表面積層型ナノ金属錯体の構築とその機能

固体表面上での分子ユニットの自己組織化膜形成とそれに続く逐次的な「表面配位化学」を利用して、精密に制御された積層構造を作製することが可能である。積層構造をつくるためには、第1層目の分子の配向制御および表面充填が重要であり、多脚型の表面固定基の利用が考えられる。機能性分子ユニットを逐次的に積層化できることから、表面での電位勾配やエネルギー勾配などをコンビナトリアル化学の手法を用いて配列させることで、電子・ホール・エネルギー移動の方向制御による種々のデバイス構築への応用が期待される。

芳賀正明

1. はじめに

これまでに、原子を1層ずつ積み上げて原子層オーダーで制御された人工格子や超薄膜が合成されてきている。また、無機鉱物としてマイカ、硫化モリブデン、モンモリロナイトなどは規則的な層状構造をとることが知られており、化学はく離により単層のコロイド溶液とすることがができる。このような精密に制御された薄膜構造を組み上げる目的で固体表面上に配位結合を利用した「表面配位化学」によるナノ積層構造の構築が検討されている。

最近では精密にデザインされた多数の金属イオンを含む集積型ナノ錯体も合成されている。このような集積型錯体を合成する際に、両末端に配位基をもつ配位子と裸の金属イオンとを混合すると、ほとんどの場合無限のつながりをもった配位高分子が結晶として生成し、金属イオンの数や配位子の個数をきっちりと規制して合成することは困難である。そこで、分子量の決まったナノメートルサイズの無機錯体を合成していくときには、「錯体配位子」を用いて逐次的に分子量の大きな錯体を合成していく合成法がよく用いられる。有機化学や高分子化学の分野では、ポリペプチドやDNA合成には、固相合成法がよく用いられる。固相合成法では、固体表面の固定した反応基を利用することで、反応成長を一方向に制限することで分子配列と分子量を厳密に制御して合成することが可能である。この固相合成法を、集積型錯体合成に応用することで、固体表面での

金属イオンの錯形成を利用して段階的に錯体分子ユニットをナノ積層構造に組み上げていくことが可能になってきている。この表面積層型ナノ金属錯体の構築と機能について紹介する¹⁾。

2. 表面配位化学による精密積層化

2.1 表面への積層化

固体表面上にナノメートルサイズの積層構造を構築する方法として、高分子電解質であるポリカチオンとポリアニオンとの静電相互作用を利用して交互に積層化していく方法がある²⁾。高分子電解質を用いた場合、マクロな積層構造に関しては問題ないが、層の分子配向については制御が難しい。これを克服する方法として、方向性をもつ結合である配位結合を利用して積層化する方法が知られている³⁾。固体表面への第1層目の構成単位となる分子ユニットに、アンカー基と配位可能な官能基の両方の部位をもたせて、アンカー基で分子ユニットを固体表面に固定させ、他方の部位は溶液中の金属イオンに配位する。次いで、2層目以降は両端に配位座をもつ有機配位子により積層化していく方法である。この方法を錯体分子に応用し、錯体を含む分子ユニットを段階的にしかも精密に制御された形でナノ構造が表面に構築できる。これまでに報告された代表例を図1に示す^{4)~9)}。

アンカー基が基板に吸着する際には基板選択性がある。金基板にはチオール基やイソシアニド基が、Siや酸化物基板にはシラノール基やホスホン酸基が強く結合する。表面機能を発現させるためには、基板の材質の選択また金属イオンのソフト・ハード性に対する配位基の選択などが重要となる。

HAGA, Masa-aki 中央大学理工学部応用化学科 (112-8551 東京都文京区春日 1-13-27)・教授、工学博士。1977年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は表面錯体化学、機能性錯体の合成。

Molecular Architecture and Function of Multilayered Metal Complexes on Surface

図1 固体表面上への錯形成を利用した錯体分子積層膜の例 (文献4~9)

図2 a: 表面への自立型3脚型および4脚型アンカー基の構造. b: 筆者らが合成したホスホン酸基をもつ2脚型および4脚型三座配位子LP, XPの構造および八面体錯体の表面での配向.

2.2 4脚型アンカー基を用いた表面配向制御および積層化

分子を積層化させて規則的な構造をつくらうとした場合には、最初の第1層の分子配列がその上の配向に大きく影響する。基板上での分子の配向を制御する方法として、アンカー基の有機部位を3脚や4脚型とし、分子を直立させて、置換基の配向を制御する分子デザインがとられる。これまでに合成されてきた多脚型アンカー基の例を図2aに示した^{10)~13)}。筆者らは、これまで単純なアルキル基をアンカー基とする配位子LP (図2b)をもつ錯体の合成を行ってきた¹⁴⁾。4個のホスホン酸基をもつ4脚型三座配位子XPをアンカー配位子として新たに合成し、その配位子をもつ一連の金属錯体ユニットを合成した¹⁾。ホスホン酸基は酸化物表面に強く吸着する。透明導電性ガラスとして広く用いられている酸化インジウム・酸化スズ電極(ITO)にも

図3 4脚型三座配位子XPを両端にもつルテニウム二核錯体 $[Ru_2(XP)_2(btpb)]$ の平滑ITO基板上的AFM像と高さプロファイル: A, 錯体濃度が低い場合(2×10^{-7} M); B, 錯体濃度が高い場合.

よく吸着する。

XPは三座配位子として金属イオンに配位し、錯体は剛直な構造をとる。このアンカー配位子をもつRu錯体のX線構造解析の結果からXPのピリジン環とホスホン酸基が結合しているメチル基のベンゼン環とは互いに直交した配向をとることがわかった。XPはホスホン酸基をもつので、この錯体ユニットはITO基板やシリコン、マイカ、石英基板などに化学吸着する。平滑化したITO電極をこの錯体溶液に浸して自己組織化膜を形成させた後の表面状態を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。図3には錯体が低濃度(A)および高濃度(B)のときに観察される修飾基板のAFM像を示した。低濃度で観察されるドットの高さは単核錯体では1.6 nm、二核錯体では4 nmとなり、分子モデリングから分子が表面に直立しているとした理論値の高さとよい一致を示した。また、高濃度では錯体がナノサイズのドメインをつくりITO基板全面を覆っている様子が観察された(図3)。

第1層を付けた基板を洗浄した後、ジルコニウムや亜鉛などの金属イオンを含んだ溶液に浸して最外層にある配位可能なホスホン基と金属イオンとの間で錯形成を起こし、洗浄後に次の層となる錯体ユニットを含む溶液に浸して新たな分子層をつなぐ。このように金属イオンと錯体ユニットの溶液に交互に浸漬することで、逐次的な錯形成によりナノメートルサイズの積層構造を段階的に構築していく

図4 表面への錯形成を利用した逐次積層化のイメージ図

(図4)。ITO電極上へのXP配位子をもつ金属錯体の逐次積層過程をUVスペクトルで追跡すると、錯体の吸光度は積層数とともに直線的に増加することから積層化が起きていることがわかる。

2.3 積層化に用いた錯体分子ユニット

2つの異なるオスミウム二核錯体層とルテニウム二核錯体層を固体表面に積層するときに浸す順序を変えて、固体表面にルテニウム層を付けてその後オスミウム4層を付けた場合と、この逆で固体表面にオスミウム層次いで最表層まで4層ルテニウム層を付けた場合とではX線光電子分光分析(XPS)から得られるRu3d_{5/2}およびOs4f_{5/2, 7/2}の相対強度が逆転しており、積層していく過程で層間相互の交換や混合などは起こらず、安定な異層構造をとっていることがわかった。このように逐次積層化法では、層中に異なる種類の分子ユニットを組んだ異種積層膜構造を構築できる点に特徴がある。

筆者らは、錯体を用いた光電変換薄膜や分子スイッチ、分子センサーなどの分子デバイスへの応用を目指しているので、分子ユニットとしては可視領域に吸収および発光をもち、かつレドックス活性なルテニウム、オスミウム錯体を用いている。これらの錯体は酸化還元反応に対して安定で、外部から光や電位などの刺激が与えられるとエネルギーあるいは電位勾配に沿った光エネルギー・電子移動を起こし、光・電気信号として外部に応答を取り出すことが可能である¹⁶⁾。また、表面上に固定されているので、分子やイオンなどの捕捉も可能となり、ナノ空間での分子捕捉などへの応用も開ける。

3. 表面積層錯体の機能

3.1 酸化還元機能

3.1.1 積層膜内での電子移動

ルテニウムあるいはオスミウム錯体は安定なM(II/III)の酸化還元反応を起こす¹⁷⁾。ITO電極上に密に充填されたXPアンカー配位子をもつ単核および二核錯体[Ru(XP)₂], [Ru₂(XP)₂(btpb)] (btpb=1,4-ビス(2,2':6',2'-ターピリジ

ル)ベンゼン)のサイクリックボルタンメトリーの測定からRu(II/III)酸化電位はそれぞれ+0.64 Vと+0.93 Vとなり、錯体のサイズが異なるにもかかわらず、表面被覆率は 5.6×10^{-11} mol/cm²と同じであった。このことから両錯体ともXPアンカー基により表面に直立しており、両錯体で表面に占める面積がほとんど同じになったと推定できる。酸化還元活性な錯体を積層していく場合、電極からの膜の厚さが増加するにつれて電極からの直接の電子移動は起こりにくくなる。しかし、層間の錯体分子どうしの電子移動が速い場合には膜が厚くても膜内での電子移動は起こる。筆者らが作製した錯体膜の場合にはサイクリックボルタンメトリーから得られる電流値は膜厚が約30~40ナノメートル(二核錯体では8層,単核錯体では14層)までは直線的に増加するが、これ以上膜厚が増加すると電流の飽和が観測された。UV吸光度はこの厚さでも直線的に増加することから錯体間の電子ホッピングの速度が重要であることを示している。また、錯体を単層修飾したITO電極を用いると、溶液中に溶かした[Fe(CN)₆]⁴⁻のFe(II/III)波が観測されるが、錯体2層膜では完全な電子移動のブロッキングが起こると同時に、Fe(II/III)酸化のRu(II/III)を介した触媒電流が観測される。

3.1.2 積層膜内でのコンビナトリアル化学と電子移動制御

酸化電位の異なる単核および二核錯体を組み合わせることで任意の層に積層化してナノメートルサイズの機能性混合積層膜の構築が可能である。たとえば、先のルテニウム二核錯体[Ru₂(XP)₂(btpb)]と単核錯体[Ru(XP)₂]のそれぞれの分子ユニットのRu(II/III)酸化電位には約0.3 Vの差があるので、錯体3層膜について分子ユニットの配列を変えて電位勾配の異なる表面分子積層膜を作製した。その結果、電位勾配に依存した違いが現れ、電子移動速度の違いによる整流効果と解釈できる電子移動の方向性が見られることがわかった。たとえば、図5Aのように最表層に酸化電位の低いRu単核錯体を配置し、内層には電位のより高いRu二核錯体を配置して電位勾配をつけた系では内層の酸化に伴い外層のRu単核錯体が酸化されるが、還元の際には還元波は小さくしか観測されない。図5Bのよう

図5 錯体の積層順序を変えることにより電極表面での電位勾配を変えた場合のサイクリックボルタモグラム (走査速度 100 mV s⁻¹): 錯体のITO電極での錯体配列; A, 電極||Ru二核錯体|Zr|Ru二核錯体|Zr|Ru単核錯体, B, 電極||Ru単核錯体|Zr|Ru二核錯体|Zr|Ru二核錯体。

に、電位勾配が逆となると酸化波がほとんど見られずに明確な還元波が見られる。

このほかにも、たとえば、pHの変化により酸化電位が変化するRu錯体を積層膜内におけば、溶液のpHにより電位が変わるスイッチ機能を組み込むことが可能である。また、積層膜を利用した分子デバイスとして光増感剤、電子ドナーおよび電子アクセプターの層を形成させることで効率的な光電変換薄膜の作製が報告されている¹⁸⁾。さらに、錯体薄膜の場合には、酸化還元により色調変化を伴うことが多いので、エレクトロクロミック薄膜としての応用が可能である^{14), 19)}。しかし、吸光度変化が薄膜の場合には小さいので、現段階では実用というよりもむしろ膜の酸化還元に対する安定性のチェックとみたほうがよい。また、エネルギー勾配をつけた積層構造をつくることで、電極からのホールや電子移動の方向を制御しその再結合により発光させる有機発光ダイオード(OLED)膜の作製への応用も考えられる。

4. 表面錯体の積層化を利用したナノ配線への応用

分子を利用したナノテクノロジーとして、フォトリソグラフィで作製したサブマイクロメートル幅の端子間に分子を集積化できれば、端子間のナノ配線を行うことが可能となる。すでに、微細ナノ加工に応用した例も報告されている²⁰⁾。

筆者らは、端子表面に錯体分子を固定し、表面錯体の分子取込み能を利用してDNAなどの高分子テンプレートで端子間をワイヤリングする方法を考えた。このために、DNAの二重らせんの塩基対間に挿入するナフタレンジイ

図6 DNA捕捉型表面錯体によるワイヤリングとそのAFMイメージ

ミド基やアクリジン基などのインターカレーター部位を側鎖にもつ錯体を合成した(図6)。この錯体をマイカ基板の上に疎に配列させ、DNA溶液を滴下してメニスカス移動法で水分を蒸発させていくとDNA二重鎖が錯体を点とするとその点どうしをつなぐように捕捉できることが明らかになった。DNA二重鎖の直径は約2ナノメートルなので、表面ナノ錯体の約3.3ナノメートルの高さはDNAを表面に固定するのに十分な高さをもつ。また、直立型配位子を用いることでDNA二重鎖の中にインターカレートして、DNAを捕捉できたものと考えている。ナノ配線では端子の間を電柱から電柱に電線を張るようにワイヤリングできることが重要であるが、DNAのようなテンプレートをを用いることでナノ微細加工に利用できる可能性がでてきている。

5. おわりに

物理の世界では原子1個を操作して精密制御された積層構造を超格子構造として実現している。しかし、機能と

いう点では分子の方がより多くの情報をもっていることから、分子ユニットを用いた精密に制御された多積層構造の構築は化学として重要な課題であると考えている。積層構造が重要となる発光デバイス、高密度磁気メモリー、ナノ表面加工などナノ材料を用いたデバイスへの応用などを考えるときに分子ユニットの「表面配位化学」を用いた精密積層化は大きな可能性を秘めている。

文 献

- 1) M. Haga, T. Yutaka, "Trends in Molecular Electrochemistry," A. J. L. Pombeiro, C. Amatore, Eds., Lausanne, Marcel Dekker/Fontis Media, 2004, Chapter 10, pp. 311-336
- 2) G. Decher, J. B. Schlenhoff, Eds.: "Multilayer Thin Films," Weinheim, Wiley-VCH, 2003
- 3) T. E. Mallouk, H. Kim, P. J. Ollivier, S. W. Keller: "Comprehensive Supramolecular Chemistry," Solid-state Supramolecular Chemistry, Vol. 7, 1996, p. 1, p. 189
- 4) T. E. Mallouk: *Acc. Chem. Res.*, **31**, 209 (1998)
- 5) Y. Liang, R. H. Schmehl: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1007 (1995)
- 6) M. Maskus, H. D. Abruna: *Langmuir*, **12**, 4455 (1996)
- 7) M. Abe, T. Michi, A. Sato, T. Kondo, W. Zhou, S. Ye, K. Uosaki, Y. Sasaki: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2912 (2003)
- 8) A. M. Massari, R. W. Gurney, C. P. Schwartz, S. T. Nguyen, J. T. Hupp: *Langmuir*, **20**, 4422 (2004)
- 9) C. Lin, C. R. Kagan: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 336 (2003)
- 10) E. Galoppini, W. Guo, W. Zhang, P. G. Hoertz, P. Qu, G. J. Meyer: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7801 (2002)
- 11) B. Long, K. Nikitin, and D. Fitzmaurice: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5152 (2003)
- 12) D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 532 (2002)
- 13) J. Hu, D. L. Mattern: *J. Org. Chem.*, **65**, 2277 (2000)
- 14) M. Haga, T. Takasugi, A. Tomie, M. Ishizuya, T. Yamada, M. D. Hossain, M. Inoue: *Dalton Trans.*, 2069 (2003)
- 15) M. Haga, H. Hong, Y. Shiozawa, Y. Kawata, H. Monjushiro, T. Fukuo, R. Arakawa: *Inorg. Chem.*, **39**, 4566 (2000)
- 16) M. Haga, M. M. Ali, R. Arakawa: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 76 (1996)
- 17) たとえば H. D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer, R. W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1 (1981)
- 18) F. B. Abdelrazzaq, R. C. Kwong, M. E. Thompson: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4796 (2002)
- 19) M. Biancardo, P. F. H. Schwab, R. Argazzi, C. A. Bignozzi: *Inorg. Chem.*, **42**, 3966 (2003)
- 20) A. Hatzor, P. S. Weiss: *Science*, **291**, 1019 (2001)