

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410070

研究課題名(和文) 金属電極間に組織化された超分子金属錯体の新機能創成

研究課題名(英文) New functional creation of supramolecular complexes organized between nano-gap metal electrodes

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)・准教授

研究者番号：70293743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ルテニウム(II)-白金(II)超分子錯体の光励起状態下におけるエネルギー移動過程の解明とナノメートルサイズの金属電極間に接合させたルテニウム(II)金属錯体及び金属ナノ粒子を含めた複合構造体の作製法の確立を目的とした。そこで、これまでのルテニウム(II)-白金(II)超分子錯体と導線部位の配位子のπ電子系を拡張させた超分子錯体を合成し、各種の分光法を用いてこれら超分子錯体の光誘起電子移動過程の違いを明らかにした。更に、ナノギャップ金電極間にルテニウム(II)金属錯体による架橋構造を形成し、金属ナノ粒子との相互作用を含めた電気応答性に関する研究を行い、興味深い結果を得た。

研究成果の概要(英文)：The ruthenium(II)-platinum(II) supramolecular complexes linked with diethynyl-phenanthroline and π-extended phenanthroline ligands were synthesized to clarify the photophysical process under the photo-excited state in these supramolecular complexes. Furthermore, the ruthenium(II) complexes with two thiophenol substituent were linked with two nanometer-gap gold electrode and metal particles of 10 nanometer size. These electrodes were showed unique and complicate current responses.

研究分野：錯体化学

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 光電子物性 りん光発光 金属ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

応用物理学分野の研究成果により基板上における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、ばらつきはあるものの研究室レベルでは数ナノメートル離れたナノギャップ電極の作製が実現されている。また、ボトムアップ法による機能性素子(分子デバイス)に関する電気特性に関する研究例も年々増加している。それらの研究と比較すると、如何にしてナノレベルで電極間に機能性分子を配列制御するのかについての研究や分子以上に高次に組織化された超分子について研究は報告例が非常に少ない。

私は、超分子化学と金属錯体を中心とした光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独自の光機能性金属錯体ナノデバイスの創造を研究テーマとして進めてきた。そして、この研究構想に沿った有望な光応答性錯体としてルテニウム(II)錯体ユニットと白金(II)錯体ユニットからなるRu(II)-Pt(II)超分子金属錯体の合成と光物性について論文報告し、この超分子錯体系の光機能性ナノデバイスとしての有用性を主張してきた。

しかしながら、これまで合成してきたRu(II)-Pt(II)超分子金属錯体の光励起状態下におけるエネルギー移動や超分子導線骨格を形成したRu(II)-Pt(II)超分子錯体が金基板上に配列制御された状態の本質的な電子物性についてはまだ不明であることが常に気懸りであった。なぜならば、我々がこれまで解明した成果は溶液中での複合超分子錯体の光物性であり、金基板上においては単核錯体に関する知見のみである。しかし、2009年にはRanpiらにより金基板上のコバルト(II)ピスターピリジル錯体を用いた長距離電子移動に関する研究(*Nat. Mater.*, 2009)が報告され、申請者の超分子錯体でも長距離の光励起電子移動が誘起されるという確信と同時に新たな発想が芽生えた。それは、「金属電極間の距離が数ナノメートルと10ナノメートル以上では量子効果により異なる物性を示すのではないか。」と言う仮説である。

### 2. 研究の目的

本研究の最終目的は、我々がこれまで多くの研究成果を蓄積してきた光機能性超分子錯体 Ru(II)-Pt(II) supramolecular complexes をナノメートルサイズの金属電極間に接合させた超分子素子構造体の作製法の確立とその構造体が示す独自の光電子物性を解明することによって、「金属電極間に組織化された超分子金属錯体の新機能創成」を目指すことにある。そのための研究計画として、チオフェニル部位を有するルテニウム(II)錯体を約2ナノメートルという非常に短いナノギャップ電極間へ配置する

方法を確立することから開始した。更に、ジエチニルフェナントロリン配位子を有するルテニウム(II)錯体を白金(II)錯体ユニットで連結させたヘテロ五核金属錯体以上の超分子金属錯体の合成と光励起電子移動の舞台となるフェナントロリン配位子の電子系を拡張させたフェナントロリン配位子による超分子金属錯体の合成を行い、その光物理過程について比較検討した。そして、数ナノメートル離れた金属電極間に接合したRu(II)-Pt(II)複合超分子錯体の構築と新たな光電子物性の創成を目指している。

そこで、二つのチオフェニルエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を持つ光機能性ルテニウム(II)錯体を用いて、約2ナノメートルという非常に短いナノギャップを持つ金電極間にこの金属錯体を架橋配置する方法の確立を目的とした**(1) 数ナノメートル離れた金電極間に接合されたルテニウム(II)錯体の光物性と電気応答**を最初の研究目的とした。(図1参照)

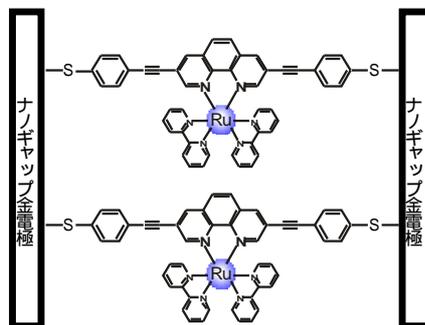


図1. ルテニウム(II)錯体による架橋構造の組織化

同時に、Ru(II)-Pt(II) supramolecular complexes 内におけるルテニウム錯体ユニット間の電子的相互作用を明らかにすることが重要であることから、光励起電子移動の舞台となるフェナントロリン配位子の電子系が与える影響について検討するために、エチニルフェニルエチニル置換基に拡張されたフェナントロリン配位子を合成した。そして、これまで合成してきたRu(II)-Pt(II)複合超分子錯体と類似の拡張配位子によるRu(II)-Pt(II)複合超分子錯体を合成し、

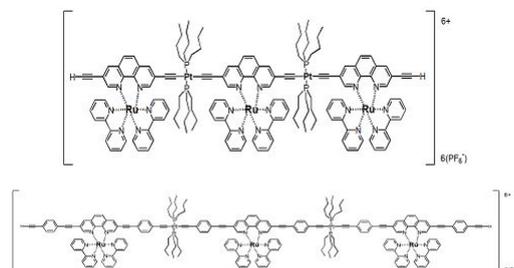


図2. 本研究課題の中心であるルテニウム(II)-白金(II)超分子金属錯体の分子構造

これらの光物性を比較検討することで**(2)**

**光励起状態下における異なる 共役系フェナントロリン配位子を有する Ru(II)-Pt(II) 複合超分子錯体の光物理過程**に関する研究を行った。(図2参照)

更に、金基板とルテニウム錯体の接合面に関す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をこれまで行ってきた背景から金や銀の金属ナノ粒子を用いたルテニウム錯体との複合構造体に関する構造研究及び**金基板 ルテニウム錯体 - 金属ナノ粒子**という3層構造の構築に関する研究へと進めてきた。この研究テーマは、十ナノメートル程度のナノギャップ電極間に超分子とナノ粒子による複合構造体を作製する上で重要な構築法の確立を目指したもので**(3) 金基板上のルテニウム(II)ポリピリジル錯体 - 金属ナノ粒子複合体の配列構造制御及びルテニウム(II)ポリピリジル錯体 - 金属ナノ粒子複合体の物性研究**として本研究期間中に新たに展開した内容である。本研究テーマは、ナノギャップ金属電極間に超分子錯体の導入が可能となった場合における光エネルギー捕集システムを含む全組織構成を考える上で非常に重要であり、金属ナノ粒子と超分子金属錯体の電子的相互作用を考察することは超分子導線のナノ光電子回路を目指す上でも非常に重要な知見である。

### 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) 数ナノメートル離れた金電極間に接合されたルテニウム(II)錯体の光物性と電気応答**

金基板上に錯体分子を自己組織化により固定化する方法としてはチオ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、本研究でも光応答性ルテニウム(II)錯体を金基板上へ自己組織化により配列させるために、我々が先の研究で合成した3,8-ジエチルフェナントロリンの両端にチオフェノール基を導入したルテニウム(II)ポリピリジル錯体を用いて、マイカ上に作製した非常にフラットな金基板を用いて、適切な自己組織化膜を形成する条件検討を行った。そのためには単分子膜作製の条件が異なる金基板について顕微ラマン測定及び透過型電子顕微鏡測定等の結果を比較検討する必要があった。そして、その条件を基に産業総合研究所の連携研究者に作製いただいた約2ナノメートルという非常に短いナノギャップ電極間へのルテニウム錯体の架橋構造形成に関する実験を院生と共に出張して行った。(図1参照)このナノデバイスの評価には、超微弱電流の変化が計測可能な電流電圧計測装置が必要で、産業総合研究所

の新たな研究者の協力のもとで錯体溶液の浸漬時間を変えたサンプルを作製して測定した。また、架橋構造に関する知見を得るために、測定後のデバイスを持ち帰り、顕微ラマンスペクトル装置のマッピング機能を使った測定を行った。

**(2) 光励起状態下における異なる 共役系フェナントロリン配位子を有する Ru(II)-Pt(II) 複合超分子錯体の光物理過程**

まず、以前合成に成功した3,8-ジエチルフェナントロリンを用いた Ru(II) - Pt(II) - Ru(II) 複合3核錯体の合成法を改良して Ru(II)-Pt(II) 複合5核錯体の合成を試みた。(図2上参照)また、フェナントロリン配位子のエチニル部位をエチニルフェニルエチニル基に置き換えた 拡張型配位子を用いた単核、複合3核、複合5核錯体(図2下参照)の合成を行った。得られたルテニウム錯体群に対して、ルテニウム錯体ユニット間におけるエネルギー移動等に関する知見を得るために、過渡吸収スペクトル及び時間分解発光スペクトル測定を富山大学の共同研究者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、<sup>1</sup>H-NMR 測定、IR 測定により行ない、我々が測定した他の光物性測定結果も踏まえて、二つの複合型超分子金属錯体における光励起状態下での光物理過程の違いについて多くの知見を得た。

**(3) 金基板上のルテニウム(II)ポリピリジル錯体 - 金属ナノ粒子複合体の配列構造制御及びルテニウム(II)ポリピリジル錯体 - 金属ナノ粒子複合体の物性研究**

先の研究で金基板上に規則正しく配列されたルテニウム(II)ポリピリジル錯体の自己組織化膜の作製に成功し、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の結果と同時に基板上からの発光を観測したことから新たな研究テーマを発想した。それは、このルテニウム錯体による単分子膜の上に金属ナノ粒子を配置することができないかという研究である。この研究は、十ナノメートル程度まで離れたナノギャップ電極間に**ルテニウム(II)ポリピリジル錯体 - 金属ナノ粒子複合体**を配置することで最終目的とする複合素子による新たなナノ光電子回路を作製できる可能性の第一段階としての意味がある。その研究方法としては、透過型電子顕微鏡と顕微ラマン測定を用いて金基板上のルテニウム(II)ポリピリジル錯体 - 金属ナノ粒子複合体の作製条件を検討し、3層構造の確認と電場増強効果について研究を進めている。

### 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) 数ナノメートル離れた金電極間に接合されたルテニウム(II)錯体の光物性と電気応答**

まず、金基板上におけるルテニウム錯体の配列構造に関する知見は、最終的な研究の目的である金属電極間に組織化された超分子が示す光物性と電子移動特性を推定する上で非常に重要な知見である。そこで、ルテニウム錯体と金との接合に関してビスチオフェノールエチニルフェナントロリン配位子のチオフェノール基をピリジル基に変えた配位子とエチニル部位がジエチニルベンゼン基に変えた共役系がかなり拡張されたフェナントロリン配位子を有する新たなルテニウム錯体を比較することで金基板上での自己組織化単分子膜(SAM)の配列構造と接合分子部分との構造相関性や分子サイズが配列構造に与える影響について考察することを研究目的とした。研究成果として、ピリジル基を有するものなど5種類のルテニウム錯体を用いたSAMを金基板上に作製し、顕微ラマン分光測定法を用いて観測されたラマンピーク強度等を比較検討することによって、金属-分子間結合におけるチオフェノール基の優位性と分子サイズによる表面増強効果の違いなど興味深い結果を得ることができた。これらの結果は、金電極との接合を考える上でチオフェノールによるM-S結合の重要性と金属表面のナノ構造が影響する表面増強効果について分子サイズを考慮することの必要性を示してくれた。

そこで次に、ビスチオフェノールエチニルフェナントロリン配位子を有するルテニウム錯体を連携研究者の協力により提供された2ナノメートル程度の幅で隔てられた金電極(ナノギャップ金電極)間に配置する条件検討を行った。実際の方法としては、金基板上に密な単分子膜を生成できる条件を参考に溶液中への浸漬時間が異なるサンプルを数枚の電極で作製した。このルテニウム錯体で架橋したナノギャップ金電極については、電流電圧測定によって各サンプルの電気応答特性が異なることを確認することができた。また、電流電圧特性の結果はサンプルごとのばらつきが大きいことのために明確な議論は難しいが、何も無い状態と比較してルテニウム錯体による架橋に伴い、-1Vから+1V領域における電流電圧応答性における安定化を導くことが推定できた。

### **(2) 光励起状態下における異なる共役系フェナントロリン配位子を有するRu(II)-Pt(II)複合超分子錯体の光物理過程**

光励起に伴う電子移動で超分子導線の主骨格となるフェナントロリン配位子部分は、その分子骨格が光励起状態下におけるルテニウム錯体ユニット間の相互作用に大きな影響を与えることが予想された。そこで、フェナントロリン配位子骨格の3,8-ジエチニル部位の電子系を更に拡張した3,8-

ビス(エチニルフェニルエチニル)置換基とする拡張型フェナントロリン配位子を有するルテニウム錯体を用いて、これまでの超分子金属錯体と類似したRu(II)-Pt(II)複合3核錯体及び5核超分子金属錯体の合成を試み、目的の化合物を単離することに成功した。(図2参照)

そこで、この2系統の複合金属錯体について紫外可視吸収スペクトル及び発光スペクトル測定及び時間分解分光測定の結果を比較検討した。その結果、以前合成した3,8-ジエチニルフェナントロリン配位子を有する超分子錯体系では光励起後に中心に位置するルテニウム錯体ユニットから両端ユニットへのエネルギー移動が生じるが、電子拡張系の超分子錯体では、そのようなルテニウム錯体ユニット間のエネルギー移動が生じないというメカニズムが推定された。このことは、3,8-ジエチニルフェナントロリン配位子を有するルテニウム錯体系の方がルテニウム錯体間ユニットでの電子相関性に優れていることを示している。また、孤立分散系としては電子拡張系で組織化された超分子金属錯体が有用であると言える。

### **(3) 金基板上のルテニウム(II)ポリピリジル錯体-金属ナノ粒子複合体の配列構造制御及びルテニウム(II)ポリピリジル錯体-金属ナノ粒子複合体の物性研究**

テーマ(1)数ナノメートル離れた金電極間に接合されたルテニウム(II)錯体の光物性と電気応答で行った光に対する電流量変化に関する実験では、変化量が小さく明確な差異が観測されなかったことからルテニウム錯体を効率的に光励起するエネルギー捕集システムの必要性を感じた。そこで、金属ナノ粒子による光エネルギー捕集システムのご導入を創案し、10nmサイズの銀及び金のナノ粒子を用いて複合体を作製する実験を開始した。そこで、ルテニウム錯体と金属ナノ粒子の複合体を形成する作製条件の検討に、作製した複合体について顕微レーザーラマン分光測定法を利用して表面増強ラマンの観測を利用して評価することにした。結果として、金ナノ粒子と銀ナノ粒子では反応性、凝集体の生成速度、表面増強ラマンの発生の有無に関して大きな違いがあることが判明した。

次に、先の複合体作製条件を参考にして凝集を避ける形で、金基板上に配列させたルテニウム錯体単分子膜の上方に金属ナノ粒子を配置する3層構造体の作製を試みた。この構造体形成の確認には高分解能の透過型電子顕微鏡を用いてナノ粒子の存在を確認することで対応した。その観察結果から銀ナノ粒子及び金ナノ粒子が表面上に結合した3層構造が多数の場所で形成しており、単分子膜金基板複合体の金属ナノ粒子溶液への浸漬時間による生成量及び形状変化も観測された。そして、この3層構造を有するサン

ルの顕微ラマンスペクトル測定で得られる電場増強効果について測定結果より検討した。特徴的な結果として、銀ナノ粒子の場合のみ明確な電場増強効果が観測され、金ナノ粒子では明確な電場増強効果が観測されないことである。この原因としては、金ナノ粒子によるルテニウム錯体の励起状態形成過程と失活過程が同程度で生じていることが推定される。今後の展開としては、エネルギー捕集システムと電荷分離システム系をナノギャップ電極間に配置する構造体の構築を目指して、他のシステムも含めて現在も研究を進めている。

#### 5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

Michito Shiotsuka, Yusuke Ueno, Daiki Asano, Tomoya Matsuoka, Katsuya Sako  
Synthesis and photophysical characterization of ruthenium(II) and platinum(II) complexes with bis-pyridylethynylphenanthroline ligands as a metalloligand  
*Transition Metal Chemistry*, 40(2015), 673–679.  
DOI 10.1007/s11243-015-9961-y  
査読あり

Katsuya Sako, Toshiaki Kakehi, Shota Nakano, Hiroyuki Oku, Xu Feng Shen, Tetsuo Iwanaga, Manami Yoshikawa, Kouta Sugahara, Shinji Toyota, Hiroyuki Takemura, Teruo Shinmyozu, Michito Shiotsuka, Hitoshi Tatemitsu  
Synthesis and properties of novel crown ether-annelated 4',5'-diazia-9'-(1,3-dithiole-2-ylidene)-fluorenes and their ruthenium(II) complexes  
*Tetrahedron Letters*, 55 (2014), 749-752  
DOI 10.1016/j.tetlet.2013.12.013  
査読あり

Satoru Onaka, Yoichi Sakai, Tomoji Ozeki, Tadahiro Nakamoto, Yusuke Kobayashi, Masashi Takahashi, Ryo Ogiso, Tsutomu Takayama, Michito Shiotsuka  
Synthesis, structure and valence-trapping vs. detrapping for new trinuclear iron pentafluorobenzoate complexes: possible recognition of organic molecules by 57Fe Mössbauer spectroscopy  
*Dalton Transactions*, 43 (2014), 6711–6719  
DOI 10.1039/C3DT53623H

[学会発表](計 18件)

伊藤哲・福田悠介・上野晃司・木本健嗣・

野崎浩一・迫克也・塩塚理仁 ルテニウム( )白金( )超分子金属錯体の系統的合成と光電子移動 第28回配位化合物の光化学討論会 平成28年8月9日 京都工芸繊維大学

小野陸雄・黒野吉弘・浅野大紀・迫克也・塩塚理仁 ビス(アリルエチニル)(3,8-ジエチニルフェナントロリン)白金( )錯体の光物性とベイポクロミズム 第28回配位化合物の光化学討論会 平成28年8月9日 京都工芸繊維大学

川邊隆太・伊藤佑記・迫克也・塩塚理仁 白金(II)超分子錯体の自己形成とAg(I)イオンとの反応 第59回錯体化学討論会 平成28年9月11日 福岡大学

福田悠介・伊藤哲・上野晃司・木本健嗣・野崎浩一・迫克也・塩塚理仁 拡張型ルテニウム-白金超分子金属錯体の合成と発光メカニズム 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 平成28年11月5日 豊橋科学技術大学

火箱亮・今岡奏司・松岡友弥・迫克也・塩塚理仁 金属ナノ粒子上に存在するルテニウム錯体へのSERS効果 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 平成28年11月5日 豊橋科学技術大学

塩塚理仁・戸田貴文・伊藤佑記・迫克也 有限構造を持つ白金(II)超分子金属錯体の構造と光物性 第27回配位化合物の光化学討論会 平成27年8月9日 佐渡インフォメーションセンター

黒野吉弘・浅野大紀・迫克也・塩塚理仁 ジエチニルフェナントロリンを有する発光性白金錯体の合成と光物性 錯体化学会第65回討論会 平成27年9月21日 奈良女子大学

福田悠介・上野晃司・迫克也・塩塚理仁 ルテニウムポリピリジル-白金ビスアセチリド複合金属錯体の合成と物性 錯体化学会第65回討論会 平成27年9月21日 奈良女子大学

今岡奏司・伊藤佑記・迫克也・塩塚理仁 チオフェニルエチニル基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体の金基板上SAMにおける配列構造 錯体化学会第65回討論会 平成27年9月22日 奈良女子大学

上野晃司・福田悠介・伊藤哲・迫克也・塩塚理仁  $\pi$ 共役拡張型フェナントロリン配位子を有するルテニウム-白金超分子金

属錯体の合成と光物性 第9回有機電子系シンポジウム 平成27年11月20日 レイクサイド入鹿

浅野大紀・黒野吉弘・小野陸雄・迫克也・塩塚理仁 様々なアリルエチニル配位子を有する発光性白金(II)フェナントロリン錯体の合成と光物性 第9回有機電子系シンポジウム 平成27年11月20日 レイクサイド入鹿

Michito Shiotsuka,\* Yuki Itou, Takafumi Toda, Katsuya Sako, Synthesis and photophysical property of supramolecular complexes with platinum(II) organometallics including two pyridine units as metalloligands, PACIFICHEM2015, 2016年12月15日~20日(17日発表) ホノルル(アメリカ)

上野晃司・松岡友弥・迫克也・塩塚理仁 共役拡張型フェナントロリン配位子を有するルテニウム( )ポリピリジン錯体の合成と光物性 第26回配位化合物の光化学討論会 平成26年8月7日 首都大学東京南大沢キャンパス

浅野大紀・植野雄介・黒野吉弘・迫克也・塩塚理仁 ジエチニルフェナントロリン配位子を有する白金( )ビスエチニルアリル錯体の合成と光物性 第26回配位化合物の光化学討論会 平成26年8月7日 首都大学東京南大沢キャンパス

伊藤佑記・戸田貴文・迫克也・塩塚理仁 2組の異なる白金( )錯体から自己組織的に形成された超分子金属錯体の合成 錯体化学会第64回討論会 平成26年9月19日 中央大学後楽園キャンパス

植野雄介・浅野大紀・黒野吉弘・迫克也・塩塚理仁 ビルディングブロックとして利用できる発光性白金( )フェナントロリン錯体の合成と物性 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 平成26年11月30日 中部大学春日井キャンパス

戸田貴文・伊藤佑記・迫克也・塩塚理仁 直線型白金( )錯体を用いたSquare型超分子金属錯体の合成と物性 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 平成26年11月30日 中部大学春日井キャンパス

松岡友弥・植野雄介・上野晃司・迫克也・塩塚理仁 金属基板上に配列させたルテニウム( )ポリピリジン錯体の物性 第45回中部化学関係学協会支部連合秋

季大会 平成26年11月30日 中部大学春日井キャンパス

〔その他〕

ホームページ

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

大学研究者データベース

[http://researcher.nitech.ac.jp/html/218\\_ja.html?l=ja&k=%E5%A1%A9%E5%A1%9A&o=title&p=1](http://researcher.nitech.ac.jp/html/218_ja.html?l=ja&k=%E5%A1%A9%E5%A1%9A&o=title&p=1)

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・准教授

研究者番号：70293743

(3) 連携研究者

川西 祐司 (KAWANISHI YUJI)

産業総合研究所・つくば中央第5事業所・事業所長代理

研究者番号：80356849