

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108005

研究課題名(和文)階層構造を持つナノ分子積層界面の作製と精密制御

研究課題名(英文)Precise Design and Control of Hierarchical Nanointerface Consisting of Molecular Building Blocks

研究代表者

吉本 惣一郎(Yoshimoto, Soichiro)

熊本大学・大学院先端機構・准教授

研究者番号：30323067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,500,000円、(間接経費) 9,150,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単結晶基板表面上で金属配位結合やドナー・アクセプター相互作用を利用し、超構造体界面の構築を目指した階層的なナノ構造形成や集積に取り組んだ。走査型トンネル顕微鏡を用いたナノレベル解析から、レドックス活性な分子膜作製、サイズと分散性が制御された白金やパラジウムクラスター形成、金属ポルフィリン単分子膜上へのフラーレン超分子形成など、ボトムアップ的観点から界面配位プログラミングに関する成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The research project was focused on design and creation of characteristic two- and three-dimensional nanoarchitectures based on the "bottom-up assembly" at solid surfaces and on characterization of those adlayers using in situ scanning tunneling microscopy. We succeeded in forming a redox-active adlayer consisting of bisterpyridine derivative and cobalt ions, controlling the sizes and distributions of Pt and Pd nanoclusters on a highly ordered adlayer of polycyclic aromatic hydrocarbons, and constructing supramolecular assembly of fullerenes onto platinum(II) octaethylporphyrin adlayer. The interfacial coordination programming was demonstrated at solid/liquid interface.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：自己組織化 ナノ界面 走査型プローブ顕微鏡 単分子膜 金属配位結合 ナノクラスター 超分子

1. 研究開始当初の背景

近年、ボトムアップの思想に基づいた機能を持ったナノ構造体や作製が盛んに試みられている。ナノスケール・分子レベルで分子の相互作用の制御が可能となり、走査型プローブ顕微鏡や分光学的手法を用いた表面構造解析も積極的に進められている。走査型プローブ顕微鏡、とりわけ走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた研究は、主に超高真空中で真空蒸着あるいは分子ビームエピタキシーといった手法によるナノ構造体や分子膜形成、またその形成メカニズムの解明について研究が進められている。最近の真空中での STM 観測は、特有の官能基を持つ化合物の非共有結合の分子間相互作用 (例えば水素結合や双極子モーメント, ドナー・アクセプター相互作用, 金属配位結合など) を利用したナノ構造体の形成の研究が多く報告されるに至っている。この種の研究は理想的な真空中で行われることが多い (Barth *et al.*, *Nature* **2005**, 437, 671) が、元々の概念は化学であり最近はより現実的な系である固液界面研究の展開が著しい。特に分子アセンブリー制御・2次元組織化膜でのホスト・ゲストケミストリーの観点から、フェニルオクタンなどの溶媒中において水素結合や金属配位結合を利用した超分子膜の形成に関する研究例も多く、これらの研究は分子間の水素結合や双極子モーメントなどの弱い相互作用を利用した、いわゆる超分子化学の2次元表面への展開である (De Feyter & De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 139; Yoshimoto & Itaya, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 313.)。

これらの研究の多くは主に分子合成を専門としている研究者からの発信であり、物理的な測定手法に化学的に重要でかつ魅力的な化合物を持ち込んだ研究がここ数年のトピックスである。このように分子合成を専門とする研究者と測定を専門とする研究者が共同で研究を進めることによって新しい分野の融合や進展が図られている。特に配位化学や錯体化学の分野で広く展開されている metal-organic frameworks (MOFs) あるいは porous coordination polymers (PCPs) の概念を表面科学分野に取り入れ、電気化学環境下で分子間距離や空孔サイズがナノレベルで制御された界面構築が可能となれば、電子移動反応やナノ空間を利用した界面の高機能化に繋がる。真空中での STM 研究は、分子膜を作製するときの温度制御がインパクトのあるナノ構造体の形成を見出す上で重要な制御因子となる。しかし、温度を下げることによって分子運動を低下させナノ構造体を保つ系が多く、室温では構造が乱れてしまう系が多い。さらに未だに単分子膜レベルの研究が大半であり、新しい材料に結びつくような機能発現を示す方向にはまだ至っていない。一方、溶液中での STM 研究は導電性を持たない非水溶媒中において STM 研究が多

く報告されるに至っている (De Feyter & De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4290.)。しかしこれらの系は、溶液と表面との吸着平衡によって構造が決定されるため、多くの過渡構造が出現する場合がある。また、吸着分子の反応性 (酸化還元反応) の制御は行われておらず、電気化学界面で溶液化学種や界面での平衡反応を精密に制御しながら新しいナノ構造の形成や界面における直接分子合成などへ適用することによって、真空中や非水溶媒系では成し得ない利点が期待される。

2. 研究の目的

本研究課題では、電気化学界面で単分子膜を核として金属配位結合を利用した分子膜作製およびそのナノ構造と電気化学特性評価による相関解明、さらには異種分子積層界面の作製手法の確立を目指し、表面に特有なナノレベルで制御された構造体作製や機能の発現に繋げる。ポルフィリンや芳香族炭化水素などの金属錯体分子をビルディングブロックとして、分子骨格や配位金属イオンの特性を利用した混合パターンニングや界面選択的な配位結合を利用して、ナノレベルで可視化しながら分子積層膜の作製に取り組む (Fig. 1)。この界面での構築法をさらに応用し、エネルギー・化学変換などの機能に繋がる超構造体作製へ展開する。また研究期間の後半はこれらの研究から得られた知見を班員同士の共同研究へ展開し、より化学素子へ展開が期待される複雑な化合物の固定化・物性評価に繋げる。

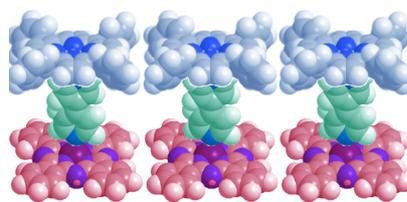


Fig. 1. Schematic illustration of molecular architecture based on the metal-organic coordination.

3. 研究の方法

原子レベルで平滑な面を持つ単結晶電極を利用して、ターピリジン誘導体をはじめポルフィリンや平面 π 共役系などの分子を溶液中から電極の表面に直接吸着することによって、2次元組織化単分子膜の作製を行う。2次元組織化された単分子膜の構造は、走査型トンネル顕微鏡観察によって行う。このように、金属配位結合やドナー・アクセプター相互作用を利用したナノ構造体制御を積極的に利用することによって、3層目あるいはそれ以降の分子層形成を可能にする土台形成を進め、プローブ顕微鏡を中心に電気化学や X 線光電子分光 (XPS) などの計測手法を併用しながら、多角的な解析・検討を行う。

4. 研究成果

(1) レドックス活性な分子膜の作製とナノ構造および電気化学的評価

金属配位結合を有する構造体の構築でしばしば用いられるターピリジン誘導体 4',4''''-(1,4-Phenylene)bis(2,2':6',2''-terpyridine (PTPy) 配位子の2次元組織化構造, およびその金属イオンとの相互作用をナノスケールで可視化することに成功した。配位子単独での吸着では, これまでモデル提案されてきた構造とは異なりピリジン環が反転しており, 分子間の N···H 水素結合が強く効いていることが分子レベル解像により示された (Fig. 2)。またコバルトイオンや鉄イオンとの共吸着ではターピリジン部位同士の配位が期待されたが, 長軸側に配位的吸着をすることが明らかとなった。一方, 配位子の分子膜を作製したのちに 1 mM Co(ClO₄)₂ エタノール溶液に浸漬する2段階浸漬による方法では, 配位子と Co²⁺ を共存させて吸着した場合とは異なり, 0.34 V vs. 可逆水素電極 (RHE) 付近に Co(III)/Co(II) に由来する明瞭な一對のレドックスピークを示した。得られた分子膜のレドックス応答は, 掃引速度 50 V s⁻¹ の速い掃引に対しても明瞭で速い電子移動反応を示し, 繰り返し掃引に対しても安定な応答を示した。電気化学 STM を用いて電位による表面構造の変化をその場観察したところターピリジン基同士による配位結合が形成されているような像は得られなかったが, レドックス応答に伴い膜の構造が変化する様子が観察された (Fig. 3)。鉄イオンとの組み合わせも調査したが, コバルトイオンと同様の条件で作製した修飾電極では, 鉄イオンに由来するレドックスピークはほとんど観測されず, 100 mM Fe(ClO₄)₂ エタノール溶液を用いて同様の操作を行い CV 測定を行ったところ, 鉄イオンに由来すると考えられるレドックスピークが 0.32 V に明瞭に観測され

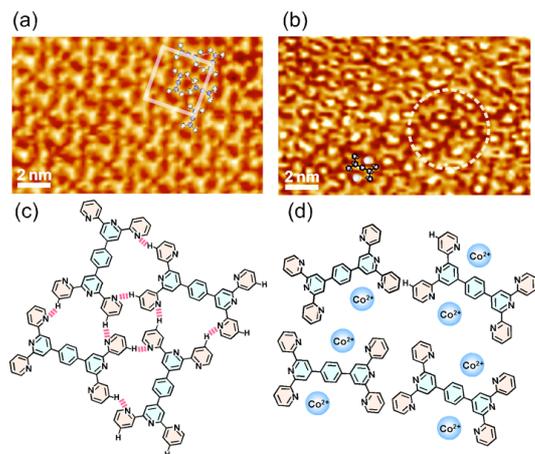


Fig. 2. Typical STM images of (a) PTPy adlayer and (b) PTPy and Co²⁺ co-adsorbed adlayer on Au(111) obtained in 0.1 M HClO₄. Structural models of (c) the single-component PTPy and (d) PTPy and Co²⁺ are also presented.

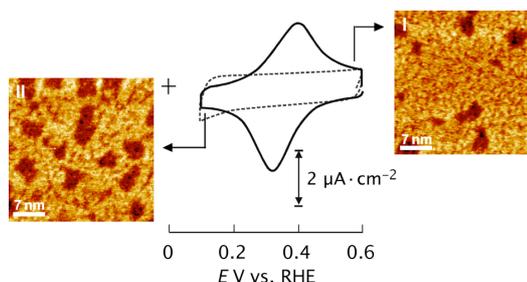


Fig. 3. Cyclic voltammograms of single-component PTPy-modified Au(111) electrodes in 0.1 M HClO₄ before (dotted line) and after immersion in an ethanolic solution of Co(ClO₄)₂ (solid line). The scan rate was 20 mV s⁻¹. STM images of oxidized (right) and reduced (left) forms were also shown.

た。このことは, コバルトイオンと鉄イオンでは表面に吸着している PTPy 分子膜との配位能に違いがあることを示している。作製された Co²⁺ / PTPy あるいは Fe²⁺ / PTPy 分子膜は電位掃引に対して安定であり, ピークセパレーションおよび吸着量はそれぞれ 70 mV と 10 mV, 7.8×10^{-11} mol/cm² と 4.6×10^{-11} mol/cm² となった。

このように, 金属配位結合を有する分子膜を電極表面上で直接合成する方法により, 安定で速い電子移動応答を示すレドックス分子膜の作製に成功した。電極表面における金属イオンの配位能の違い, 金属イオンの錯形成に及ぼす配位子の構造依存性が電気化学測定とナノスケールの表面構造解析により明らかにした。

(2) ナノグラフェン表面でのクラスターのサイズや分散性の制御

貴金属クラスターの精密制御は, 触媒やプラズモン共鳴など活性化や増強にとって重要である。サイズや分散性が制御されたクラスター形成を界面で直接作製するために, コロネン, オバレン, サーコピフェニルなどの多環系芳香族炭化水素 (ナノグラフェン) 単分子膜を利用した方法を検討した。はじめにコロネン単分子膜上で白金プロモ錯体および金プロモ錯体について, 浸漬法によるクラスター形成を検討した。コロネン分子を用いた場合, 高配向単分子膜の形成と共に π 共役系分子の Au(111) 表面への電子供与によって再配列構造が誘起されるため, 単分子膜の下には“ネガティブに帯電した空間”が形成される。この電子リッチな空間が形成されることによって, 白金プロモ錯体は電子をコロネン修飾電極から電子を受け取り, 白金に還元される。このようなメカニズムにより, 金プロモ錯体も白金プロモ錯体も還元析出するモデルを提案した。特に金プロモ錯体の場合は, 電析によってコロネン分子間に臭化物イオンが周りを囲みこんだ特徴的な共吸着構造が形成された。さらにオバレン, サーコピフェニルで単分子膜を形成し, 芳香環の数を系統的に増加して電析状態を調査した。その結果, コロネン, オバレン, サーコピフ

フェニル単分子膜上で生成した白金クラスターの平均サイズは得られた分子のサイズに依存して形成されるクラスターサイズが小さくなった。特にサーコビフェニルを用いた場合より小さなクラスターと特徴的な分散性が見出された。これら一連の結果は、多環系芳香族炭化水素の吸着構造および Au(111) への π 電子の供与性に起因していると考えられ、その結果 Au(111) 表面で形成される再配列構造の程度が制御され、それに依存した還元析出を示した。言い換えれば、ナノグラフェンの分子構造が白金をはじめとする金やパラジウムの電析量を制御しており、界面プログラミングの例といえる。その後、各プロモ錯体を任意に混合することで電析されるクラスターサイズが制御されることを見出し (Fig. 4), 更なる精密制御に向けて現在も検討中である。この他にも、オバレン単分子膜の電気化学的構造変化を利用したチオール分子の孤立化制御法を見出した。4-メルカプトピリジンははじめそのジスルフィド体である 4,4'-ジチオジピリジン, 3-メルカプトプロピオン酸でも一分子が孤立化した構造を形成した。ピリジンやカルボン酸の末端官能基を有するチオール分子を「配位子を持つピラー分子」として利用できることを示すものである。この成果は、一般性を示すために 2-メルカプトピラジンなど他のチオール分子による孤立化へも展開中であり、引き続き検討を進めている。

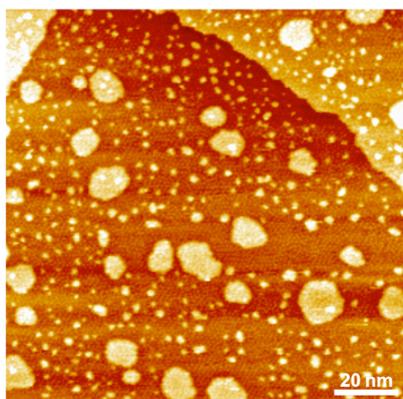


Fig. 4. STM image of Pd-deposited circobiphenyl adlayer on Au(111) obtained in 0.05 M HClO₄.

(3) 異種分子積層膜への展開

レイヤーバイレイヤーによる 3 次元方向への展開も模索、検討した。これまで表面科学的な研究ではほとんど取り扱われたことがない白金オクタエチルポルフィリン (PtOEP) に着目し、その単分子膜の構造の理解とフラーレン類との超分子形成に関する調査を進めた。PtOEP 単分子膜は Au(111) 上に非常に高配向な単分子膜を形成し、再配列構造を再配列させるほどの強い π 電子供与性を示した。C₆₀ との超分子形成は 1 : 1 の高配向超分子膜形成を示し、亜鉛などの金属イオンが配位したオクタエチルポルフィリン

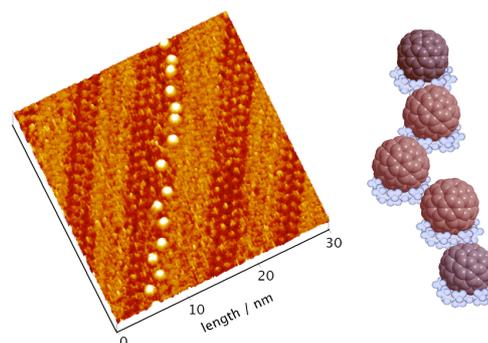


Fig. 5. Typical STM image of a supramolecularly assembled C₈₄ molecules on PtOEP adlayer on Au(111) in 0.05 M HClO₄.

などと比較しより強いドナー・アクセプター相互作用を示した。さらに C₈₄ との超分子形成も可能であることが見出され、吸着初期では下地の再配列構造の縁に沿って配列する様子がナノスケール可視化された (Fig. 5)。さらに 2-メルカプトピラジン自己組織化膜上への金属フタロシアニンの配位についても検討を進めた。コバルトフタロシアニンについてピラジンへの配位を示す像が得られており、ボトムアップ的な 3 次元方向への展開が進んでいる。

(4) 共同研究の成果等

班内外問わず領域内班員の試料分子の提供により、種々の錯体分子の吸着、界面制御について分子の 2 次元組織化およびそのナノスケール解像に取り組んだ。特に A01 班阿部、A03 班竹内との連携では、それぞれルテニウム多核錯体オリゴマー、セリウムが配位したダブルデッカー分子のナノレベル解像に成功した。現在も引き続き、組織化の条件、分子回転の制御に関する研究を継続している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

① 上田 博幸, 西山 勝彦, 吉本 惣一郎, Multiple redox state control of fullerene at room temperature through interfacial electrochemistry of ionic liquids, 査読有, *Electrochemistry Communications*, 43 巻, 2014, pp. 102-104.

DOI: 10.1016/j.elecom.2014.03.027

② 吉本 惣一郎, 緒方 裕斗, 西山 勝彦, Spontaneous electrodeposition of gold and platinum complexes through a coronene adlayer on Au(111), 査読有, *Dalton Trans.*, 42 巻, 2013, pp. 15902-15905.

DOI: 10.1039/c3dt51443a

③ 吉本 惣一郎, 板谷 謹悟, Adsorption and Assembly of Ions and Organic Molecules at Electrochemical Interfaces: Nanoscale Aspects, 査読有, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 6

卷, 2013, pp. 213-235.
DOI:10.1146/annurev-anchem-062012-092559

④ 吉本 惣一郎, Stability and structural phase transitions of cobalt porphyrin adlayers on Au(100) surfaces, 査読有, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 卷, 2013, pp. 12504-12509.
DOI: 10.1039/c3cp50797a

⑤ 吉本 惣一郎, 西山 勝彦, EC-STM Study of Two-Dimensional Complex Adlayer Directly Formed on Au(111), 査読有, *ECS Transactions*, 50 卷, 2013, pp. 35-40.
DOI:10.1149/05052.0035ecst

⑥ 吉本 惣一郎, 西山 勝彦, "One-pot Formation of a Metallosupramolecularly Assembled and Redox-active Adlayer at the Solid-Liquid Interface", 査読有, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 23 卷, 2013, pp. 233-238.
DOI: 10.1007/s10904-012-9743-3

⑦ 西山 勝彦, 小野雄大, 谷口 功, 吉本 惣一郎, EC-STM Investigation of Electrochemically Active 2D Adlayer Consisting of Metal Ions and a Bisterpyridine Derivative, 査読有, *Chemistry Letters*, 41 卷, 2012, pp. 1311-1313.
DOI: 10.1246/cl.2012.1311

⑧ 吉本 惣一郎, Effects of protonation of pyridine moieties on the 2D assembly of porphyrin layers on Au(111) at electrochemical interfaces, 査読有, *Chem. Commun.*, 48 卷, 2012, pp. 4612-4614.
DOI: 10.1039/c2cc31044a

⑨ 吉本 惣一郎, 田口 諒, 辻 竜一, 上田 博幸, 西山 勝彦, Dependence on the crystallographic orientation of Au for the potential window of the electrical double-layer region in imidazolium-based ionic liquids, *Electrochemistry Communications*, 査読有, 20 卷, 2012, pp. 26-28.
DOI: 10.1016/j.elecom.2012.03.049

⑩ 吉本 惣一郎, 増田 聡, 福田 貴光, 小林 長夫, Molecular Assembly of Fullerene-Conjugated Phthalocyanine Derivative on Au(111) at single molecular level, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 査読有, 108 卷, 2012, pp. 178-181.
DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.11.006

⑪ 吉本 惣一郎, 金 潤根, 佐藤 一宏, 犬飼潤治, 板谷 謹悟, Potential-induced phase transition of low-index Au single crystal surfaces in propylene carbonate solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 14 卷, 2012, pp. 2286-2291.
DOI:10.1039/c2cp23171a

⑫ 吉本 惣一郎, 小野 雄大, 西山 勝彦, 谷口 功, Direct Formation of a 2D Redox active Adlayer Based on a Bisterpyridine

derivative and Co²⁺ on Au(111) electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 12 卷, 2010, pp. 14441-14444.
DOI: 10.1039/c0cp00981d
熊本大学学術リポジトリ:
<http://hdl.handle.net/2298/22761>

⑬ 吉本 惣一郎, 小林 長夫, Supramolecular Nanostructures of Phthalocyanines and Porphyrins at Surfaces Based on the "Bottom-up Assembly, *Struct. Bond.*, 査読有, 135 卷, 2010, pp. 137-167.
DOI: 10.1007/978-3-642-04752-7 5

[学会発表] (計 5 5 件)

【招待・依頼講演】

- ① S. Yoshimoto, Nano-scale Surface Science on 2D Molecular Assembly of Metal Complexes International Symposium on Coordination Programming 2014, 2014 年 1 月 22 日, 東大伊藤国際学術研究センター, 本郷 (東京)
- ② S. Yoshimoto, Nanoscale Characterization of 2D Molecular Adlayer at Electrochemical Interface, NZ-Japan Symposium on Supramolecular Nanomaterials, 2013 年 12 月 17 日, クイーンズタウン (ニュージーランド)
- ③ S. Yoshimoto, Formation and Nanoscale Characterization of 2D Molecular Assembly at Solid-Liquid Interface, Japan-China Joint Coordination Chemistry Symposium for Young Scientists on Advanced Coordination Materials, 2013 年 6 月 14 日, 分子研 (岡崎)
- ④ 吉本 惣一郎, 芳香族炭化水素 2 次元表面を利用した金属ナノクラスター形成, ナノ学会第 11 回大会, 2013 年 6 月 6 日, 東京工大, 大岡山 (東京)
- ⑤ 吉本 惣一郎, 2 次元表面を利用した電気化学的活性の制御, 第 6 1 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工大 (名古屋)
- ⑥ 吉本 惣一郎, 基板表面における金属錯体の分子集合とそのナノレベル評価, 錯体化学会「夏の学校」, 2012 年 8 月 5 日, 神戸セミナーハウス (神戸)
- ⑦ S. Yoshimoto, EC-STM Investigation on 2D Molecular Assembly of Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-7, Jul 1-6, 2012, Jeju (Korea)
- ⑧ S. Yoshimoto, 2D Molecular Assembly and Characterization of Metal Complex Adlayers at Electrochemical Interface, Canada-Japan Symposium for Supramolecular Nanomaterials Chemistry, May 13-16, 2012, Whistler (Canada)
- ⑨ 吉本 惣一郎, 電極表面における金属錯体の 2 次元組織化, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012 年 3 月 28 日, 慶應義塾大 (横浜)
- ⑩ 吉本 惣一郎, 階層構造形成のための 2

次元超構造プラットフォームの作製, 日本化学会第92春季年会、2012年3月27日, 慶應義塾大(横浜)

⑪ 吉本 惣一郎, ナノレベルでの構造創製と評価, 第2回 PHOENICS 国際シンポジウム, 2012年3月5日, 熊本大(熊本)

⑫ S. Yoshimoto, Nanoscale Characterization of Two-Dimensional Organic Adlayer at Electrochemical Interface, 14th Asian Chemical Congress, Sep 6, 2011, Bangkok (Thailand)

⑬ S. Yoshimoto, Preparation and Characterization of Redox-active Adlayers on Au Electrode Surface, 1st China-Japan Joint Symposium for Young Scientists: Supramolecular Science and Nanomaterials, Jun 17, 2011, Nanjing (China)

⑭ S. Yoshimoto, Direct formation of redox active 2D complexed adlayer consisting of bisterpyridine and cobalt ion on Au(111), Pacificchem 2010, Dec. 15-20, Honolulu, Hawaii (USA)

⑮ 吉本 惣一郎, 2次元組織化膜上でのフラーレンの選択的配置, 2010年日本化学会西日本大会, 2010年11月6日, 熊本大(熊本)

⑯ 吉本 惣一郎, 金単結晶表面における2次元組織化膜の構築とそのナノ構造評価, 高分子九州支部フォーラム, 2010年10月29日, 熊本大(熊本)

⑰ S. Yoshimoto, Structural and Electrochemical Characterization of 2D Adlayer Consisting of Terpyridine Derivative and Cobalt Ion, Japan-Taiwan 4 Universities Joint Symposium, Jan. 20-21, 2010, 長崎大(長崎), Japan.

⑱ 吉本 惣一郎, 単結晶基板上への2次元ナノテンプレートの作製, 第29回表面科学学術講演会, 2009年10月27日, タワーホール船堀(東京)

⑲ 吉本 惣一郎, ナノテンプレートを利用した有機分子の超分子組織化, 第58回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大(熊本)

⑳ 吉本 惣一郎, 電気化学界面での高配向ポルフィリン単分子膜形成とナノレベル評価, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大(熊本)

【その他一般講演: 35件】

〔図書〕(計3件)

① S. Yoshimoto, Nanoscale Surface Science on Two-Dimensional Molecular Assembly, in Metal-Molecular Assembly for Functional Materials, ed. Y. Matsuo, M. Higuchi, Y. Negishi, M. Yoshizawa, T. Uemura, H. Takaya, T. Ueno, M. Takeuchi, S. Yoshimoto, Springer briefs in Molecular Science, pp. 79-90, 2013.

② 吉本 惣一郎, 13章 表面分析 AFM/S TM, 「金属錯体の機器分析(下巻)」, pp. 251-272. 三共出版(2012年3月)

③ 吉本 惣一郎, 表面における金属錯体の分子集合とその展開(9章)「金属と分子集合 - 最新技術と応用-」, pp. 131-142. シーエムシー出版(2010年11月)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kumamoto-u.ac.jp/organizations/sendou>

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 惣一郎 (YOSHIMOTO SOICHIRO)

熊本大学・大学院先端機構・准教授

研究者番号: 30323067