目指した。静電的相互作用は、ほぼ全ての分子性化合物に存在する相互作用であり、最も良く知られた相互作用はベンゼン分子間でみられる π - π スタッキングである。ベンゼン類の π - π スタッキングは分子内の静電荷分布により、ずれた配向や CH- π と呼ばれる立ち上がった構造が安定化するため、集積後のベンゼン類の位置と方向性を明確に制御することは困難である。そこで、芳香族炭化水素の水素をフッ素に置き換えることから静電荷を制御し、アレーン・フルオロアレーン相互作用と呼ばれる静電的相互作用を駆動力として、金属錯体自体の配列及び有機分子との配列（分子認識）を厳密に制御した共結晶の作製が必要であると考えた。このような研究は、強い電荷の影響を受ける金属錯体では開発例が極めて限られたものであり、本方法論を一般化することができれば、錯体化学、フッ素化学、結晶工学をまたぐ新しい研究領域として、化学や材料の分野に貢献すると考える。

2. 研究成果

＜フッ素を導入した金属錯体の合成＞ 本研究では、集積化に適する「分子ブロック」としてフッ素置換／無置換の複数の金属錯体及びその原料の合成を行った。金属錯体は一次元に集積化が有利な、平面性の高い β -ジケトン類（図 2）、ピビリジン誘導体、ポルフィリン及びフタロシアニン誘導体等を幅広く合成し、フッ素置換が及ぼす分子間相互作用を単結晶構造解析から明らかにした。また、研究当初はフッ素置換化合物の有機合成を主に行い、共結晶化や分子認識に必要なフッ素置換数を調べた。とくに、ナフタレン類では 1:1 及び 2:1 共結晶の作り分けに成功し（論文執筆中）、有機化合物における本相互作用の設計指針をほぼ確立した。

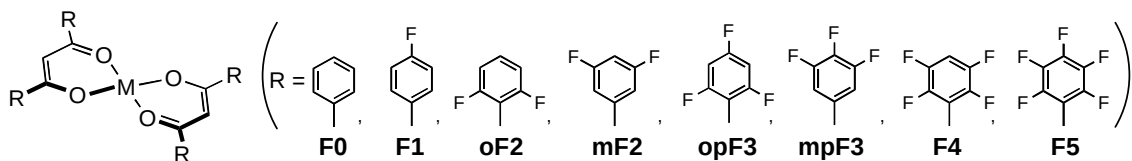


図 2. フッ素置換した β -ジケトナト銅錯体の例 (M = metal).

<異種金属錯体の交差集合> 図 2 に示す二種類の β -ジケトナト金属錯体 MF0 及び MF5 を用いると金属イオンが交互に配列した異種金属ナノワイヤー (CuF0-CuF5, PdF0-CuF5, PtF0-CuF5 共結晶) が生成する [A. Hori et al., *ACIE*, **2007**]. 本研究では、生成する共結晶の組み合わせに PtF5 を導入し、金属イオンの組み合わせと混合速度に基づく共結晶の成長制御を行った。目的とする共結晶は金属イオン径が大きくなる程 (Cu<Pd<Pt)、混合後速やかに生成し、細い針状晶が得られた (図 3a)。CuF0-CuF5 及び PtF0-CuF5 共結晶は幅 50 ナノメートル (AFM により観測) からミリメートルサイズまで、いずれも高い結晶性と一軸方向 (スタッキング方向) への顕著な伸長が見られた (図 3b-d)。白金のファンデルワールス径が配位子の厚みを上回ることが予想される新規 PtF0-PtF5 共結晶は、他に比べて発光特性と柔らかく曲がった結晶成長が観測された (図 3d)。

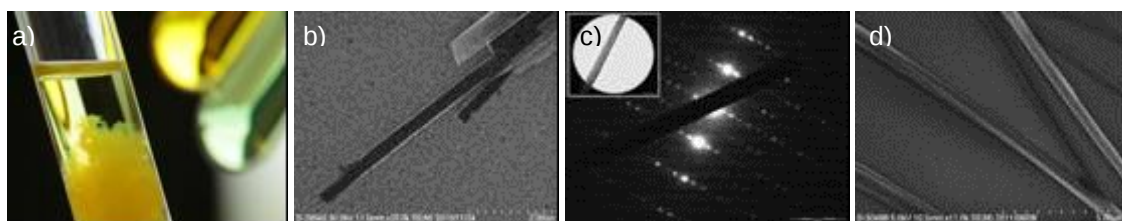


図 3. (a) 二種類の金属錯体を混合した際の共結晶、(b)(c) PtF0-CuF5 共結晶の SEM 及び TEM 像、(d) PtF0-PtF5 共結晶の SEM 像。

いずれの結晶も、結晶の成長方向に金属錯体がスタッキングしており、幅 $1.3 \text{ nm} \times 1.4 \text{ nm}$ 単位に一本の金属鎖が並んだ構造が集積している。CuF0-CuF5 共結晶では銅イオン間に弱い反強磁性的相互作用が働いており、得られた針状結晶の単結晶及び粉末ペレットの伝導度計測では、常温常圧でわずかに結晶表面を導電することが分かった (およそ $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)。今後は、別途調製した亜鉛フタロシアニン錯体が、およそ $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の半導体特性を示すことから、共結晶化により結晶成長方向を制御することで、高い伝導性を示す共結晶ナノデバイス作製を目指す。

<フッ素置換の影響> どのようにフェニル基上にフッ素を置換すると特異な静電的相互作用が発現するか理解することは重要である。そこで、顕著な共結晶化が見られた β -ジケトナト銅錯体を対象に系統的なフッ素置換を行い (図 2)、得られた錯体の結晶中における様々な有機分子 (ゲスト 6-10) の認識能を調べた。その結果、1つのフェニル基上のフッ素置換数が 3 以上でゲストの包接が、置換数 5 (CuF5) でナノワイヤー型共結晶が発現することを明らかにした (論文執筆中)。置換数 2 (CuF2) 以下では、いかなる分子認識挙動も見られないことを明らかにした。さらに、CuF5 で

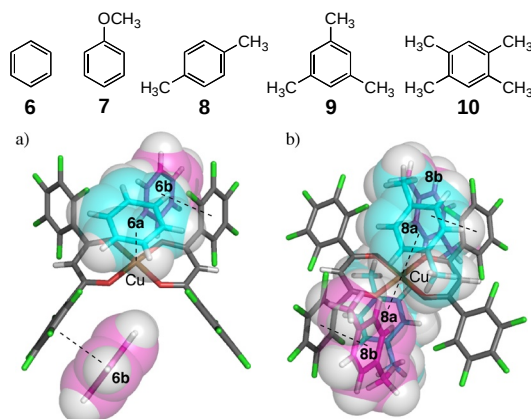


図 4. CuF5 の赤が π - π 、青が metal- π による (a)ベンゼン及び(b)トルエン包接結晶。

はナノワイヤーを形成するだけでなく、有機分子部位との π - π (arene-perfluoroarene) 及び銅イオンとの metal- π 相互作用により最大 32wt% ものゲストを包接することが分かった (図 4)。また、ベンゼン **6** と銅錯体のゲスト包接を詳細に調べると、銅錯体 1 分子に対して、0 分子(CuOF2) < 2 分子(CuopF3)、2 分子(CuF4) < 3 分子(CuF5) のベンゼンが取り込まれた結晶が得られ、フッ素置換数に応じて取り込み能が増幅すること、また metal- π 相互作用が強まることが分かった。同様にアニソール **7** も銅錯体に 0 分子(CuOF2) < 2 分子(CuopF3)、2 分子(CuF4)、2 分子(CuF5) が包接され、結晶構造からフッ素置換数が多くなるとアニソールの酸素が銅中心に配位する新しい現象が見られた (図 5)。キシレン **8** も同様の包接が確認され、0 分子(CuOF2) < 1 分子(CuopF3)、1 分子(CuF4) < 4 分子(CuF5) とフッ素置換数に依存していた。サイズが大きく、銅イオン上に近づくことができないメシチレン **9** では、0 分子(CuOF2)、0 分子(CuF4) < 2 分子(CuopF3)、2 分子(CuF5) の包接が見られ (図 6)、テトラメチルベンゼン **10** では、0 分子(CuOF2)、0 分子(CuF4) 0 分子(CuopF3) < 2 分子(CuF5) の包接が見られ、この場合でもフッ素置換及び位置の対称性が影響したゲスト包接であることを明らかにした。このような、系統的なフッ素置換の効果を実験的に明らかにした報告例はなく、フッ素を置換するだけで新しい分子包接材料の作製を達成した (論文執筆中)。本研究成果を元に、今後は柔軟にゲストを包接するために自ら構造変換を起こすインテリジェントキャビティー型包接結晶の開発を行う。

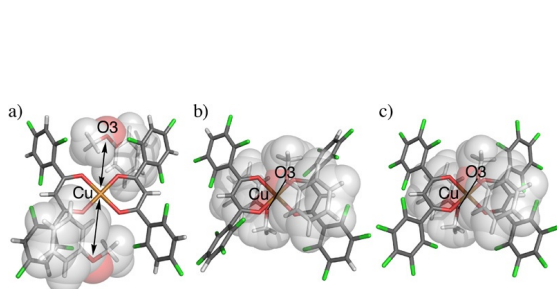


図 5. アニソール **7** を取り込んだ(a) CuopF3、
(b) CuF4、(c) CuF5 の結晶構造

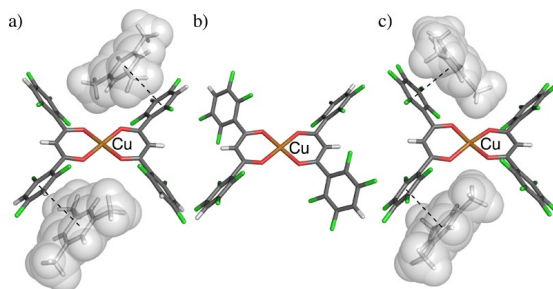


図 5. メシチレン **9** を取り込んだ(a)CuopF3、
(b) CuF4、(c) CuF5 の結晶構造

3. 今後の展開

フッ素置換効果は、通常ハメット則により置換位置の影響が大きいと予測されるが、本研究では実験的にフッ素置換数が共結晶ナノワイヤーの作製や有機分子の認識に重要であることを明らかにした。とくに、共結晶ナノワイヤーは金属イオンを静電的相互作用で配列させた最初の例であり、分子包接の研究はこれまでにない柔軟な偽多形結晶をつくる手法として新規である。一方、予備的な電気伝導度測定から、結晶自体の伝導性は一般の π 共役有機結晶に比べて小さく、また結晶界面での伝導特性が示唆されている。そこで、今後は(1)伝導性向上に向けた π 共役表面の拡張と(2)金属イオンの協同効果に向けた多核錯体の合成が重要になると考える。 β -ジケトナト銅錯体が一連の金属錯体の中で飛び抜けて高い分子間相互作用による分子認識挙動を示したことから、今後はトリケトンやテトラケトンの基本コアに用いて π 共役の拡張と多核化を同時に達成した分子設計を行い、分子配列から伝導特性までを明らかにする。とくに、混ぜるだけで金属イオンを配列させる手法については継続して実験を進め、一般化を目指す。

4. 自己評価

研究開始時に、(1)静電的相互作用を用いた共結晶ナノワイヤーの開発、(2)共結晶ナノワイヤーの物性及び電気伝導度計測、(3)共結晶ナノワイヤー鎖の微小化(液晶や単分子鎖への展開)の三項目を目標としていたが、(1)で掲げた共結晶ナノワイヤーの作製が想像以上に困難であること、弱い静電的相互作用の制御が難しいことが実験を行った結果として分かった。合成学的には手探りのまま実験を進めることになったが、その中で得られた多くの化合物は独自性の高い新規化合物であり、錯体化学だけでなく、フッ素化学や結晶工学において重要な知見を供したと考えている。とくに、本研究の地道な成果は Frontiers in Crystal Engineering (Wiley)にまとめることができ、「分子間相互作用の制御」を掲げる本研究が結晶工学における先導的な研究として位置づけられたことは評価できる。また、(2)電気伝導度や表面観察において、さきがけ2期生及び3期生との共同研究が展開できたことは重要な成果であり今後の研究展開へと期待できる。そこで、共結晶ナノワイヤー作製の見通しの甘かった部分を-20 ポイント、伝導度への展開が遅れた点(-10 ポイント)及びこれから主要論文の投稿(執筆済及び執筆中)を行う点(-10 ポイント)を踏まえ、現時点では 60 / 100 と評価する。本研究内容が終了1年以内に論文投稿され、伝導度の発展が見られた場合には 80 とする。

5. 研究総括の見解

本研究では、芳香族化合物の面と面で働く静電的相互作用(アーレン・フルオロアーレン相互作用)を駆動力として金属を並べることを目的とし、金属を内包した異なる二種類の分子ブロックを混ぜるだけで交互に配列させ、結合を介せずに近接させた異種金属ナノワイヤーを創製することで、新しい結晶性ナノデバイスの高効率な合成と新しい機能発現を目指したものである。その結果、2種類の分子ブロックとしてフッ素置換金属錯体と無置換金属錯体を用い、とくに平面性の高い β -ジケトン金属錯体を主に用いてフッ素置換が及ぼす分子間相互作用を検討し、新たに共結晶としてPtF5(β -ジケトナト白金錯体)を導入することでCu<Pd<Ptと金属イオン径が大きくなるほど混合後速やかに生成し、細い針状晶が得られるなどの知見が得られ、共結晶成長として数10nmから数百 μ mの幅、最長数cmの長さの異方性結晶の合成に成功した。さらに白金のファンデルワールス径が配位子の厚さを超えると予想される新規PtF0 - PtF5共結晶は、発光特性が見られ、かつ柔らかく曲がった結晶成長が観測されるなどの有意義な知見が得られ、さらに伝導度測定では 10^{-7} S/cm程度の導電率を示し、別途、亜鉛フタロシアニン錯体系では 10^{-4} S/cmの半導体特性を示したことより、伝導率を保持したままで共結晶化やナノデバイス作製への可能性を示すことが出来たことで、ナノワイヤー創製に向けての第1歩を進めた意義は評価できる。他方、基礎的考察として、フェニル基上にてどのようにフッ素を置換すれば静電的相互作用が発現するかを β -ジケトナト銅錯体を対象に系統的に調べた結果、一つのフェニル基上のフッ素置換数が2以下ではいかなる分子認識も見られなく、フッ素置換数(オルト位)が3以上でゲスト有機分子の包摂が起こること、また置換数5(結合手以外の全てのフェニル基上の水素をフッ素に置換)でアーレン・フルオロアーレン相互作用によるナノワイヤー型共結晶化が発現することを明らかにした意義は、大きいと言える。今後のさらなるナノワイヤー創製による新機能を有する電気・磁気・光複合材料への展開に期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Hori* & M. Mizutani,
“Synthesis and Crystal Structure Differences between Fully and Partially Fluorinated β -diketonate Metal (Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+}) Complexes”
Int. J. Inorg. Chem. **2011**, 291567, 1-8.
2. A. Hori,* Y. Inoue, H. Yuge
“The effect of $\text{Cl}\cdots\pi$ interactions on the conformations of 4-Chloro-5-(2-phenoxyethoxy)phthalonitrile and 4-chloro-5-(2-pentafluorophenoxyethoxy)phthalonitrile”
Acta Cryst. **2011**, C67, o154-o156.
3. Y. Marushima, Y. Uchiumi, K. Ogu, A. Hori*
“Intermolecular π -Stacking and $\text{F}\cdots\text{F}$ Interactions of Fluorine Substituted meso-Alkynylporphyrin”
Acta Cryst. **2010**, C66, o406-o409.
4. A. Hori* & M. Mizutani
“Benzene-rich Pseudopolymorph of Bis[*m*-1,3-bis(pentafluorophenyl)propane-1,3-dionato]- $k^3\text{O}, \text{O}':\text{O}'; k^3\text{O}:\text{O}, \text{O}'$ -bis{aqua[1,3-bis(pentafluorophenyl)propane-1,3-dionato- $k^2\text{O}, \text{O}'$] nickel(II)} Benzene Tetrasolvate”
Acta Cryst., **2009**, C65, m415-m417.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 堀 顕子

発明の名称: フッ素置換ジベンゾイルメタニドを配位子とするアルミニウム錯体

出 願 人: 北里研究所

出 願 日: 2010/9/15

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

[招待講演]

1. 堀 顕子
“静電的相互作用の精密設計に基づく共結晶成長制御”
新学術領域「配位プログラム」第1回若手フォーラム、東京大学(東京)、**2011. 5. 20**.
2. 堀 顕子
“フッ素置換に基づく分子間相互作用と結晶構造の制御”
SOC(エス・オー・シー)株式会社新人研修会、SOC 高輪ビル(東京)、**2011. 5. 10**.
3. A. Hori
“Fluorinated Complexes toward Self-Assembled Materials”
IMS Symposium, Current Status and Future Prospects of Coordination Chemistry,
Okazaki Conference Center (Aichi), **2011. 1. 9**.
4. 堀 顕子
“静電的相互作用を用いた金属錯体の共結晶化と分子配列制御”
表面技術協会第 122 回講演大会、シンポジウムセッション「機能を生み出すナノスケールの表面処理技術」、東北大学(宮城)、**2010. 9. 6**.

5. A. Hori

“Cross-Assembled Metal Nanowires through Arene-Perfluoroarene Interactions”
Asia International Symposium, The Division of Coordination and Organometallic Chemistry, Nihon Univ. (Chiba), **2009. 3. 29.**

【著書】

1. A. Hori

“7. Arene-Perfluoroarene Interactions in Coordination Architectures”
Eds. Edward R. T. Tiekink and J. J. Vittal, Frontiers in Crystal Engineering Vol. III: The Importance of π -Interactions in Crystal Engineering, Wiley, **2011**, p. 163-185, in press.

2. 堀 顕子

“2.2 節 カテナン・ロタキサン”

藤田・塩谷編、錯体化学会選書(5) 超分子金属錯体(三共出版) **2009**, 132-146.