

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 26 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350082

研究課題名（和文）一軸異方性をもつ強誘電性表面分子超集合体の合成とそのデバイス機能

研究課題名（英文）Synthesis and Electric Properties of Ferroelectric Surface Supramolecular Assemblies with Uniaxial anisotropy

研究代表者

芳賀 正明 (HAGA MASA-AKI)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：70115723

研究成果の概要（和文）：四脚型ホスホン酸基をアンカー基としてもつビス(ベンズイミダゾリル)ピリジン三座配位子およびテトラ(ターピリジル)ピラジン(tppz)で架橋したレドックス活性二核錯体を分子ユニットとする超分子集合体を、配位結合により分子の方向を揃えた積層構造体として固体表面に形成した。膜内に分子は配向しながら積層化され、ベクトル的な成長が起こっていることが偏光スペクトルや AFM 測定などからわかった。tppz 架橋配位子の場合には強い金属間相互作用のために、2 段階1電子酸化により M(II)-M(III)混合原子価状態が観測されるが、積層化によっても、この M(II)-M(III)混合原子価錯体が観測されることから、各層内で混合原子価状態が生成することがわかり、分極した状態を多層内で生成させることがわかった。

研究成果の概要（英文）：We have studied the fabrication of redox-active multilayer films on solid surfaces toward molecular-based ferroelectric devices. As a molecular unit, Ru dinuclear complexes bearing both 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine(tppz) bridging ligand and tetrapod phosphonate anchors have been synthesized and immobilized on the solid surface. Starting from the self-assembled monolayer, sequential coordination of Zr ion with the Ru complex leads to the multilayer films by layer-by-layer(LbL) method successfully on an indium tin oxide (ITO) electrode. Upon the oxidation of the multilayer films, two successive oxidation processes have been observed, in which the polarizable mixed-valence state was formed in the multilayer films after the first oxidation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 2 1 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
平成 2 2 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
平成 2 3 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 機能物質化学

キーワード：表面錯体，分子配向，積層膜，ルテニウム錯体，混合原子価

## 1. 研究開始当初の背景

強誘電体は不揮発性メモリや高誘電率材

料といったエレクトロニクス材料に加え、圧電素子、アクチュエーター、非線形光学材料など、多

様な機能を有するために実用面への応用がペロブスカイト型酸化物であるチタン酸バリウムなど非常に限られた化合物でよく研究されてきており、その応用もかなり進んでいる。一方、最近まで強誘電性をもつ有機結晶や分子性材料の研究はほとんど進んでいないのが現状である。分子性結晶としての強誘電体の研究例は、クロラニル酸とフェナジンとの分子間水素結合化合物(堀内、十倉ら, 2005))やジチオカルバミン酸を配位子とする多核混合原子価銅錯体(大久保ら, 2005))など少数である。また、ボトムアップ法による表面分子デバイスとしては、強誘電性ポリマーであるポリフッ化ビニリデン(PVDF)をスピコートした表面でのAFMチップによるC-F/C-H結合反転による書き込み(松重ら, 2004))があるが、分子から強誘電体表面を創製する試みはほとんどない。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまであまり例のない強誘電体薄膜を表面分子集積体として一軸配向集積化した錯体分子から合成し、これまで研究例がない表面での誘電性分子デバイスの作製を目指した。表面という2次元場を利用して、混合原子価状態で生じる双極子を一方向に積層化させることにより積層膜内での分極の制御を検討し新しい誘電物質を開拓することを目的にしている。双極性分子ユニットの表面積層集積化により、一軸方向に大きな異方性をもつ分極性表面を作成し、この表面分子の混合原子価状態内での電荷揺動に伴う強誘電性の発現を目指す。基板表面上での一軸性分子積層膜が外場応答により強誘電性を示せば、分子メモリとしての応用が開け、新たな分子ナノデバイスとなる。

## 3. 研究の方法

(1) 錯体の合成: 4個のホスホン酸基をアンカーとし、架橋配位子としてテトラ(ターピリジル)ピラジン(tppz)を有するルテニウム二核錯体(錯体1)を合成した。

(2) 基板の作成: ITO 基板に錯体を含んだ溶液に浸漬した後、よく洗浄し、次いで Zr イオン

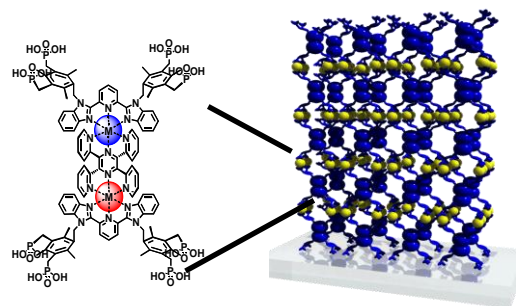


図 1 用いた錯体 1 と積層構造の模式図。

を表面に錯形成させ、その上に錯体を積層する逐次積層化により積層膜を作成した。

(3) 分子積層基板の同定: 基板への錯体の被覆は UV スペクトルや XPS スペクトルにより確認した。また、原子間力顕微鏡(AFM)により積層膜表面を AFM のカンチレバーで削り、膜表面と基板表面との高さの差を測定することにより膜厚を評価した。また、ITO 基板上の積層膜の電気化学応答を  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) 中で測定した。

## 4. 研究成果

(1) 積層膜の評価: 積層に伴う基板上での UV スペクトルでは、582 nm の金属から配位子への MLCT 遷移の吸光度が、積層数が増加するにつれて直線的に変化した。また、AFM 測定により積層膜の高さを膜を AFM のカンチレバーで削り、膜表面と基板表面との高さの差として測定

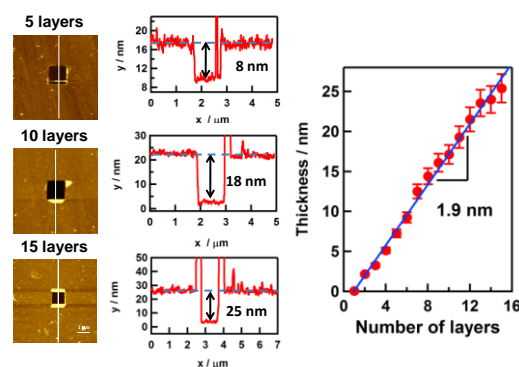


図2. 錯体1の各層数に対する AFM 画像及び断面プロファイル。上から 5, 10, 15 層となっている(左、中)。積層数と膜厚の関係(右)。

して膜厚を評価した。その結果を図2に示した。5、10、15層の膜厚はそれぞれ8、18、25 nmとなった。積層数が増えるに従い、膜厚が直線的に増加していることから定量的に膜形成がされていることがわかる。また、傾きから得られた各層の膜厚は1.9 nmとなった。これは分子モデリングで得られた錯体の高さの値に近いことがわかった。

#### (2) 積層膜の電気化学測定:

図3に錯体1をZrイオンで積層化していった時のボルタモグラムの変化を示した。はじめの第1層目の0.83、1.08 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ の二つの可逆な酸化還元波は積層化とともに増加していく様子が観測された。このことから、基板上で混合原子価状態を示すことがわかった。

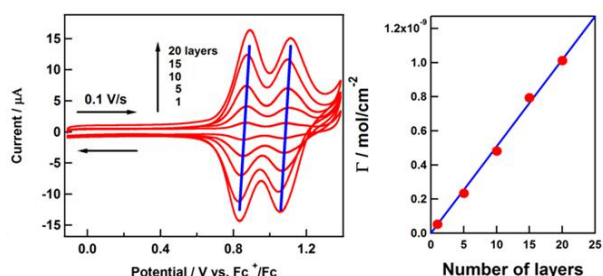


図 3  $\text{CH}_3\text{CN}$  中での積層数を変えた時のサイクリックボルタモグラム (掃引速度 0.1 V/s)。下から1, 5, 10, 15, 20層となっている(a)。積層数と被覆量の関係(b)。

積層数と被覆量は一次に比例していることから定量的な膜構築ができ、積層した錯体ユニットはすべてが酸化還元をうけていることがわかる。傾きから算出した各層の被覆量は  $5.2 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup> となり理論的な値と近い値を示した。積層数が増加しても2つの酸化電位はあまりほとんどずれることなく変化せずに、電流値のみが増加することがわかった。このことから、分子ユニット内の相互作用は強いが層間の分子ユニット同士の相互作用は比較的弱いことが示唆される。すなわち各分子が独立ユニットとして混合原子価状態を維持していると考えられる。以上の結果から多層膜内でも各層内で分子は独立ユニットとして働くことから、分子ユニットの混合原子価状態の加成性が膜内で期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

1. K. Terada, H. Nakamura, K. Kanaizuka, M. Haga, Y. Asai, T. Ishida, "Long-Range Electron Transport of Ruthenium-Centered Multilayer Films via a Stepping-Stone Mechanism", *ACS Nano*, 査読有, **6**, 1899-1999 (2012)
2. K. Terada, K. Kanaizuka, V. M. Iyer, M. Sannodo, S. Saito, K. Kobayashi and M. Haga, "Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **50**, p6287 - 6291, 2011 (Hot articleに選ばれた)
3. K. Kobayashi, M. Ishikubo, K. Kanaizuka, K. Kosuge, S. Masaoka, K. Sakai, K. Nozaki, and M. Haga, "Proton-Induced Tuning of Metal-Metal Communication in Rack-Type Dinuclear Ru Complexes Containing Benzimidazolyl Moieties", *Chem. Eur. J.*, 査読有, **17**, p6954-6963 (2011) (Back Coverに選ばれた)
4. C. Y. Cummings, J. D. Wadhawan, T. Nakabayashi, M. Haga, L. Rassaei, S. E. C. Dale, S. Bending, M. Pumera, S. C. Parker, F. Marken, "Electron Hopping Rate Measurements in ITO Junctions: Charge Diffusion in a Layer-by-Layer Deposited Ruthenium(II)-Bis(benzimidazolyl)-pyridine-Phosphonate -  $\text{TiO}_2$  Film", *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, **657**, p196 - 201 (2011).
5. W. Yang, Y. Zhong, S. Yoshikawa, J. Shao, S. Masaoka, K. Sakai, J. Yao, M. Haga, "Tuning of Redox Potentials by Introducing a Cyclometalated Bond to Bis-tridentate Ruthenium(II) Complexes Bearing Bis(N-methylbenzimidazolyl)-benzeneor-pyridine Ligands", *Inorg. Chem.*, 査読有, **51**, 890-899 (2011)
6. S. Fujii, K. Kanaizuka, S. Toyabe, K. Kobayashi, E. Muneyuki, and M. Haga, "Fabrication and Placement of a Ring Structure of Nanoparticles by a Laser induced micro-nanobubble on a Gold Surface" *Langmuir*, 査読有, **27**, 8605-8610 (2011).
7. S. Fujii, K. Kobayashi, K. Kanaizuka, T. Okamoto, S. Toyabe, E. Muneyuki, M. Haga\*, "Observation of DNA pinning at laser focal point on Au surface and its application to single DNA nanowire and cross-wire formation", *Bioelectrochemistry*, 査読有, **80**, p126-30 (2010).
8. S. Fujii, K. Kobayashi, K. Kanaizuka, T. Okamoto, S. Toyabe, E. Muneyuki, M. Haga,

“Manipulation of Single DNA Using a Micronano Bubble Formed by Local Laser Heating on an Au-coated Surface”, *Chem. Lett.*, 査読有, **39**, p92-93 (2010).

9. K. Akatsuka, M. Haga, Y. Ebina, M. Osada, K. Fukuda, and T. Sasaki, “Construction of Highly Ordered Lamellar Nanostructures through Langmuir-Blodgett Deposition of Molecularly Thin Titania Nanosheets Tens of Micrometers Wide and Their Excellent Dielectric Properties”, *ACS Nano*, 査読有, **3**, p1097-1106 (2009).
10. K. Terada, K. Kobayashi, J. Hikita, M. Haga, “Electric Conduction Properties of Self-assembled Monolayer Films of Ru Complexes with Disulfide/Phosphonate Anchors in a Au-(Molecular Ensemble)-(Au Nanoparticle) Junction”, *Chem. Lett.*, 査読有, **38**(5), p416-417 (2009).
11. T. Ishida, K. Terada, K. Hasegawa, H. Kuwahata, K. Kusama, R. Sato, M. Nakano, Y. Naitoh, M. Haga, “Self-assembled monolayer and multilayer formation using redox-active Ru complex with phosphonic acids on silicon oxide surface”, *Appl. Surf. Sci.*, 査読有, **255**, p8824-8830 (2009).
12. M. Ashizawa, L. Yang, K. Kobayashi, H. Sato, A. Yamagishi, F. Okuda, T. Harada, R. Kuroda, M. Haga, “Syntheses and photophysical properties of optical-active blue-phosphorescent iridium complexes bearing asymmetric tridentate ligands”, *Dalton Trans.*, 査読有, p1700-1702 (2009).

[学会発表] (計 30 件)

1. 芳賀正明, “配位プログラミングしたボトムアップ法による分子デバイス構築”, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日-30日(日吉) (招待講演)
2. 鈴木孝司, 芳賀正明, “逐次錯形成による剛直な多核金属錯体分子膜の作製とイオン・分子透過性”, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日-28日(日吉)
3. 篠宮拓也・芳賀正明, “レドックス活性な構造体構築に向けた 2,6-ビス(ベンズイミダゾリル)-ピリジン誘導体を配位子とする新規ルテニウム錯体の合成”, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25

日-28日(日吉)\_

4. M. Haga, “Development of Surface Coordination Chemistry toward Molecular Devices”, 1st Chemistry Workshop between National Central University and Chuo University, Dec. 17, 2011, Jhongli City, Taiwan (招待講演)
5. 中林拓也, 金井塚勝彦, 芳賀正明, “強い金属間相互作用を持つ新規 Ru/Os 二核錯体の表面積層化と電気化学特性”, 第57回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2011年12月1日-3日(沖縄)
6. 鈴木孝司, 芳賀正明, “交互積層化による直線型 RuFeRu 三核錯体膜の作製と電気化学特性”, 第57回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2011年12月1日-3日[沖縄]
7. 藤井翔, 深野竜太, 芳賀正明, 和田恭雄, “レーザー光照射により生成するマイクロ・ナノバブルを用いた基板表面上へのナノマテリアル集積とその評価”, 文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジー・ネットワーク 平成23年度成果報告会, 2011年11月8日(東京・大岡山)
8. M. Haga, Manipulation and Assembly of DNA and Nanoparticles Using a Micronano Bubble Generated by Laser Irradiation, 8th Korea-Japan Symposium on Frontier Photosciences-2011, Oct. 28-31, 2011, Seoul, Korea (招待講演).
9. M. Haga, Memory Effects in Rod-Shaped Ruthenium Complexes Bearing Tetrapod Phosphonate Anchors on an ITO Electrode toward Molecular Devices, 3rd ACCC, Oct 17-20, 2011, New Delhi, India (招待講演).
10. 鈴木孝司, 黒岩和希, 寺田恵一, 金井塚勝彦, 石田敬雄, 芳賀正明, “交互積層化による直線型 RuFeRu 三核錯体膜の作製とそのメモリ機能”, 錯体化学会第61回討論会, 2011年9月17日-19日(岡山)
11. 中林拓也, 金井塚勝彦, 芳賀正明, “金属-金属間相互作用を持つ新規 Ru/Os 二

- 核錯体の表面積層化と電気化学挙動”、錯体化学会第61回討論会、2011年9月17日-19日(岡山)
12. 篠宮拓也、平川翔太、林侑香、竹澤佑太、芳賀正明、”側鎖にピリジン基を持つ2,6-ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジン誘導体を配位子とした新規Ru錯体の合成とその酸化還元挙動”、錯体化学会第61回討論会、2011年9月17日-19日、岡山
  13. M.Haga, Chemical Functions in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ru Complexes Fabricated by Coordination Programming on a Surface, 14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes MMC-14, August 14-17, 2011, Helsinki (Finland)
  14. T. Nakabayashi, M. Haga, Electrochemical Properties in Multilayer Films of Ru/Os Dinuclear Complexes Having a Strong Metal-Metal Interaction on a Surface, 14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes MMC-14, August 14-17, 2011, Helsinki, Finland (IUPAC Poster Award 受賞)
  15. 芳賀正明、”金属錯体の表面での配列制御と光機能—光・電子・プロトンを操る—”  
第23回配位光化合物の光化学討論会、2011年8月4日-6日、信州上田
  16. 芳賀正明、”レドックス活性分子の配位プログラミングによる機能性デバイスの構築”、国際高等研究所 研究プロジェクト「単分子エレクトロニクスの現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築」2011年度第1回研究会、2011年7月22日-23日(木津川市)(招待講演)
  17. M. Haga, S. Masuno, K. Kobayashi and K. Kanaizuka, Photoelectrochemical Properties of Dinuclear Ruthenium Complexes Containing Both Photosensitizer and Oxidation Catalytic Site Immobilized on TiO<sub>2</sub> Electrode, 19th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Chemistry (19th ISPPCC), July 3rd - 7th, 2011, Strasbourg, France.
  18. S. Yoshikawa, K. Kanaizuka, M. Haga, Synthesis and pH-Dependent Luminescence of Dinuclear Ir Cyclometallated Complexes Bridged by 3,3',5,5'-Tetra(benzimidazolyl) diphenyl, 19th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Chemistry (19th ISPPCC), July 3rd - 7th, 2011, Strasbourg, France.
  19. M. Haga, Fabrication and Functions of Surface Nanomaterials by Coordination Programming based on Redox-active Complexes, France-Japan Coordination Chemistry Symposium, June 28 -July2, 2011, Rennes (France) (招待講演)
  20. M. Haga, T. Nakabayashi, K. Kanaizuka, Electrochemistry of Multilayered Redox-active Complexes Toward Functional Molecular Devices, Sikata Discussion 2011, May 26-29, 2011, Awaji(Japan)
  21. M. Haga, Surface coordination chemistry based on redox-active complexes toward molecular devices, Chinese Academy of Science, 2011/4/15, Beijing (China) (招待講演)
  22. M. Haga, M. Ishikubo, K. Kanaizuka, ”Development of Surface Chemistry Based on Redox-active Complexes Towards Functional Molecular Device”、International Symposium on Frontiers in Inorganic Chemistry (FIC-2010)(招待講演)、2010年12月12日、Kolkata, India
  23. 中林拓也、金井塚 勝彦、芳賀 正明、”強い金属間相互作用をもつ新規Ru二核錯体の表面積層化と電気化学挙動”、第

- 60回錯体化学討論会, 2010年9月28日(大阪)
24. 加藤 秀記・寺田 恵一・金井塚 勝彦・芳賀 正明、”個数の異なるチオールアンカー基を持つ一連の新規ルテニウム多核錯体の金電極上での自己組織化膜の電気化学特性の比較”、第60回錯体化学討論会、2010年9月28日(大阪大学)
  25. 増野 真也・金井塚 勝彦・小林 克彰・芳賀 正明、”酸化触媒機能発現を目指した光増感部と酸化活性部を連結したRu二核錯体修飾電極の評価”、第60回錯体化学討論会、2010年9月28日(大阪大学)
  26. ボトムアップ合成したビス(ベンゾイミダゾリル)ピリジンルテニウム錯体集積膜の電子機能”、第58回高分子学会、2009年9月17日(熊本大)
  27. M. Haga, M. Ishikubo, K. Kanaizuka, ”Proton-induced Tuning of Metal-metal interaction in Dinuclear Ru Complexes Bearing Bnezimidazolyl Ligand”, 39th International Conference on Coordination Chemistry, 2010年7月26日(Adelaide, Australia)
  28. M. Haga, ”Surface Molecular Assemblies Based on Surface Coordination Chemistry of Functional Metal Complexes Towards Molecular Devices”, Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing (SMCBS'2009) (招待講演)2009年11月8日(Przegorzaly near Cracow, (ポーランド))
  29. 金井塚 勝彦, 芳賀 正明、”電極上に引田 二郎・藤井 翔・寺田 恵一・金井塚 勝彦・芳賀 正明、”二脚型チオールアンカー基を側鎖とするビス(ベンゾイミダゾリル)ピリジン配位子を有する新規ルテニウム錯体の合成と電子機能”、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日(長崎大学)
  30. 増野 真也・金井塚 勝彦・小林 克彰・芳賀 正明、”酸化触媒機能発現を目指した光増感部位と酸化活性部位を連結したRu二核錯体修飾電極の作製とその評価”、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、(長崎大学)
- [図書](計3件)
1. 芳賀正明(分担執筆) “錯形成を利用した界面デザインによる表面の機能化”、CSJCurrent Review,04「新しい局面を迎えた界面の分子科学」、査読無、総ページ199頁(p78-86 分担) (2011) (化学同人)
  2. 芳賀正明(分担執筆) “青色リン光材料ーイリジウム錯体を中心に”、「有機半導体デバイス」(日本学術振興会情報科学用有機材料142委員会C部会編)、査読無、総ページ520頁(p48 - 55 分担) (2011) (オーム社)
  3. 芳賀正明(分担執筆)、「表面における超分子金属錯体の自己集積」、金井塚勝彦、「超分子金属錯体」(藤田誠、塩谷光彦編)、査読無、総ページ数413頁(p373-392 分担), (2009)(三共出版)
- [産業財産権]  
○出願状況 (計2件)
- 1) 名称: 鎖状分子の操作方法  
発明者: 藤井 翔, 芳賀 正明, 金井塚 勝彦, 小林 克彰, 宗行 英朗  
権利者: 中央大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-206143  
出願年月日: 2009年9月7日  
国内外の別: 国内
  - 2) 名称: 環状のナノ粒子集合体およびその製造方法  
発明者: 藤井 翔, 芳賀 正明, 金井塚 勝彦, 小林 克彰, 宗行 英朗  
権利者: 中央大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-213578

出願年月日：2009年9月15日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~iimc/projects/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

芳賀 正明 (HAGA MASA AKI)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：70115723

### (2) 研究分担者

金井塚勝彦 (KANAI ZUKA KATSUHIKO)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：50457438