

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007-2008

課題番号：19550055

研究課題名 (和文) 固体表面自己集積化錯体の「界面溶液化学」

研究課題名 (英文) Solution Chemistry of the Interfacial Self-Assembled Complexes on the Solid Surface

研究代表者

佐々木陽一 (SASAKI YOICHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・触媒化学研究センター研究推進支援教授

研究者番号 30004500

研究成果の概要：金基板上に自己集積化した多核錯体の配位子置換反応を速度論的に追跡し、速度に与える電解質溶液内化学種の影響を明らかにした。この知見に基づき、同種、異種多核錯体の多層膜を構築した。また、光照射によりパターンニングされた混合膜の構築に成功し、それらの機能性を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属錯体を金電極上に Au-S 結合を用いて自己集積化する方法が確立され、得られた固体表面の基礎的な構造、固体表面の機能のデータが集積されつつある状況であった。

(2) 固体表面に固定化された錯体と、結晶固体や溶液内錯体の諸性質、ことに反応性の類似性、相違性などに目を向けた研究は少なく、固体上の錯体が錯体化学的な視点から見た時、どのような特徴を示しているのかについての研究はまだ少なかった。

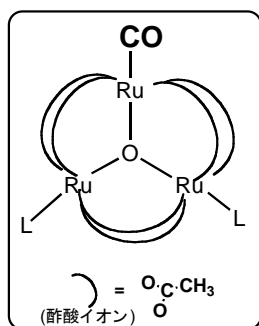
2. 研究の目的

報告者は、一つのユニット内に複数の金属イオンを持つ多核金属錯体に注目してきた。単核錯体にはない新たな機能が期待出来るからである。そのような錯体の固体基盤上への導入にも成功し、構造、機能の研究も進めていた。一方、これら多核錯体の溶液内反応を速度論的に詳しく研究し、反応の特質も理解出来ていた。これに対して、固体表面の錯体の反応性を速度論的な視点から研究する手法は確立されていなかった。報告者は、この

定量的な理解が、固体表面上の化学種の機能性の特徴を生かすための重要なポイントであると考え、固体表面化学種の反応性を速度論的な立場から明らかにし、溶液内化学種の反応性と比較検討することを目的とし、これにより固体化学種の機能の特徴を明らかにすることを目指した。

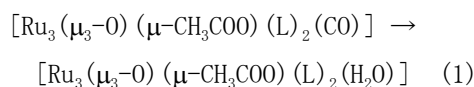
3. 研究の方法

(1) 具体的な錯体としては、報告者が溶液内での反応の速度論的な研究を行ってきた、反応の特徴が良くわかっている、ルテニウム三核



錯体（左図）を取り上げた。この錯体に配位しているCOは、錯体全体を1電子酸化することによりRuとの結合が切れ、かわりに溶媒の水が配

位する（次の反応式）。



この反応と付随した様々の反応を金電極表面に固定化した錯体について行うこととした。反応は電極固体を電解質溶液に浸すことにより、固液界面で起こる。研究では、電解質溶液内化学種の影響も含め、いわゆる溶液内反応の手法に準じたアプローチで反応の特徴の解明をはかることとした。

(2) 上の研究成果に基づいて、固体表面錯体と様々の配位子との置換反応を行い、固体表面で新たな化学種の創出をねらうこととした。

(3) ルテニウム三核錯体の反応の中で、この反応だけは、いろいろの制約のため、溶液中では十分な速度論的な研究が行われていなかったため、この研究を進め、固体表面の反応との比較検討を行うことも計画した。

4. 研究成果

(1) 金基板上での反応(1)に対する溶液内化学種の影響（発表論文①）。金基板上での反応(1)については、すでに一次反応速度式にしたがった挙動を示すことを報告している。基板と接する電解質溶液内の陰イオン化学種の、速度式や反応速度定数に及ぼす影響を調べた。COの解離速度は、陰イオンの種類に依存し、ClO₄⁻の時に比べ、NO₃⁻やSO₄²⁻の方が1桁以上速く、かつClO₄⁻の濃度が低いほど大きい。イオン対形成が、まわりの溶媒和を弱め、溶媒の水の攻撃を不利にしていることを示している。これら陰イオンの影響は溶液中の場合に比べ、格段に大きく表面化学種の反応の速度を決める因子として溶液内よりもずっと重要であることが始めて示された。固体基板上の化学種が溶液中に比べ、格段に疎水的な環境にあることがこれらの相違を生ずる要因であることが考えられた。

(2) 反応(1)を利用した金基板上でのRu三核錯体の自動的連結（発表論文⑦）。金基板上でのRu三核錯体の段階的な積層化についてはすでに報告済みである。この方法では、段階的な過程を踏むため、時間を要する（数日間）という問題点があった。この段階的な積層の重要なステップは反応(1)に対応する過程であるが、本研究での速度論的研究で示唆された一段階で積層多層膜を構築出来る可能性に基付き、カルボニル錯体を積層膜に取り込む過程と、CO脱離過程を連続的に行うことにより、数分で多層膜を構築することに成功した。ただし、積層数は不均一となったが、これは一旦積層が始まると次の積層が一層有利となることを示している。一旦積層が起るとその部分が単層膜の上に出て次の攻撃を受け易くなるものと解釈された。不均一積層膜の方が固体上での錯体の占める表面積が大きくなり、機能発揮のための密度が上がると

いう重要なポイントも明らかに出来た。膜の積層の程度の不均一性についてはSTM表面観測により表面構造を明らかにした。

(3) Ru三核錯体とRu複核錯体の異種錯体積層膜の構築 (発表論文⑧)。異種化学種の積層により、多機能性の膜を固体表面上に構築することが出来る。本研究では、Ru三核錯体自己集積化膜上に、オキソ架橋Ru複核錯体を連結することに成功した。Ru複核錯体の酸化還元電位はpHに依存することから、pHにより両化学種の酸化還元電位の順番が逆転するユニークな性質を持つ二層膜が構築されたことが示された。この他、Ru三核錯体と八面体型のRe 6核錯体を連結した錯体を金電極上に導入することにも成功している。

(4) 反応(1)を利用したRu錯体上へのNOの導入とそれを利用した表面化学種のパターンニング (発表論文⑨および⑫)。反応(1)はもとの還元型三核錯体を一電子酸化することによって進行する。この反応の際、溶液中にNOを共存させるとH₂Oの代わりにNOが導入された錯体が自己集積化膜上で生成する。これを用いて、赤外分光法等によりNO錯体の分光学的諸性質を明らかにした。NO錯体は、CO錯体とは逆に酸化型が安定で、還元するとNOが解離する。しかし、NO錯体の酸化還元電位はCO錯体より負側にあるので、電位を制御し、還元型-CO錯体、酸化型-NO錯体のいずれもが安定な状態を作り出すことが出来る。このことを利用し、還元型-CO錯体、酸化型-NO錯体の共存した膜を構築することが出来た。次に光反応を利用したパターンニングの研究を行った。Ru三核錯体を元の還元型のまま、この自己集積化膜に光を照射することによってもCOの脱離反応が進行する。COが外れH₂Oが配位したRu錯体はより酸化を受け易いので、COが外れた錯体が酸化される電位に設定してNOを共存させると、光照射部分がCO脱離とともに酸化され

てNO錯体となる。これを利用し、自己集積化膜を部分的に光遮蔽することにより、CO錯体-NO錯体の物理的にパターンニングされた自己集積化膜を構築することに成功した。

(5) 反応(1)の溶液内での速度論的研究。反応(1)の速度論的な研究は、金電極上の自己集積化膜を用いた研究が先行し、溶液内での研究は十分に行われていなかった。そこで、本研究では、反応条件を検討し、溶液内で精度よく反応速度論的な研究が行える条件を見いだして、研究を行った。そして、一次反応速度定数、活性化パラメーター、共存化学種の影響等を明らかにし、固体基板上での同一化学種の反応性と比較した。基本的には大きな違いは見られず、固体基板上でも、錯体の基本的な反応性は大きく変化しないことを明らかにした。ただし、陰イオン種の影響は溶液中では小さく、固体基盤上の化学種の反応の特徴が明瞭になった。

(6) Pt-Ru混合金属一層膜の構築とその触媒作用 (発表論文⑬)。白金(II)とルテニウム(II)を1個ずつ含む複核錯体を合成し、これを金電極表面に固定した。この自己集積化膜を加熱処理することにより、PtとRu原子を1:1で含む金表面を構築することに成功した。Ptはメタノール酸化の触媒として用いられるが、反応で生成するCOによって被毒され、触媒機能が失われることが問題である。これを防ぐのにRuが有力であるとされていることから、この表面はメタノールの酸化触媒として期待される。初期的な実験では、メタノール酸化の触媒として働くことが確認された。

(7) 錯体ユニット連結のためのシアノ錯体の合成とその性質。これまでの研究では、固体基盤上に連結する錯体ユニットの架橋配位子として主に、4,4'-ビピリジンが用いられて来た。他の有力な架橋配位子としてシアニ化物イオンCN⁻があげられる。そこでCN⁻が配位

したRu三核錯体の合成からスタートして研究を進めた。そして、三核錯体の3つの結合サイトに対して、CN⁻を1個、2個、3個持つ一連の錯体の合成に成功した。CN⁻はCOと同様に強い逆供与を持つ配位子として知られているが、得られた錯体の酸化還元電位の測定では、CO錯体よりはずっと逆供与の効果が小さいことがわかった。このCN⁻を用いて他のRu三核錯体と連結した三核錯体の二量体の合成にも成功した。さらに、これらの単量体、二量体錯体を金電極基板上に持ち込むことにも成功した。この他、オキソ架橋Ru複核錯体にCN⁻を配位させることにも成功した。この場合には、オキソ架橋のトランス位へのCN⁻の導入を期待したが、オキソ架橋の強いトランス効果のためか、CN⁻配位子のシス位への転移が観測された。結晶解析等により、構造情報も得られている。

(8) 水の還元による水素発生触媒としての2,2'-ビピリジン (発表論文⑩)。架橋配位子として用いて来た4,4'-ビピリジンを用いた関連研究として水素発生触媒における金属表面の役割を研究した。4,4'-ビピリジンは銀電極を用いたとき、水素還元の有効な触媒として機能することが知られていたが、その機構は分かっていなかった。本研究では、2電子還元型の4,4'-ビピリジンが一方のNで銀に結合しているため、反対側のN近傍に2個のプロトンを引きつけ、これが水素発生につながるというモデルを提唱した。銀より強く結合すれば、2個目のプロトンの引きつけが不十分になり、また銀より弱い結合では、反対側のNがプロトンの結合サイトとなってしまう、共に有効な水素発生触媒として機能しないことが示された。

(9) まとめ。本研究では、固体表面上に導入された化学種の反応性を出来るだけ速度論的な手段を用いて溶液化学的な視点から、研究することを目標とし、金電極上に導入し

たRu三核錯体について速度論的な詳しい解析に成功した。意外なことに電解質溶液中の化学種の影響は、固体表面上の化学種の方により強く現れたが、これは固体表面上の環境が溶液中よりはるかに疎水的であることを反映しているものと思われた。さらに、電極固体表面上では、電位制御により瞬時にすべての化学種をねらいの酸化状態に変換できることが、溶液内での化学種の反応性を見る場合に比べて、大きなメリットとなることも明らかになった。これらの成果は、次の段階の積層膜の構築や、混合配位子膜の構築に生かされ、この関連の研究成果も幾つか得られた。

以上のような成果に加え、固体表面での触媒作用に関連する方向にも研究を展開出来た。上の研究で用いて来た架橋配位子が銀電極表面の銀との相互作用で、水素発生触媒として直接働く時の反応機構に関する重要な示唆が得られたことも特筆される。

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13件)

- ① H. Uehara, Y. Okawa, Y. Sasaki, K. Uosaki, Monolayer Formation of a Pt-Ru Dinuclear Complex on a Gold(111) Surface and Its Conversion to a Pt-Ru Two-dimensional Nanocomposite Having Electrocatalytic Activity, *Chem. Lett.*, **38**, 148-149 (2009), 査読有.
- ② Y. Zhang, Y.-J. Tong, M. Abe, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki, S. Ye, Fabrication of Photochemical Pattern on a Self-assembled Monolayer (SAM) of a Ruthenium Cluster under Electrochemical Control, *J. Mater. Chem.*, **19**, 262-267 (2009), 査読有.
- ③ K. Omata, M. Fujioka, K. Kabuto, Y. Sasaki, Use of Sm(III)-{1,2-propanediamine-*N,N,N',N'*-tetra(*a,a*-dideuterioacetate)} Complex for NMR Determination of Absolute Configuration of Each α -Amino Acid in Peptide Hydrolysate Mixtures, *Chem. Commun.*, No. 40, 4903-4905 (2008), 査読有.

- ④ T. Uchida, H. Mogami, A. Yamakata, Y. Sasaki, M. Osawa, Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Proton-Coupled Redox of 4,4'-Bipyridine Monolayer Adsorbed on Metal Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10862-10863 (2008), 査読有.
- ⑤ W. Zhou, Y. Zhang, M. Abe, K. Uosaki, M. Osawa, Y. Sasaki, S. Ye, Surface Coordination of Nitric Oxide to a Self-Assembled Monolayer of a Triruthenium Cluster: An *in situ* Infra-red Spectroscopic Study, *Langmuir*, **24**, 8027-8035 (2008), 査読有.
- ⑥ H. Uehara, T. Inomata, M. Abe, K. Uosaki, Y. Sasaki, Multicomponent Molecular Layers that Exhibit Electrochemical Potential Flip on Au(111) by Use of Proton-coupled Electron Transfer Reactions, *Chem. Lett.*, **37**, 684-685 (2008), 査読有.
- ⑦ T. Michi, M. Abe, S. Takakusagi, M. Kato, K. Uosaki, Y. Sasaki, Spontaneous Rapid Growth of Triruthenium Cluster Multilayers on Gold Surface. Cyclic Voltammetric *in situ* Monitoring and AFM Characterization, *Chem. Lett.*, **37**, 576-577 (2008), 査読有.
- ⑧ H. Kon, K. Tsuge, T. Imamura, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, M. Kato, Excitation Energy Flow Control in {Ru(2,2'-bioyridinebpy)₂}-{pyridylporphyrin}₂ System, *Dalton Trans.*, No. 12, 1541-1543 (2008), 査読有.
- ⑨ H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, Synthesis, Structure, and Emissive Properties of Copper(I) Complexes [Cu^I₂(μ-X)₂(μ-1,8-naphthyridine)(PPh₃)₂] (X = Cl, Br) with a Butterfly-Shaped Dinuclear Core Having a Short Cu-Cu Distance, *Inorg. Chem.*, **46**, 10032-10034 (2007), 査読有.
- ⑩ C. Bando, A. Furukawa, K. Tsuge, K. Takaishi, Y. Sasaki, T. Imamura, Structure and Properties of Carbonyl-Coordinated Ruthenium(II) and Osmium(II) Porphyrin Dimers Bridged by Aza Ligands, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1955-1964 (2007), 査読有.
- ⑪ K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. S. Yarovoi, N. G. Naumov, V. E. Fedorov, S.-J. Kim, N. Kitamura, Y. Kuwahara, K. Yamada, S. Ishizaka, Y. Sasaki, A Family of Octahedral Rehnium Cluster Complexes [Re₆Q₈(H₂O)_n(OH)_{6-n}]ⁿ⁻⁴ (Q = S, Se; n = 0 - 6): Structural and pH-Dependent Spectroscopic Studies, *Inorg. Chem.*, **46**, 7414-7422 (2007), 査読有.
- ⑫ K. Funatsu, N. Yasuda, A. Ichimura, R. Santo, Y. Sasaki, T. Imamura, Synthesis and Properties of 5-(3-Pyridyl)-porphyrinatoruthenium(II) Tetramers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1556-1562 (2007), 査読有.
- ⑬ T. Michi, M. Abe, J. Matsuno, K. Uosaki, Y. Sasaki, Effects of Electrolytes on the Redox Potential and the Rate of CO Dissociation Reaction of Trinuclear Ruthenium Monocarbonyl Complexes Self-assembled on an Au(111) Electrode Surface, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1368-1376 (2007), 査読有.
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 内田太郎・山方啓・佐々木陽一・大澤雅俊、電極に吸着した 4,4'-ビピリジンの酸化還元サイクルが触媒する水素発生反応、日本化学会第 89 春季年会、船橋、2009 年 3 月 27 - 30 日。
- ② 大川侑久・上原 広充・加藤 昌子・佐々木陽一・魚崎 浩平、白金ルテニウム複核錯体を用いた合金微粒子層の作製と電極触媒能の評価、日本化学会第 89 春季年会、船橋、2009 年 3 月 27 - 30 日。
- ③ 内田太郎・山方啓・佐々木陽一・大澤雅俊、ビピリジン分子による電解水素発生促進—有機分子による反応活性サイトの創成—、第 103 回触媒化学討論会、さいたま、2009 年 3 月 30 - 31 日。
- ④ H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Osawa, M. Abe, Oxo-Centred Triruthenium Complexes with Cyanide Ions as Monodentate and Bridging Ligands, 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Sapporo, October 21 - 23, 2008.
- ⑤ T. Uchida, A. Yamakata, Y. Sasaki, M. Osawa, Enhanced Hydrogen Evolution Reaction on an Ag Electrode Catalyzed by Proton-coupled Redox of 4,4'-Bipyridine Adsorbed on the Surface, 214th Electrochemical Society, Honolulu, USA, October 12 - 17, 2008.
- ⑥ 上原広充、大川侑久、野口秀典、阿部正明、佐々木陽一、魚崎浩平、Au(111)表面上におけるルテニウム多核錯体単分子層の電気化学 STM 観察、第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 20 - 22 日。
- ⑦ Y. Sasaki, Comparison of the Reactivities of Giant Octahedrons of Hexarhenium Clusters and Simple Octahedral Complexes, Geoff Sykes Reunion/Symposium, Newcastle, United Kingdom, April 11, 2008.

- ⑧ M. Abe, M. Kondo, T. Okawara, K. Kondo, H. Uehara, K. Tsuge, M. Kato, K. Uosaki, Y. Sasaki, Y. Hisaeda, Interfacial Control of Chemical Function in Surface-Integrated Coordination Space Based on Redox-Active Coordination Compounds, Third International Symposium on the Chemistry of Coordination Space, Awaji, December 9 - 12, 2007.
- ⑨ 上原広充・阿部正明・佐々木陽一・魚崎浩平、ルテニウム多核錯体の自己集積化単分子膜の作成と走査型トンネル顕微鏡によるその場観察、第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25-27日。
- ⑩ Hua-Xin Zhang・柘植清志・佐々木陽一・大澤雅俊・阿部正明、Cyano-coordinated Diruthenium Complexes with Oxo-di(acetato)-bridge: Preparation, Steric and Electronic Structures、第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25-27日。
- ⑪ 上原広充・丹内秀典・柘植清志・佐々木陽一・加藤昌子・魚崎浩平、複核金属錯体の吸着構造と触媒機能およびそれらを用いた新規微粒子触媒の作成法の開発、第100回触媒化学討論会、札幌、2007年9月19日-20日。
- ⑫ H. Uehara, M. Abe, Y. Sasaki, K. Uosaki, Fabrication and Direct Observation of Multinuclear Ruthenium Complex Monolayers on Gold(111) Electrode Surface, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, July 29 - August 3, 2007.
- ⑬ M. Abe, K. Kondo, K. Tsuge, M. Kato, H. Uehara, K. Uosaki, Y. Sasaki, Y. Hisaeda, Z.-N. Chen, Direct Observation of Valence-Controlled Dimers of Ruthenium Complexes Assembled on a Gold Surface, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, July 29 - August 3, 2007.
- ⑭ H. Uehara, M. Abe, Y. Sasaki, K. Uosaki, In-Situ STM Investigation of Redox Active Binuclear Ruthenium(III) Compounds at Solution/Electrode Interface International Conference on Electrified Interfaces 2007, Saboro, June 24-29, 2007.
- ⑮ H.-X. Zhang, M. Abe, K. Tsuge, M. Osawa, Y. Sasaki, Preparation, Structures, and Properties of some New Oxo-bridged Dinuclear Ruthenium complexes Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis, Sapporo, June 22-23, 2007.
- ⑯ Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, K. Uosaki, Y. Sasaki, In-situ infrared Study of Self-Assembled Monolayers of Triruthenium Clusters on Gold Electrodes: Reactivity and Pattern Formation Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis, Sapporo, June 22-23, 2007.

[図書] (計1件)

- ① 佐々木陽一、石谷治編著、「金属錯体の光化学」、佐々木陽一 (分担執筆、2章:配位子場理論の概略(pp 14-33)、8章:集積型金属錯体の発光(pp 204-229))。三共出版、2008.10月。

[その他]
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 陽一 (SASAKI YOICHI)
北海道大学・触媒化学研究センター・触媒化学研究センター研究推進支援教授
研究者番号: 30004500

(2) 研究分担者

大澤 雅俊 (OOSAWA MASATOSHI)
北海道大学・触媒化学研究センター・教授
研究者番号: 00108466
叶 深 (YE SHEN)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号: 40250419

(3) 連携研究者

なし