

令和元年6月4日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17889

研究課題名(和文) 金属錯体ワイヤの電子状態と電子輸送能の協奏的調律

研究課題名(英文) Concerted tuning of electronic state and electron transport ability of metal complex wires

研究代表者

前田 啓明 (Maeda, Hiroaki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任助教

研究者番号：10771446

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：互いに混じりあわない二種類の溶媒それぞれに鉄イオンおよび直線型架橋配位子を溶解させ、それらを静かに重ねることで液液二相界面を作り、その界面にて錯形成反応を進行させることで薄膜状物質を合成した。薄膜状物質は金属錯体ワイヤからなることがサイクリックボルタンメトリー、紫外可視吸収スペクトル、原子間力顕微鏡観察により確認された。金属錯体ワイヤの磁気特性をSQUID測定で調査したところ、250 K近傍で部分的なスピנקロスオーバーが観測され、温度により電子状態を変化させることで、物性のスイッチングを行える可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外部からの刺激を与えることにより物性のスイッチングや調節を行うことが可能な金属錯体ワイヤは、物質としては1種類であるが複数の特性を持つ多機能分子材料になりうる。このような物質は分子エレクトロニクス分野においてシステムの小型化などに寄与すると考えられる。また、1つの素子が複数の素子の役割を兼ねることも可能になり、システムの消費電力の低減に寄与できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Ferrous ion and a linear-shape bridging ligand were dissolved in two immiscible solvents respectively. The prepared two solutions were gently layered to form a liquid-liquid interface and progress the coordination reaction at the interface. A filmy material formed at the interface was characterized by cyclic voltammetry, UV-Vis spectroscopy and atomic force microscopy, and suggested that it is composed of metal complex wires. The SQUID measurement of the metal complex wires displayed the partial spin crossover behavior around 250 K, which suggested the possibility of the switching of the physical property triggered by the electronic state change due to the temperature.

研究分野：錯体化学、電気化学

キーワード：金属錯体ワイヤ スピנקロスオーバー 液液二相界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来の半導体による素子とは異なる分子由来の特性を付与した素子の実現を目指し、分子素子の研究が近年精力的に行われてきている。電子素子の基本的な構成要素となるスイッチや整流器、メモリーなどの機能性を示す分子が報告される一方、これらの機能性分子同士および分子・電極間を接続し、電気的なコミュニケーションを実現させる分子ワイヤの合成およびその電子輸送能評価が行われてきた。分子ワイヤの一種である金属錯体ワイヤは、主骨格として有する金属錯体由来の電気・磁気特性などを分子構造体に付与することでワイヤ自体が分子素子としての機能を持つことが可能であること、逐次的に多層化(ワイヤを伸長)することにより、任意の順序で金属イオンと配位子を配列させることが可能であること、ホッピング機構による優れた長距離電子輸送能を示すことから注目されている。

従来の分子ワイヤの電子輸送能に関する研究は、有機分子系・金属錯体系のいずれにおいても閉殻系に関して行われていた。したがってホッピング機構により電子を輸送する際には電極および近接する錯体間で電子を入れ替えあうことで電子輸送を実現しているものと考えられる。金属錯体に開核状態のものを用いることにより、電子は空いている準位をホッピングサイトとして利用することが可能となり、より優れた電子輸送能が実現されると期待される。また、スピントロニクス挙動を示す金属錯体を導入することにより、温度やプロトンなどの外部刺激により、電子輸送能のスイッチングが可能になると考えられる。

2. 研究の目的

開核系の金属錯体を分子ワイヤに導入することにより優れた長距離電子輸送能を実現する。また、スピントロニクス挙動を示す金属錯体を主骨格とする金属錯体ワイヤを構築し、その電子輸送特性を低スピン状態時・高スピン状態時のそれぞれについて評価することにより金属錯体部位の電子状態と電子輸送能の関係を明らかにするとともに、外部刺激による電子輸送特性のコントロールを実現することを目的とする。

3. 研究の方法

初めに錯体ワイヤの主骨格となるスピントロニクス錯体の選出、およびワイヤの構築に必要な配位子の合成を行う。ベンゾイミダゾール型およびチアゾール型の構造を配位部位に有する配位子に関してスピントロニクス挙動が報告されているため、これらを候補とする。金属錯体ワイヤの構築に関しては、以下の手法を用いる。

(1)電極上に逐次的に金属錯体ワイヤを構築する手法

金属錯体ワイヤを固定するための分子(表面固定用配位子:金属イオンへの配位部位と電極表面への結合部位を有する配位子)で電極表面を修飾した後、金属イオン溶液、架橋配位子(配位部位を2カ所以上有する配位子)の溶液に繰り返すことで電極上にワイヤを構築する。

(2)液液界面を用いる手法

2種類の互いに混じりあわない溶液の界面にて錯形成反応を進行させることで、金属錯体ワイヤからなる薄膜を形成する。

(3)均一溶液内にて錯形成を行う手法

配位部位を2カ所有する配位子と金属イオンを均一溶液にて混合することで、金属錯体ワイヤを形成する。

得られた金属錯体ワイヤに関して、サイクリックボルタンメトリー、各種スペクトル測定、原子間力顕微鏡などにより同定を行う。また、磁化率の温度依存性を SQUID にて測定する。

4. 研究成果

金属錯体ワイヤを構成する直線型架橋配位子として、2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine 部位を2カ所有する配位子(L)を合成し、金電極上への逐次的錯形成反応による金属錯体ワイヤの構築を試みた。初めにテルピリジン構造を金属イオン配位部位として有する表面固定用配位子の溶液に金電極を浸漬して表面を修飾した後、鉄イオン溶液、前述の架橋配位子溶液に交互に浸漬したサンプルについて、サイクリックボルタンメトリーを測定した。形成される鉄錯体部位の酸化還元反応に由来するレドックスピークから被覆量を見積もることで、金属錯体ワイヤの伸長を確認しようとしたが、積層プロセス(金属イオンおよび架橋配位子溶液への交互浸漬)を繰り返しても、有意なワイヤ伸長が観測されなかった。

対案として、液液界面を用いて金属錯体ワイヤを構築する手法を試みた。本手法では、互いに混合しない2種類の溶媒それぞれに金属イオン、架橋配位子を溶解させ他の、2液を静かに重ねることで形成される界面にて、錯形成反応を進行させることで金属錯体ワイヤを構築する手法である。使用する溶媒の条件検討の結果、鉄イオンのエチレンジアミン溶液と架橋配位子のクロロホルム溶液の組み合わせで液液界面反応を行うことで、界面に青色の薄膜状物質が合成されることがわか

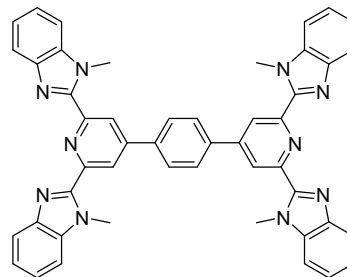


図1. 直線型架橋配位子Lの化学構造.

った。本薄膜状物質(Fe-L)を基板上に回収しキャラクタライズを行った。サイクリックボルタンメトリーにおいては金属錯体部位の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ に由来する可逆な酸化還元ピークが観測された。また、紫外可視吸収スペクトルにおいては MLCT 由来となる吸収ピークが観測されており、いずれも錯体形成を示唆している。この薄膜状物質をクロロホルム中で超音波分散したものを高配向熱分解グラファイト(HOPG)基板にドロップキャストし、乾燥後に原子間力顕微鏡にて表面形状を観察したところワイヤ状の構造が確認された。

金属錯体ワイヤがスピנקロスオーバー挙動を示すか評価するため、SQUID により磁化率の温度依存性について調査した。測定に十分なサンプル量を得るため、均一溶液中にて錯形成反応を行って試料を調整した。X線光電子分光法において架橋配位子と得られた試料を比較すると、Fe 2p ピークの出現、および N 1s において、金属イオンへの配位に関与するピリジン環およびイミダゾール部位の窒素原子に由来するピークの高エネルギー方向へのシフトが確認された。これは 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine 部位が鉄イオンに配位していることを示唆している。また、ピーク強度から算出された Fe と N の存在量比は、理想的な構造が形成された場合の存在量比(Fe:N=1:10)とおおよそ一致しており、定量的な錯形成が行われていると考えられる。測定を行ったところ、250 K 近傍で部分的にスピנקロスオーバーが起きていることを示唆する結果が得られた。有効磁化率から高スピン状態を取っている錯体の割合は 350 K にて 76%、2 K においては 31%と見積もられた。この結果は、温度により金属錯体ワイヤの電子状態を変化させることで、物性のスイッチングが行える可能性を示唆する。

スピנקロスオーバーが観測される温度や高スピン状態を取る錯体の割合には、金属錯体ワイヤのカウンターアニオンの影響も考えられる。含有されるカウンターの種類を変更する場合には、あらかじめ対応するカウンターアニオンを持つ金属塩を用いて金属錯体ワイヤを構築する手法もあるが、金属錯体ワイヤを作製した後に任意のカウンターアニオンに容易に交換することが行えれば、カウンターアニオンと磁気特性の関係を調査する際に有用である。金属錯体ワイヤからなる薄膜物質はワイヤ間の相互作用が弱く、アニオン交換を行う際に形状を保つことに課題もあったため、類似した化学構造の金属錯体を構成要素とし、十分な強度を有するビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートを用いて条件検討を行った。

鉄およびコバルトのビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートを LiTCNQ のエタノール溶液に浸漬することで、アニオン交換を行った。光学顕微鏡および AFM による形状観測において、LiTCNQ 溶液への浸漬後もシートの形状が保たれていることを確認した。また、XPS と IR 測定から定量的なアニオン交換により TCNQ アニオンが導入されていることが示された。TCNQ アニオンの導入によるビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートの電気伝導度の向上も期待されたが、測定を行ったところ有意な電気伝導度の向上は観測されなかった。金属錯体間と TCNQ アニオン間での電荷移動錯体形成が行われなかったことが要因として考えられる。しかし、作製後のシートを交換したいカウンターアニオンを含む溶液に浸漬するという簡便な操作で、定量的なアニオン交換が可能であることが見解として得られた。

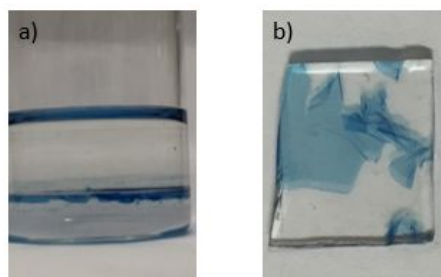


図 2. (a)液液界面に形成された金属錯体ワイヤからなる薄膜物質. (b)石英基板に転写した薄膜物質.

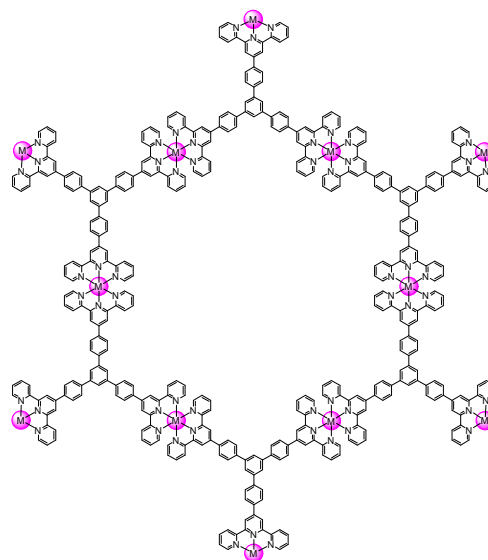


図 3 . ビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートの化学構造 (M=Fe, Co) .

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 3 件)

Hiroaki Maeda, Hiroshi Nishihara, “Chemical and Physical Functionality of Coordination Nanosheets”, ICC2018 (Sendai International Center, Japan, 2018/8/1)

(Invited).

五百川 惟志, 前田 啓明, Soan Toan Pham, 多田 博一, 西原 寛, “アニオン交換によるビス(テルピリジン)金属錯体ナノシートの電気伝導度向上”, 分子アーキテクトニクス研究会第8回研究会(愛媛大学, 愛媛, 2017/12/4)

Hiroaki Maeda, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, “Electron Transport Behavior Analysis of Bis(terpyridine)metal Complex Wires on Electrodes”, PRiME2016 (Hawaii USA, 2016/10/2)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~inorg/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。