

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550074

研究課題名(和文) 光応答性複合超分子錯体の構築と金属基板上への配列制御

研究課題名(英文) Construction of photoactive supramolecular complexes and the arrangement control of the supramolecular on metallic substrate

研究代表者

塩塚 理仁 (SHIOTSUKA, MICHITO)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70293743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光応答性超分子ルテニウム(II) - 白金(II)複合錯体の光物性及び電子物性を解明し、金属基板上へのルテニウム(II) - 白金(II)超分子金属錯体の配列制御法の確立を目的とした。そこで直線的な構造を持ったルテニウム(II) - 白金(II)複合錯体を新規に合成し、電気化学的及び光物理的な各種測定結果より、この複合錯体の光誘起電子移動過程に関する知見を得ることができた。更に、基本骨格となるルテニウム(II)錯体を独自に合成し、金基板上に自己組織化する方法で配列制御できることを電気化学的及び光物理的測定により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The ruthenium(II)-platinum(II) supramolecular complexes linked with diethynylphenanthroline were synthesized for exploring the photoinduced electron transfer process under the photo-excited state in these supramolecular complexes.

The ruthenium(II) complexes with thiophenol substituent were prepared for the construction of self-assembled monolayer on gold substrate. The electrochemical and the photophysical properties of these complexes on gold were reported.

研究分野：錯体化学、超分子化学、光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子金属錯体 ルテニウム錯体 白金錯体 自己組織化 光誘起電子移動 分子スイッチ

1. 研究開始当初の背景

学術研究分野では、電子基板上でのナノメートルレベルでの金属配線加工技術は年々高度化しており、ボトムアップ法による機能性素子(分子デバイス)を如何にしてナノレベルで配列制御するのかについて多くの研究が報告されている。そして、利用される分子素子に関する研究もより高次に組織化された超分子デバイスに関する研究へと進化し、複数の機能性分子を配列制御した複合素子による連鎖的な動作原理に基づく超分子システムのモデル研究が報告され始めた。私は、錯体光化学と超分子化学を専門分野として研究してきた経緯から、超分子金属錯体を用いた光電子移動システムによる複合的な動作原理からなる光機能性金属錯体ナノデバイスを創造したいと思い描いた。そして、この構想に沿った有望な光応答性錯体としてルテニウム(II)錯体ユニットとジエチルフェナントロリン金(I)錯体ユニットを用いた光機能性超分子 Ru(II)-Au(I)複合錯体の光物性を第一弾として、Re(I)-Au(I)複合金属錯体による光エネルギー捕集、複合金属錯体による消光現象、金(I)エチルフェナントロリン錯体のデュアル発光、Ru(II)-Au(I)錯体の光励起状態における置換位置効果、白金(II)ビスホスフィン錯体ユニットを導入した Ru(II)-Pt(II)複合錯体の合成と光物性について論文報告してきた。

しかしながら、これまでの研究では分子導線骨格を形成するエチルフェナントロリン部位と金属基板との結合に関する研究や複数個のルテニウム(II)ポリピリジル錯体間で生じる光励起状態下における電子的相互作用に関する知見がまだ不十分であり、これらの点が解明すべき重要な課題として残っていた。また、世界的には De Cola の研究チームからチオフェノール置換基を有するルテニウム(II)トリスピリジル類似錯体を用いた金及び白金基板上への自己組織化による単分子膜についての研究が報告され、我々が想定しているルテニウム(II)錯体システムでも同様な金属基板上への配列に伴って金属基板との間に光励起電子移動が誘起されるという確信を得ると同時にある種の発想が芽生えた。それは、「ジエチルフェナントロリンにチオフェノール基を連結して金属基板上に配列制御できるのではないか。」という考えである。

2. 研究の目的

本研究は、光応答性超分子ルテニウム(II) - 白金(II)複合錯体の合成法の確立と超分子金属錯体の光物性及び電子物性について明らかにすることを一つの目的としており、最終的にはルテニウム(II) - 白金(II)超分子金属

錯体を金属基板上へ自己組織化により配列するための配列制御法の確立を目標としている。

そこで、まずは二つのエチル置換基を持つ 3, 8 - ジエチルフェナントロリンの片方または両端にチオフェノール基を結合させた配位子を合成し、この配位子を含むルテニウム(II)ポリピリジル錯体を新規に合成することを目的とした。更に、これら新規なルテニウム(II)錯体を金基板上に自己組織化させる **(1) チオフェノール部位を組み入れたルテニウム(II)ポリピリジル錯体の合成と金基板上への自己組織化膜の形成**を最初の研究目的とした。

同時に、ルテニウム(II)ポリピリジル錯体ユニットを金(I)イオンや白金(II)ホスフィン錯体ユニットとの有機金属結合により連結した 3 核錯体と 5 核錯体を合成し、複数のルテニウム(II)錯体ユニット間での光励起エネルギー移動及び電子移動のプロセスに関して解明すること及び架橋構造が異なることにより発生する光物理過程における差異に関して考察を行うべく **(2) 光エネルギー捕集機能を有する Ru(II)-Au(I)及び Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の合成と光電子物性の解明**に関する研究を行った。

更に、金基板上におけるルテニウム錯体の自己組織化による配列構造について知見を得るために表面増強ラマン法による直接観測や Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体を段階的に合成できる新たな合成法の確立を目指した **(3) 金基板上のルテニウム(II)ポリピリジル錯体の配列構造解明と Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の段階的合成法の確立**を目的に研究を行った。本研究は、金属電極上への超分子錯体の導入が可能となった場合の配列構造を推定する上で重要であり、複合金属錯体内の光電子移動メカニズムを考察することはルテニウム(II)錯体を光電子素子と見なしたジエチルフェナントロリンによる超分子導線のナノ光電子回路を目指す上でも必要な知見である。

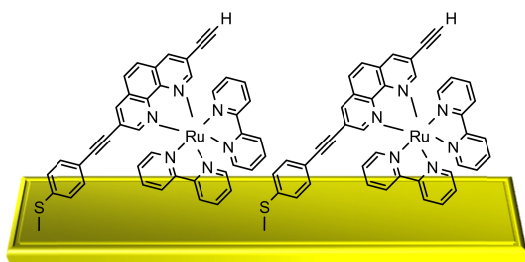
3. 研究の方法

先の研究目的に挙げた 3 つの研究テーマについて大学院生の協力の下、多種多様な合成法及び分光測定法を用いて研究を行った。以下にその方法について簡潔に記す。

(1) チオフェノール部位を組み入れたルテニウム(II)ポリピリジル錯体の合成と金基板上への自己組織化膜の形成

金属基板、特に金基板上に機能性分子を自己組織化により固定化する方法としてはチオフェノール部位を有する機能性分子を利用する研究例が最も有名であり、細胞工学や生化学に

関連したたんぱく質の固定化等興味深い研究に利用され、その方法論はかなり確立されつつある。そこで、光応答性ルテニウム(II)錯体を金属基板上へ自己組織化により配列させるために3,8-ジエチニルフェナントロリンの片方及び両端にチオフェニル基を導入したルテニウム(II)ポリピリジル錯体を新規に合成した。更に、共同研究者の協力の下、マイカ上に真空蒸着法により形成した非常にフラットな金基板を用いて、ルテニウム錯体の自己組織化膜を形成することに挑戦した。金基板上への錯体の導入に関しては、独自に設計した測定セルを用いて電気化学測定により目的の単分子膜の形成を確認することに成功した。(下図参照)



(2) 光エネルギー捕集機能を有する Ru(II)-Au(I)及び Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の合成と光電子物性の解明

先に報告した3-エチニルフェナントロリンを含むルテニウム(II)ポリピリジル錯体を用いた Ru(II)-Au(I)-Ru(II) 及び Ru(II)-Pt(II)-Ru(II) 複合3核錯体の合成法を模倣して、配位子として3,8-ジエチニルフェナントロリンを用いて合成したルテニウム(II)ポリピリジル錯体からの Ru(II)-Au(I) 及び Ru(II)-Pt(II) 複合3核錯体の合成を試みた。また、Ru(II)-Pt(II) 錯体系に関しては、複合5核錯体の合成を目指して様々な条件で合成し、目的物の単離を試みた。得られた複合金属錯体に関して、ルテニウム錯体ユニット間におけるエネルギー移動及び電子移動に関する知見を得るために、過渡吸収及び時間分解蛍光スペクトル測定を共同研究先の富山大学大学院理工学研究部野崎教授の研究室に依頼して測定していただいた。生成物の同定は、元素分析、ESI-MASS 測定、¹H-NMR 測定、IR 測定により行ない、他の光物性測定と電気化学測定からも複合金属錯体の光励起状態に関する多くの知見を得た。

(3) 金基板上のルテニウム(II)ポリピリジル錯体の配列構造解明と Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の段階的合成法の確立

先に述べたように本研究により金基板上に規則正しく配列されたチオフェニル部位と連結したルテニウム(II)ポリピリジル錯体

の自己組織化膜の作製に成功したが、この配列構造に関する詳細な知見を得るために、顕微ラマンスペクトル測定装置を用いた表面増強ラマンスペクトル(SERS)の測定を試みた。更に、これまでに得られた超分子錯体の安定度を考慮して、白金(II)ホスフィン錯体ユニットとルテニウム(II)ポリピリジル錯体ユニットを超分子導線として有する光機能性 Ru(II)-Pt(II) 複合超分子錯体の段階的な合成法の確立に向けた様々な合成条件の検討を行った。これには、複数の生成物からの目的物の分離及び得られた合成物の同定など解決すべき多くの難問があり、詳細は研究成果で述べるが、今後のさらなる検討も必要としている。

4. 研究成果

本研究課題によって得られた研究成果について先に示した3つのテーマに沿って、以下に記す。

(1) チオフェニル部位を組み入れたルテニウム(II)ポリピリジル錯体の合成と金基板上への自己組織化膜の形成

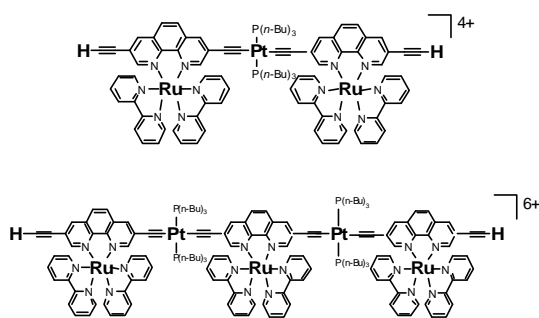
まず、片方及び両方のエチニル部位にチオフェニル基を結合させたフェナントロリン配位子の合成に成功し、それらの配位子を一つ含む二種類のルテニウム(II)ポリピリジル錯体の合成を行い、目的物であることを各種測定結果から同定した。更に、溶液中における光物性及び電気化学測定を行うことで、これまで合成してきたルテニウム(II)ポリピリジル錯体と同様にチオフェニル基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体に於いても励起3重項MLCTからのリン光発光を確認し、金属基板上での光励起電子移動過程の可能性を示すことができた。

次に、この二種のルテニウム錯体を用いて、共同研究者の協力によりマイカ上に形成した100nm厚の比較的フラットな金蒸着膜を金基板として利用することで単分子膜を形成する条件の比較検討を行い、超分子金属錯体の配列制御に向けた第一段階となる末端金属錯体の固定化に成功した。実際の方法としては、ルテニウム錯体を金基板と結合させるために少量のアンモニア水を加えてアセチル保護基の脱離を促進する方法を用いた。自発的な脱保護では反応速度が遅く3日程度かかるが、アンモニア水の添加によって1日でSAMが形成できることを確認した。このルテニウム錯体による金基板上への単分子膜形成は、独自のセル及び測定条件を用いた電気化学測定法によってその存在を確認することができた。一般には、金基板上のルテニウム錯体の単分子膜を確認することは難しいが、測定溶媒と支持電解質を検討す

ることで、金基板上のルテニウム錯体に由来する Ru²⁺/Ru³⁺の酸化還元波を観測することができた。また、CVの電流波形から見積もられる金基板上のルテニウム錯体の分子数から本実験のルテニウム錯体による単分子膜はかなり密に基板上に配列しており、ほぼ隙間なく均一な単分子膜であることが推定できた。

(2) 光エネルギー捕集機能を有する Ru(II)-Au(I)及び Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の合成と光電子物性の解明

3, 8 - ジエチニルフェナントロリン配位子を有する Ru(II)-Au(I)-Ru(II)及び Ru(II) - Pt(II) - Ru(II)複合 3 核錯体の選択的な合成を目指して条件検討を行ったが、銅触媒を用いた方法では少なからず数種類の混合物として得られる結果になった。そこで、以前は出発物質や数種類の超分子金属錯体の混合物から目的とする 3 核錯体を単離する場合に、セミ分取用の逆相カラムを用いた HPLC法を利用していましたが、今回の研究費で購入したGPC分取カラムを用いることでこれまで単利できなかった Ru(II)-Pt(II) 複合 5 核錯体の単離精製にも成功することができた。また、様々なカラム条件検討を行った結果、残念なことに Ru(II)-Au(I)複合 5 核錯体は微量の酸や光に対してかなり不安定で精製途中で分解してしまうことが推定された。このことは、更に多核化した場合には Ru(II)-Pt(II) 複合錯体系の方が良いことを示している。



そして、単離に成功した 3 核錯体及び Ru(II)-Pt(II)複合 5 核錯体（上図参照）について、ナノ秒過渡吸収及び過渡蛍光測定等の分光測定および電気化学測定を行い、光励起状態下における電子移動過程を推定した。結果としては、これまでのルテニウム錯体と同様に光励起状態においてルテニウム中心からフェナントロリン配位子へ電子移動した 3 重項MLCT状態を経て、りん光発光を伴った基底状態への緩和経路が証明できた。

(3) 金基板上のルテニウム(II)ポリピリジ

ル錯体の配列構造解明と Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の段階的合成法の確立

電気化学測定によって、チオフェノール基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体が単分子膜の状態で見積もられる金基板表面に存在することを推定できたが、分光学的な測定結果を得るために顕微レーザーラマンスペクトル測定を行った。単純に考えると単分子膜のラマンスペクトルを得ることは基板上に存在する分子数が非常に少ないためにかなり難しいが、今回用いているナノメートルレベルでテラス状構造を持ったフラットな（原子間力顕微鏡で確認できる）金基板上に単分子膜を形成したことが幸いして、通常の赤色レーザーで表面増強ラマンスペクトルとしてルテニウム錯体の配位子に由来するスペクトルを観測できた。更に、他の研究で合成したピリジル基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体による自己組織化膜との比較からチオフェノール基によって金基板に強く結合していることが推定できた。

そして、Ru(II)-Pt(II)複合超分子錯体の段階的合成法の確立を目指し、両方に白金(II)錯体ユニットを含むジエチニルフェナントロリン配位子を一つ含んだルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成すべく、その条件検討に多くの労力と時間を費やした。これまでの銅触媒を用いる方法と比較して、目的とする Pt(II)-Ru(II)-Pt(II)三核錯体の収量を増やす合成法を見つけることは出来たが、30%程度の生成率で、単離方法に関してもまだ検討の余地が残っている。今後の研究展開としては、目的の三核錯体の高効率な合成法と単離法を確立し、最終的には金属基盤上に連結したルテニウム錯体との多核錯体の連結を行う。本研究が掲げる独自の分子デバイス構築の確立を目指して現在も研究を進めている。

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 2 件)

Michito Shiotsuka, Takafumi Toda, Kenta Matsubara, Yuki Itou, Takuto Hashimoto
Synthesis and characterization of supramolecular complexes of a tetranuclear metallocycle with platinum(II) bis-ethynylphenylethynylpyridine organometallic complexes
Transition Metal Chemistry, 38 (2013), 913-922
DOI: 10.1007/s11243-013-9771-z
査読あり

Michito Shiotsuka, Hiroshi Kondo,
Tomohiko Inomata, Katsuya Sako, Hideki
Masuda
Electrochemical and Photophysical Study
in Solution and on Ruthenium(II)
Polypyridyl Complexes Containing
Thiophenylethynylphenanthrolines
Self-assembled on Gold Surfaces
Chemistry Letters, 41 (2012), 1414-1419
DOI: 10.1246/cl.2012.1417
査読あり

〔学会発表〕(計 11 件)

戸田貴文、塩塚理仁、松原健太、伊藤佑
記、迫克也、Square 型白金()超分子金
属錯体の合成と構造特性、日本化学会第
94 春季年会、2014 年 03 月 27 日~30
日、名古屋大学(愛知)

植野雄介、塩塚理仁、橋本拓人、浅野大
紀、迫克也、配位可能なピリジル基を有
するルテニウム()錯体の合成と物性、
第 63 回錯体化学討論会、2013 年 11 月
02 日~04 日、琉球大学(沖縄)

戸田貴文、塩塚理仁、松原健太、伊藤佑
記、迫克也、2 種類の白金()錯体から
形成された Square 型超分子錯体の光物
性、第 25 回配位化合物の光化学討論会、
2013 年 08 月 05 日~07 日、唐津ロイヤ
ルホテル(佐賀)

橋本拓人、松原健太、塩塚理仁、迫克也、
リン光発光性白金()有機金属錯体と
白金()超分子錯体の合成、第 22 回
配位化合物の光化学討論会、第 43 回中
部化学関係学協会支部連合秋季大会、
2012 年 11 月 10 日~11 日、名古屋工業
大学(愛知)

橋本拓人、塩塚理仁、迫克也、フェナン
トロリン骨格を有する白金()錯体オリ
ゴマーの合成と物性、第 62 回錯体化学
討論会、2012 年 09 月 21 日~23 日、富
山大学(富山)

Michito Shiotsuka、Naoki Nishiko、
Hiroshi Kondo、Katsuya Sako、Koichi
Nozaki、Photophysics of Ruthenium(II)
Polypyridyl Supramolecular
Complexes linked with Gold(I) or
Platinum(II) Organometallics、40th
International Conference on
Coordination Chemistry、2012 年 09 月
09 日~13 日、バレンシア(スペイン)
近藤 浩司、塩塚理仁、猪股 智彦、
迫 克也、増田秀樹、金属基板上に配列
可能なルテニウム(II)ポリピリジル錯
体の光物性と電気化学特性、第 24 回配
位化合物の光化学討論会、2012 年 08 月
06 日~08 日、東京大学生産研(東京)
塩塚理仁、光応答性超分子錯体の物性と

光機能デバイスへの展開、光応答性分子
による機能性材料および界面構築に関す
る講演会(招待講演)、2011 年 12 月
21 日、山形大学理学部(山形)

近藤浩司、塩塚理仁、迫 克也、猪股 智
彦、増田秀樹、金基盤上に配列可能なチ
オール基を有するルテニウム(II)ポリピ
リジル錯体の合成と物性、錯体化学会第
61 回討論会、2011 年 9 月 18 日、
岡山理科大学(岡山)

塩塚理仁、発光性金属錯体により構築さ
れた超分子金属錯体の光物性、錯体化学
会第 61 回討論会(招待講演)、2011
年 9 月 17 日、岡山理科大学(岡山)

橋本拓人、塩塚理仁、迫克也、白金()
ジエチニルフェナントロリン錯体オリゴ
マーの合成と光物性、第 23 回配位化合
物の光化学討論会、2011 年 8 月 4 日、
信州大学繊維学部(長野)

〔その他〕

ホームページ

<http://Chem.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩塚理仁(SHIOTSUKA MICHITO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70293743

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し