π 共役金属ジチオレン錯体の新次元展開

東京大学大学院理学系研究科化学専攻無機化学研究室 草本哲郎, 神戸徹也, 西原 寛

Tetsuro KUSAMOTO, Tetsuya KAMBE and Hiroshi NISHIHARA: π -Conjugated Metalladithiolene Complexes: Developments toward New Dimensions

The development of functional metalladithiolene complexes was described. Photo-, magneto-, and electro-functional moieties were hybridized with a metalladithiolene backbone to produce novel electronic properties, such as photo-controlled three-state switching, and a SOMO-HOMO converted electronic structure. Long range electronic communication and three-dimensional clusterization were achieved on triangular trinuclear metalladithiolene complexes. The atomic-layer nickel dithiolene nanosheet was successfully prepared, in which nickel bis (dithiolene) moieties were connected through benzene skeletons to form a fully π -conjugated hexagonal structure in two dimensions. The electric properties of the stacked nanosheets were modulated by chemical redox reaction.

1. はじめに

金属錯体は、多様な酸化状態、スピン状態を示す金属イオンと、多彩な分子構造を有する有機配位子から構成される物質である。これら2つの要素を適切に組み合わせることで、各々の要素単体では生み出せない新奇な機能を生み出すことができる。金属錯体の分子設計の「多様性」を楽しむことが、錯体化学の一番の醍醐味であろう。近年では、金属錯体の単分子としての性質のみならず、水素結合や配位結合を用いて金属錯体を一次元、二次元、または三次元集積した、いわゆる分子集合体としての錯体化学が盛んに研究されている(例えば単次元鎖磁石による量子スピン系や、二次元ダイマーマット系におけるスピン液体、金属-有機構造体=MOFにおける物質輸送、吸蔵など)¹⁾。金属錯体は材料科学の新たな分野を開拓する大きなポテンシャルを秘めていると言える。

我々が所属する無機化学研究室では、「配位プログラミング」という基本概念のもと、機能性物質やそれを集積させた分子性超構造体の開発を行っている。「配位プログラミング」とは、配位化学の特長である、1) 分子幾何構造の自在構築、2) 結合自由度による構造変換性・可逆性・柔軟性、および3) 特異物性の発現、を最大限に活用することによって、意図した構造と物性・機能をもつ分子およびそれらを機能階層的に配置した分子超構造体を自在に組み上げる方法を指す。具体的には、光、電場、磁場、化学環境など外部刺激に敏感に応答する金属錯体を創製し、単分子、単結晶、他材料との複合系、電極基板やナノ粒子の界面など、さまざまな状態での構造、物性や電子状態を解明する研究を行ってきた。

本報告では、われわれが研究を続けている π 共役金属ジチオレン錯体について紹介する。われわれはこれまで、高次機能や新奇物性の発現を目的として、光応答性ジチオレン錯体や三角形3核クラスター錯体など、さまざまなユニークな分子系を開発してきた。最近では、 π 共役平面ジチオレン錯体を二次元シート状に無限拡張した構造を有するジチオレン錯体ナノシートを創製し、その物性や電子状態の解明に力をいれている。このナノシートは、近年盛んに研究が進められている代表的な二次元シート化合物であるグラフェンと同様、シート全体が π 共役構造であるという特長がある一方、グラフェンにはない興味深い電子的性質が指摘されている。以降、第2章にてジチオレン錯体の高次機能化について紹介し、第3章にてジチオレンナノシートについて述べる。

2. 金属ジチオレン錯体の高次機能化

2.1 金属ジチオレン錯体の特長

金属ジチオレン錯体(図1a)は、磁性、伝導性、近赤外吸収特性、求核および求電子付加反応性など、多彩な物理物性および化学反応性を示す機能性分子である。²⁾これらの機能の発現には、金属ジチオレン錯体が有する(多段階の)酸化還元特性が本質的な役割を担っている。金属ジチオレン錯体は金属イオンとジチオレン配位子から構成されるが、図1bに示すように、金属イオンのみならず、ジチオレン配位子自身が π 軌道に基づく酸化還元特性を示すという特長がある。すなわちジチオレン配位子は、ジチオケトン(中性)ーモノアニオンラジカル(−1価)ージチオオラト(−2価)という3つの電荷状態をとることができる。さらにジチオレン錯体では、金属イオンとジチオレン

図1 (a) 金属ジチオレン錯体の化学構造. Mは金属イオン, L-Lは対配位子を示す. (b) ジチオレン配位子の酸化還元挙動. (c) $Ni(bdt)_2$ のLUMO(最低空軌道)の電子密度分布. 分子全体に広がった π 軌道へのNi原子の3d電子の寄与が確認できる. ((a) Chemical structure of metalladithiolene complex. M and L-L indicate metal ion and counter ligand, respectively. (b) Redox behavior of dithiolene ligand. (c) Electron density distribution of LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) of $Ni(bdt)_2$.)

配位子をつなぐM-S結合が共有結合性を有するため, 金属イオンのd軌道とジチオレン配位子の π 軌道が混成(ハイブリッド)した分子軌道を形成する(図1c). 金属イオンと有機分子の両方の電子的性質を獲得した結果, 超伝導, 強磁性からエチレン分子の可逆な脱吸着など, 無機から有機に広がる幅広い物性を示すことが明らかにされてきた.

われわれの研究室では, 高次機能化された金属ジチオレン錯体の電子状態を解明し, 望みどおりに制御することで, 金属ジチオレン錯体を舞台とした新奇現象や物性を創出することを目的として研究を行ってきた. 研究の方法論として, ①金属ジチオレン錯体に対し, 新たな機能分子ユニットを導入する=ハイブリッド化, ②金属ジチオレン錯体を基盤として金属イオンを集積する=クラスター化, という2つに力を注いできた. 以降これらの研究成果について説明する.

2.2 ハイブリッド化による新機能創出

金属ジチオレン錯体に対し, 新たな機能分子ユニットを適切な分子設計に基づいて導入することで, ジチオレン錯体や機能分子ユニット単体では実現できなかった新たな機能の発現が期待できる. われわれは光応答性,³⁾ 磁性,^{4),5)} 電子機能性^{6),7)}を付与したジチオレン錯体を新規に合成し, それらが示す物性や電子状態を明らかにした.

光応答性Ptジチオレン錯体Pt(azo1bpy)(azo2bdt)は, フォトクロミック分子(光にตอบสนองして分子構造や色を変化させる分子)であるアゾベンゼン骨格を分子内に2つ有している(図2). 本来アゾベンゼン分子は紫外光(365 nm)の

図2 アゾベンゼン部位を有する光応答性白金ジチオレン錯体の3重安定性. (Tristability of light-responsive Platinadithiolene complex with azobenzene units.)

図3 tempodtとPt(4Bu2bpy)(tempodt)の化学構造およびHOMO, SOMO周辺の分子軌道. (Chemical structures and molecular orbitals around HOMO and SOMO of tempodt and Pt(4Bu2bpy)(tempodt).)

照射により, trans $\rightarrow$ cisの光異性化を示す. しかしながらPt(azo1bpy)(azo2bdt)のazo2(ジチオレン配位子側についてアゾベンゼン部位)は, 紫外光ではなく紫色光(405 nm)でtrans $\rightarrow$ cis異性化を示すことがわかった. これは, 錯体のPtジチオレン部位に広がった π 軌道とアゾベンゼン部位を中心とする π^* 軌道間の電荷移動相互作用(MLCT相互作用)に起因している. この結果, Pt(azo1bpy)(azo2bdt)では, 照射する光の波長を適切に選ぶことにより, 3つの状態を選択的かつ可逆にスイッチングできることを明らかにした.³⁾

われわれは, TEMPOラジカルを含有する常磁性配位子tempodt(R)₂およびそのPtジチオレン錯体Pt(4Bu2bpy)(tempodt)を合成した(図3).⁴⁾ TEMPOは, N-O結合上に $S = 1/2$ の対電子(スピン)を有する安定有機ラジカルである. 一般に有機ラジカルの対電子が存在する分子軌道(SOMO, singly occupied molecular orbital)は, 図3のtempodt(R)₂が示すように, 被占有分子軌道の中で最も高いエネルギー準位に位置する. よって有機ラジカルは酸化または還元により対電子を失い, 非磁性となる. しか

図4 電子機能性部位を有する白金ジチオレン錯体の化学構造と分子内電荷移動 (= intramolecular charge transfer : ICT). (Chemical structures and intramolecular charge transfer (ICT) of platinadithiolene complexes having redox active moieties.)

しながら Pt(ᵀBu₂bpy)(tempodt) では, Pt ジチオレン骨格形成に伴い, π 共役ジチオレン由来の軌道の電子密度分布およびエネルギーが変化した結果, TEMPO 由来の SOMO が, Pt ジチオレン錯体部位に広がった軌道 (HOMO, 最高被占有軌道) よりも低エネルギー側に位置する (= SOMO-HOMO level conversion) という特異な電子状態を有していることがわかった. この分子を酸化すると, TEMPO の不対電子を残したまま Pt ジチオレン部位から一電子が取り除かれ, 結果として TEMPO と Pt ジチオレン部位にそれぞれ不対電子を有するジラジカルが生成する. われわれはさらに, SOMO-HOMO 逆転の電子状態が新しい化学反応を創出し得ることを明らかにした.⁵⁾

金属ジチオレン錯体に新たな酸化還元ユニットを導入した系として, 図4に示す分子を合成した. [Pt(ᵀBu₂bpy)(1-pdtPyl)]⁺ は, 電子ドナー性の Pt ジチオレン錯体骨格と電子アクセプター性の拡張ピリリウム部位間に働く強い分子内電荷移動相互作用の結果, 原子価互変異性を示す.⁶⁾ 一方フェロセン部位を有する [Pt(ᵀBu₂bpy)(FcS₄dt)]⁺ のモノカチオン体では, 電子ドナーであるフェロセンに対し, 金属ジチオレン錯体部位が電子アクセプターとして働き, 分子内電荷移動相互作用を示す.⁷⁾

この章では, Pt を中心金属とした錯体に的を絞って高次機能化の例を紹介したが, ほかに Au や Ni を用いた錯体についても研究を進めていることを付記しておく.

2.3 クラスター化による新機能創出

われわれは, 金属イオンを複数集積した金属ジチオレンクラスター錯体の合成および特異な物性の開拓を目的として, ベンゼンヘキサチオール (bht) からなる三角形3核ジチオレン錯体に着目した (図5a). ベンゼンヘキサチオール (bht) はベンゼン分子のすべての水素原子がチオール基に置換された化学構造を有しており, 3つの金属イオンを三角形 (理想的には正三角形) に集積することができる. これらの金属イオンはπ共役平面で連結されているため, π共役を介した金属イオン間電子相互作用に基づく混合原子価状態や, 3回対称性に基づくスピンプラストレーションの発現が期待できる. われわれは, クラスター錯体の対配位子 L (図5a) を工夫することで, 9族元素 (Co,

図5 (a) 三角形3核錯体の化学構造と機能の拡張. (b) 三角形3核錯体および9核錯体の結晶中における分子構造. Insetは9核錯体のIrおよびCo原子とbht配位子の結合様式を示す. bht: ベンゼンヘキサチオール, tht: トリフェニレンヘキサチオール. (Chemical and molecular structures of triangular trinuclear complexes and a nonanuclear complex.)

Rh, Ir) のみならず, 8族 (Ru) および10族元素 (Ni, Pt) を用いた3核ジチオレン錯体を合成することができた.⁸⁾⁻¹⁰⁾

Ru を中心金属とした (RuC₆Me₆)₃(bht) の結晶中における分子構造を図5b左に示す. 3つのRuイオンが配位子のπ共役部位と同一平面上に位置していることが確認できた. この錯体の電気化学測定を行った結果, 3つのRuイオンに由来する3段階の1電子還元反応が観測された (図6a左). これは, 本来同一の化学環境にある3つのRuイオンが, 3つ同時ではなく1つずつ順番に還元されることを意味している (図6b). この結果から, 1電子および2電子還元状態において, 金属イオン間に電子相互作用が働き, 混合原子価状態を形成していることが明らかとなった. 同様の3段階1電子還元反応は, 9族元素からなる3核錯体でも観測された. 興味深いことに (RuC₆Me₆)₃(bht) は3段階の1電子酸化反応を示した (図6a右). これらの酸化反応は, 電子ドナー性を有する3つのRuジチオレン環の酸化に由来するものであり, 1電子および2電子酸化状態における新たな混合原子価状態の形成が見出された (図6b).¹⁰⁾

金属間相互作用の長距離伝達を目的として, トリフェニレンヘキサチオール (tht) 骨格を有する三角形3核錯体 (MC₅Me₅)₃(tht) (M = Co, Rh, Ir) を合成した (図5a). トリフェニレンはベンゼンより広い平面π共役系を有す

図6 (a) $(\text{RuC}_6\text{Me}_6)_3(\text{bht})$ のサイクリックボルタモグラム. (b) 錯体の酸化還元挙動. 数字は Ru ジチオレン部位の形式価数を示す. (Cyclic voltammograms and schematic redox behavior of $(\text{RuC}_6\text{Me}_6)_3(\text{bht})$.)

る. 単結晶 X 線構造解析の結果, Ir を中心金属とする $(\text{IrC}_5\text{Me}_5)_3(\text{tht})$ では Ir イオンはわずかに湾曲した二次元 π 共役平面上に位置し, π 共役を介した金属間の相互作用が期待できる (図 5b 中). 電気化学測定の結果, どの錯体においても 3 段階の 1 電子還元波が観測され, 弱いながらも 3 つの金属イオン間に電子相互作用が働いていることが示された.¹¹⁾

三角形 3 核クラスター錯体の三次元拡張を目的として, 金属ジチオレン錯体上での金属-金属結合生成反応を用いた金属イオンの三次元集積を考えた. この金属-金属結合生成反応は, われわれが独自に開発し, 研究を進めてきたものであり, 金属ジチオレン環の金属部位の電子不足性と 5 員環の擬芳香族性に基づいたユニークな反応である.¹²⁾ 三角形 3 核錯体 $(\text{IrC}_5\text{Me}_5)_3(\text{bht})$ および $(\text{CoC}_5\text{H}_5)_3(\text{bht})$ にこの反応を適用することで, Ir-Co 結合を有する 9 核クラスター錯体 $(\text{IrCo}_2\text{CO}_5\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{bht})$ (図 5a) ならびに Fe-Co 結合を有する 6 核クラスター錯体 $(\text{FeCoCO}_3\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{bht})$ を構築した.

単結晶 X 線構造解析の結果, $(\text{IrCo}_2\text{CO}_5\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{bht})$ は Ir-Co 結合 (平均距離 2.610 Å) を有する IrCo_2 クラスター構造を形成しており, 3 つの IrCo_2 ユニットのうち 1 つの Co_2 が π 共役平面に対し逆方向から付加した [syn, syn, anti] 構造を有していることが明らかとなった (図 5b 右). これは Co_2CO_5 部位間の立体反発に起因していると考えられる. 3 つの Ir イオンを含む π 共役系は, わずかに湾曲しているものの平面構造を保持していた. $(\text{IrCo}_2\text{CO}_5\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{bht})$ の電気化学測定の結果, 3 段階の可逆な 1 電子還元波が観測されたが, これらの還元反応は主に Co_2 への電子供与反応であることが DFT 法による理論計算により示された. すなわち $(\text{IrCo}_2\text{CO}_5\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\text{bht})$ では, 還元状態において, Ir ジチオレン環を含む π 共役系を介して, 3 つの Co_2 ユニット間に電子相互作用が働くことを見出した.¹³⁾

以上のように, われわれは三角形 3 核クラスター錯体を基盤として, π 共役系の二次元拡張および三次元的な金属

図7 Ni ジチオレン π 共役シートの構造. (Chemical structure of nickel bis(dithiolene) complex nanosheet.)

原子集積化により, 新たな混合原子価状態および電子相互作用を生み出すことができた.

2.4 π 共役ナノシートへの展開

上記のような discrete な (= 0 次元の) 金属ジチオレン錯体を適切な手法を用いて高次集積することができれば, 新しい機能を示す分子超構造体が創製できる. われわれはこれまでの研究結果を元に, 金属ジチオレン錯体が有する平面 π 共役性と酸化還元特性という特長を最大限に活かすことができる高次集積体として, 図 7 に示す Ni ビスジチオレン錯体骨格からなるナノサイズの二次元 π 共役シートを考えた. このナノシートは三角形 3 核錯体の形成に用いたベンゼンヘキサチオール配位子と Ni イオンから成り, Ni ビスジチオレン錯体 (Ni に対し 2 つのジチオレン配位子が結合している錯体) 骨格がベンゼン環により連結された 6 回対称構造を有している. Ni (bdt)₂ が示すように (図 1c), Ni ビスジチオレン錯体では平面 π 共役系が分子全体に広がっている. よって Ni ジチオレンナノシートでは, 材料全体が二次元的に π 共役した状態の実現が期待できる. また, 最近接の Ni イオン同士を結んでできるネットワーク構造はカゴメ構造と呼ばれており, 幾何学的特異性から物理学や結晶学の分野において特に注目されている構造である.

こうしたヘキサゴナルな分子性 π 共役ナノシートの最も有名な例としてグラフェンが挙げられる. グラフェン上の二次元的に非局在化された電子は, 極めて高い移動度や異常量子ホール効果を生み出すことが明らかになり, 近年盛んに研究が進められている.¹⁴⁾ 一方で金属ジチオレンナノシートは, 非局在化した電子に基づく物性に加え, ①金属と配位子との組み合わせによる化学および電子構造の多様性, ②ビスジチオレン錯体由来の酸化還元特性, ③ボトムアップ的な合成手法による材料の構築, という特長がある. これらはグラフェンでは実現困難な性質であり, 金属ジチオレンシートは, グラフェンでは達成できない新たな物性を発現する可能性がある.

3. 金属ジチオレン錯体の二次元ナノシートの創製

3.1 ナノシートの合成および同定

メタラジチオレンナノシートは3方向配位子と金属との組み合わせにより形成できる。われわれは配位子として三角形3核錯体の形成に用いたベンゼンヘキサチオールを、中心金属としてニッケルを利用した。ジクロロメタン中においてベンゼンヘキサチオールと $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ を混合、攪拌した結果、黒色の粉末状固体が得られた。この粉末の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果、生成物の形状は期待していた二次元シート状ではなく、アモルファスの微細粒子であることが明らかとなった。つまり、二次元ネットワーク構造を構築するには、新たな合成方法が必要となった。そこでわれわれは、二相の界面 (液体-液体間) を二次元的な化学反応空間として利用することを考えた。すなわちベンゼンヘキサチオールのジクロロメタン溶液と $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ の水溶液をそれぞれ調製し、両溶液の界面を接触させることで、二相界面における錯体形成を制御しようと試みた。その結果、二相界面において金属光沢を示す黒色物質 (**thick-1**) を得ることができた (図8a)。この金属光沢はNi ジチオレンナノシートのもつ広大なπ 共役系に存在する非局在電子に由来するものと考えられる。合成したナノシートは、負の電荷を有している。これは、ナノシートの構成要素であるニッケルビスジチオレン錯体 $\text{Ni}(\text{bdt})_2$ が酸化還元活性であり ($\text{Ni}(\text{bdt})_2$ は0価, -1価, -2価という3つの電荷状態をとり得る), 後述するように、ナノシート中において0価と-1価の $\text{Ni}(\text{bdt})_2$ が共存している (シートが混合原子価状態にある) ことに起因している。¹⁵⁾ 図8aにあるように、合成時に水層に臭化ナトリウムを加えることで、Ni ジチオレンナノシートの対イオンとしてナトリウムイオンを導入した。

上記の二相界面合成法にさらに工夫を加えることで、単層もしくは数原子層のニッケルジチオレンナノシート

図8 (a) 液-液界面における **thick-1** の合成. (b) **thick-1** のSEM観察画像. (c) 気-液界面における **thin-1** の合成. (Preparation of **thick-1** and **thin-1**.)

(**thin-1**) を合成できる条件を見出した。金属イオンの水溶液の水面上に、ベンゼンヘキサチオールの酢酸エチル溶液の液滴を静かにのせると、表面張力によって液滴が水面のほぼ全体に広がる。このとき、生成するナノシートが界面全体を覆い尽くすことがないように (=生成したナノシートが重なり合わないように), 配位子溶液の濃度および液滴量を調節することが重要である。界面に作製した単層もしくは数原子層のナノシートは、界面と基板とが水平に接触する転写方法 (LS法) により基板に転写した (図8c)。¹⁶⁾

ナノシートの組成, 構造, および電荷状態を調べるため、光電子分光 (XPS) を測定した。その結果Ni, C, S, Naに由来するピークが確認された。Ni ジチオレンナノシートを構成する $\text{Ni}(\text{bdt})_2$ では、酸化還元反応が主にNi ジチオレン環上のπ軌道で起こるため、 $\text{Ni}(\text{bdt})_2$ 部位の価数の違いがSのピークの束縛エネルギーの違いとして現れる。¹⁷⁾ **thick-1** と **thin-1** のSの2s軌道由来のピークを解析することにより、それぞれのサンプルにおいて-1価と0価の $\text{Ni}(\text{bdt})_2$ ユニットの74:26および37:63の比率で存在していることを明らかにした。

3.2 ナノシートの構造

3.2.1 **thick-1** を用いた周期構造の同定

thick-1 はフリースタンディングなシート状物質として得られた。図8bに走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定像を示す。**thick-1** は $10 \times 30 \times 1 \mu\text{m}^3$ 程度の大きさを有するシート状構造を形成しており、その厚さ (1 μm) から数千層のナノシートが積層していると考えられる。**thick-1**

図9 (a) **thick-1** のHRTEMの観察画像および (b) 電子線回折. (c) 粉末X線回折ピークおよび (d) 推定される積層構造. ((a) HRTEM image, (b) electron diffraction, (c) powder XRD pattern, and (d) expected stacking structure of **thick-1**.)

を高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) により観測した結果, サンプルの端の部分においてナノシートが積層している様子が観測できた (図 9a). このサンプル端部において電子線回折を測定した結果, 6 回対称構造を示唆する回折点が得られた (図 9b). グラファイトを基準にして面指数付けを行い, 面内の周期について解析を行った. これらの結果, ナノシートが格子定数 1.4 ~ 1.5 nm の 6 回対称格子を形成していることが予想された.

構造をより精密に決定するため大型放射光施設 SPring-8 にて粉末 X 線回折を測定した. その結果, ナノシート由来の回折ピークが複数観測された (図 9c). ナノシートの三次元構造として, 6 回対称構造がそのまま重なった構造 (AAA...型) と, 互い違いにずれて重なった構造 (ABA...型) の二通りが推定される. 実験結果と各推定構造から予想される回折パターンを比較した結果, ナノシートはそれぞれの層が互い違いにずれた構造 (ABA...型) であり, 面内の周期が 1.41 nm であることが判明した (図 9d).

以上の電子線回折および粉末 X 線構造解析から, 得られたナノシートが図 7 に示す構造を有していることが明らかとなった.

図 10 HOPG 上に転写した **thin-1** の SPM 像. (SPM images of **thin-1**.) (a) AFM による Phase イメージとそのラインプロファイル. (b) 高さイメージとそのラインプロファイル. 測定領域は (a) 内の四角形. (c) STM イメージとラインプロファイル (inset). (d) STM イメージの拡大図. 測定領域は (c) 内の四角形. FFT 変換イメージ (右上) と, FFT による補正イメージ (左下).

3.2.2 thin-1 を用いた周期構造の同定

走査型プローブ顕微鏡により, 高配向熱分解黒鉛 (HOPG) に転写した **thin-1** (単層および数原子層のナノシート) の構造を観察した. 原子間力顕微鏡 (AFM) の測定像を図 10a に示す. Phase イメージから, HOPG 上にナノシートが転写されていることがわかる. 一枚のナノシートを拡大した高さプロファイルを見ると, 単層の厚さが 0.6 nm 程度であることがわかった (図 10b). 同様の測定条件におけるグラフェン単層の厚さは 0.5 ~ 1 nm であることから, この 0.6 nm 厚のナノシートは単層であると判断できる.¹⁸⁾

走査型トンネル顕微鏡 (STM) によりナノシートを観察した結果, 6 回対称性を有する周期構造が観測された (図 10c, d). 構造の周期は 4.9 nm であり, 図 9d に示すモデル図と比較すると, 非常に大きい値である. これはナノシートの周期構造と HOPG の周期構造の重なりにより生じたモアレ構造であり, 解析の結果, HOPG に対し 1.4° の角度で 1.41 nm の周期を有するナノシートが重なっていると解釈できた.

3.3 ナノシートの電子機能

thick-1 および **thin-1** は, 酸化還元活性な Ni (bdt)₂ 部位から構成され, サイクリックボルタモグラムの測定において Ni (bdt)₂ 部位の -1/0 価に由来する酸化還元波を 0.05 および 0.21 V (vs ferrocenium/ferrocene) に示す (図 11a, b). ジチオレンナノシートでは, Ni (bdt)₂ 部位が -1 価と 0 価の状態が共存した混合原子価状態にあるが, この実験結果は, この電荷状態を化学的な酸化または還元によって制御できることを示している.

thick-1 を還元剤 (テトラシアノキノジメタンのラジカル

図 11 (a) **thick-1** および (b) **thin-1** のサイクリックボルタモグラム. **thick-1** は粉末サンプルをグラッシーカーボン電極に押し付けることで固定して測定した. **thin-1** は HOPG に単層ナノシートを 25 回転写し, それを電極として使用して測定した. (c) **thick-1** の酸化還元挙動. (Cyclic voltammograms of (a) **thick-1** and (b) **thin-1**. (c) Redox behavior of **thick-1**.)

アニオン)によりアセトニトリル中で還元することにより、すべてのNi(bdt)₂部位が-1価であるナノシート **reduced thick-1** が得られた。一方で酸化剤であるトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムカチオンと反応させることですべてのNi(bdt)₂部位が0価となったナノシート **oxidized thick-1** が得られた(図11c)。XPS および IR スペクトル測定の結果、**reduced thick-1** および **oxidized thick-1** においても図7に示す構造が保持されていることが示唆された。**thick-1** および **reduced thick-1** の加圧成型試料の室温電気伝導度を測定した。その結果、150 mS/cmの導電性を有していた **thick-1** は、**reduced thick-1** に還元することによりその導電性を6.7 mS/cmに変化できることを見出した。これは、ボトムアップ構築による金属錯体ナノシートの電気特性を酸化還元により制御した初めての例である。

この実験結果で重要なことは、ナノシートの構造を保持したまま、化学的な酸化還元によりシートの電子数をコントロールできた、という点である。これは、ナノシートのバンド構造においてフェルミ準位を制御したことに相当する。この結果は、FET 素子構造を用いることで、ナノシートのフェルミ準位、電子状態、将来的にはスピン状態を静電場により制御できる可能性を示している。

3.4 トポロジカル絶縁体としてのジチオレンナノシート

最近、この金属ジチオレンナノシートが二次元トポロジカル絶縁体となり得るという理論予測が計算科学者によりなされた。トポロジカル絶縁体とは、極めて特殊な絶縁体であり、バルク部分が絶縁体としての性質を有している一方で、そのエッジ部分(三次元物質における表面、二次元物質における縁)がスピン偏極した金属状態になるという性質を有する。これは従来の半導体や金属、絶縁体とはまったく異なった新物質である。このエッジ部分を流れる電子は質量がゼロのディラック粒子であり、超低消費電力デバイスやスピントロニクスデバイス、次世代量子コンピュータへの応用が強く期待されている。トポロジカル絶縁体は、物理学において最もホットな話題として、理論、実験の両面から精力的に研究が進められている。^{19),20)}

トポロジカル絶縁体の実現には、スピン軌道相互作用が重要な要素となる。スピン軌道相互作用によって物質の(バルクの)電子バンド構造にエネルギーギャップが生じ、そのギャップ内に、エッジ状態に起因する特殊な電子状態(ディラックコーン)が形成される。これまで6回対称性を有する二次元電子系であるグラフェンが、二次元トポロジカル絶縁体である可能性が指摘された。しかしながらグラフェンは炭素のみで形成されているためスピン軌道相互作用が小さく、物質内部に生じる絶縁体としてのバンドギャップは10⁻³ meV程度と非常に小さく、トポロジカル絶縁体研究の材料としては必ずしも適当ではない。²¹⁾

そのような中、Feng 教授は金属ジチオレンナノシートが世界で初めての有機金属錯体によるトポロジカル絶縁

図12 (a) 第一原理計算により求められたNi ジチオレンナノシート(単層)のバンド構造。(b) スピン軌道相互作用により生じるギャップ構造周辺の拡大図。^{22),23)} (Band structures of single-layer nickel bis(dithiolene) nanosheet obtained by first-principles calculation.)

体である可能性を指摘した。²²⁾ 図12に第一原理計算により求められたNi ジチオレンナノシートのバンド構造を示す。ジチオレンナノシートの6回対称性を反映し、グラフェンにおけるディラックコーンと類似の構造が生じている。しかし、金属ジチオレンナノシートは、グラフェンとは異なり、金属イオンや硫黄原子という炭素より重い原子から構成されているため、より強いスピン軌道相互作用と、それによる物質内部での大きなエネルギーギャップが期待できる。第一原理計算においてスピン軌道相互作用を考慮すると、ディラック点に13.6 meVのギャップが生じ(図12bの Δ_1)、そのギャップの位置にエッジ状態が存在していることが予測された。

3.5 ナノシート研究の今後

今回報告した π 共役系金属錯体ナノシートは、二次元 π 共役電子系と金属錯体の両方の長を兼ね備えている。すなわち、二次元空間内で非局在化した電子による量子物性を、金属イオンと配位子の組み合わせにより多様に生み出すことが可能である。本研究では、金属ジチオレン錯体由来の酸化還元特性を利用し、電気特性(導電性)をスイッチングさせることに成功した。このようなナノシートの電子状態を、電場や光といった精密制御が可能な外部刺激によりコントロールすることができれば、金属錯体ナノシートを基盤とした新奇な物性開拓の研究がより大きく広がると思われる。

ジチオレンナノシートは、前例の少ない二次元トポロジカル絶縁体である可能性が理論的に予測されている。ジチオレンナノシートのトポロジカル絶縁体としての特性を調べるためには、高品質かつ均質な(単層)ナノシートの合成法の確立が重要である。また、予測されているエネルギーギャップ(13.6 meV)は、Bi系の二次元トポロジカル絶縁体に比べると小さく、この値を大きくすることも重要であろう。²⁴⁾ 後者については、例えば金属イオンとしてPtやAuを用いる、または配位子の硫黄原子をセレン原子へと置換するなど、系に重原子を導入することで、より大

きなスピン軌道相互作用とエネルギーギャップを生み出すことができると考えられる。

4. おわりに

本稿では、ディスクリートな(=0次元の) π 共役金属ジチオレン錯体の高次機能化およびクラスター化の研究を起点とし、0次元の金属ジチオレン錯体をボトムアップ法によってシート状に集積させた二次元 π 共役ナノシートへと展開した研究について述べた。二次元 π 共役金属錯体シートの研究はまだ始まったばかりであり、単層ナノシートの電子状態や電気磁気特性など、明らかにすべき点は山積しているが、このような新たな材料の開発を出発点として、予想もしないような現象や物性を発掘し、新しい研究分野や測定技術を開拓していきたい。特異な物性、電子状態を有する金属錯体を創製し、それらの特長をより引き出すように錯体を階層的に配置し、新次元へと展開する手法は、錯体化学のみならず、材料科学や物性科学に新潮流を生み出す重要かつ有用な方法と言えるだろう。

謝 辞

本研究は、東京大学大学院理学系研究科化学専攻西原寛教授のもと行われたものである。本研究の一部は、科学研究補助金新学術領域研究「配位プログラミング」(領域代表者: 西原 寛)の予算により実施しており、ここに感謝いたします。

文 献

- 1) 山下正廣, 小島憲道: 錯体化学選書3「金属錯体の現代物性化学」三共出版。
- 2) E. I. Stiefel and K. D. Karlin: *Progress in Inorganic Chemistry, Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-Interscience, New York (2003).
- 3) R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto and H. Nishihara: *Chem. Commun.* 1215 (2005).
- 4) T. Kusamoto, S. Kume and H. Nishihara: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13844 (2008).
- 5) T. Kusamoto, S. Kume and H. Nishihara: *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 529 (2010).
- 6) K. P. Rao, T. Kusamoto, R. Sakamoto, Y. Yamamoto, S. Kume, M. Nihei, H. Oshio and H. Nishihara: *Chem. Commun.* **47**, 2330 (2011).
- 7) T. Kusamoto, K. Takada, R. Sakamoto, S. Kume and H. Nishihara: *Inorg. Chem.* **51**, 12102 (2012).
- 8) H. Nishihara, M. Okuno, N. Kogawa and K. Aramaki: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **120**, 2651 (1998).
- 9) Y. Shibata, B. -H. Zhu, S. Kume and H. Nishihara: *Dalton Trans.* 1939 (2009).
- 10) T. Kambe, S. Tsukada, R. Sakamoto and H. Nishihara: *Inorg. Chem.* **50**, 6856 (2011).
- 11) R. Sakamoto, T. Kambe, S. Tsukada, K. Takada, K. Hoshiko, Y. Kitagawa, M. Okumura and H. Nishihara: *Inorg. Chem.* **52**, 7411 (2013).
- 12) N. Nakagawa, T. Yamada, M. Murata, M. Sugimoto and H.

Nishihara: *Inorg. Chem.* **45**, 14 (2006).

- 13) S. Tsukada, Y. Shibata, R. Sakamoto, T. Kambe, T. Ozeki and H. Nishihara: *Inorg. Chem.* **51**, 1228 (2012).
- 14) A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- 15) B. Garreau-de Bonneval, K. I. Moineau-Chane Ching, F. Alary, T. -T. Bui and L. Valade: *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1457 (2010).
- 16) I. Langmuir and V. J. Schaefer: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1351 (1938).
- 17) D. Sellmann, H. Binder, D. Häußinger and F. W. Heinemann: *Inorg. Chim. Acta* **300**, 829 (2000).
- 18) A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P. C. Eklund: *Nano Lett.* **6**, 2667 (2006).
- 19) J. E. Moore: *Nature* **464**, 194 (2010).
- 20) M. Z. Hasan and C. L. Kane: *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- 21) C. L. Kane and E. J. Mele: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- 22) Z. F. Wang, Ninghai Su and Feng Liu: *Nano Lett.* **13**, 2842 (2013).
- 23) 許可を得て引用文献(22)から図を転載。Copyright © 2013, アメリカ化学会。
- 24) T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S. Kimura, S. Blügel and S. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166801 (2011).

プロフィール

草本哲郎 Tetsuro KUSAMOTO

東京大学大学院理学系研究科化学専攻無機化学研究室

Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

e-mail: kusamoto@chem.s.u-tokyo.ac.jp

最終学歴: 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)

専門分野: 分子物性化学

現在の研究テーマ: 有機ラジカルの光物性開拓

趣味: お酒, 読書

神戸徹也 Tetsuya KAMBE

東京大学大学院理学系研究科化学専攻無機化学研究室

Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

e-mail: t-kambe@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門分野: 錯体化学, 超分子化学

現在の研究テーマ: メタラジチオレンナノシート

趣味: 散歩・読書

西原 寛 Hiroshi NISHIHARA

東京大学大学院理学系研究科化学専攻無機化学研究室

Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

e-mail: nishihara@chem.s.u-tokyo.ac.jp