

# 光を駆動力とした革新的な金属錯体ナノワイヤ構築手法の確立

## Construction of metal-complex-nanowires on 2-dimensional surfaces driven by photosubstitution reactions

大阪工業大学工学部応用化学科 特任准教授 平原 将也

Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology, Masanari Hirahara

### 要旨

架橋配位子と金属イオンが連結した多核金属錯体は、単核錯体にはない物性・特性を有し、多くの応用が期待されている。従来、これらの多核金属錯体は、金属イオンと架橋配位子の間での熱的な配位子交換反応により構築されてきた。このため、狙った場所、タイミングで多核金属錯体の構築は困難であった。我々は近年、分子内水素結合を鍵とする、ルテニウム錯体光配位子置換反応を報告した。この反応では、単座ピラゾール配位子間での分子内水素結合をもつ錯体が、光反応により構築できる。本研究では二次元的な基板上を舞台として、光反応による多核錯体の構築を試みた。ピラゾール分子で表面修飾した二次元的な基板表面に対して、ルテニウム錯体、架橋配位子、塩基を加えて光照射を行うと、表面上での多核金属錯体ナノワイヤが構築された。表面上での多核金属錯体の導入は、紫外可視吸収スペクトル、X線光電子分光により行った。比較実験から、多核錯体の導入には、可視光、アンカー分子、架橋配位子のいずれも必要であることが確認された。金属錯体ナノワイヤのサイクリックボルタンメトリーを測定した結果、0.6 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> に可逆な酸化還元波を有し、レドックス活性のある金属錯体が基板上に集積していることが実験的に確認された。

### 1. はじめに

金属イオンと架橋配位子が集積した多核錯体(集積型金属錯体)は、単核錯体にはない機能・特性(電気化学特性、レドックス特性、触媒活性、ホストゲスト相互作用)を有している。このうち、金属イオンと架橋配位子からなる一次元状の分子鎖である金属錯体分子ナノワイヤは、金属錯体の電気化学特性・磁気特性・触媒活性から、電子デバイス、メモリへの応用が期待されている。一般的に、これらの化合物群は金属イオンと架橋配位子の熱的な配位子交換反応により構築されてきた。集積構造は熱合成により得られるために、一般的に狙った場所、タイミングで分子ナノワイヤを構築することは困難である。光を駆動力としてこのような金属多核錯体を構築できれば、ナノメートルスケールで多核金属錯体を狙った位置で構築することが期待でき

るものの、金属-配位子間の結合は光により容易に解離するため、一般的に困難である。

近年我々は、ルテニウム錯体の光配位子置換反応を研究する中で、通常極めて光解離しやすい単座配位子(ピラゾール)が、分子内水素結合の安定化によって安定化し、逐次的かつ選択的に金属イオンに配位することを見出した (M. Hirahara et al., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 13193-13199)。さらに、ピラゾール部位をスペーサー部位で連結した架橋配位子を用いて、溶液内において多核金属錯体が構築できることを見出した (図 1)。この反応では単核ルテニウム錯体、ピラゾール含有架橋配位子、塩基の存在下で可視光照射を行うと、光照射によって逐次的な配位子置換反応が進行し、長さ 2-6 nm の金属錯体分子ナノワイヤが溶液内で得られた。

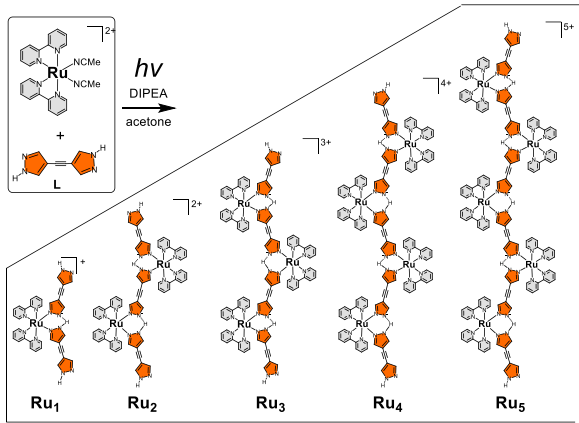


図 2. 溶液内におけるルテニウム錯体分子ナノワイヤの光反応による構築

本研究では光照射による錯体分子ナノワイヤの構築を電極表面上で展開した。図 2 に示すようなアンカー分子で修飾した電極基板上に対し、架橋配位子、金属錯体ユニットを混合し光照射を行うことで、金属錯体を光反応により自己集積させた。得られた電極を種々の測定法により評価を行った。

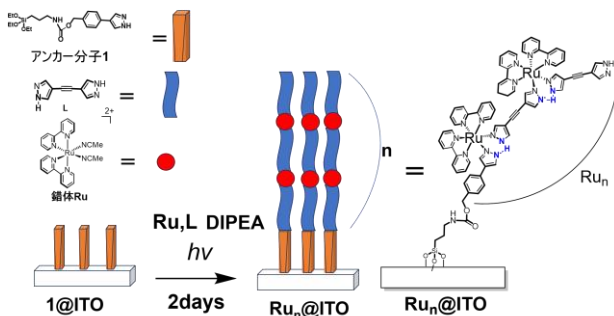


図 2 電極基板上でのルテニウム錯体分子ナノワイヤの構築

## 2. 実験方法

ピラニア溶液で前処理した酸化インジウムスズ (ITO)電極に対し、アンカー分子をトリチル基で保護した分子(1')用いて表面修飾を行い、1'@ITO電極を調製した。アンカー分子の担持は X 線光電子分光(XPS)測定により確認された。次にピラゾール上の保護基をトリフルオロ酢酸によって氷冷下で脱保護した。XPS 測定により、ケイ素由来のピーク強度は変化しなかった一方、芳香族炭素由来の

ピークが減少しなかった。このためアンカー分子が脱離することなく脱保護反応が進行し、1@ITO が得られたことが確認された。得られた 1@ITO に対して、ルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  (bpy = 2,2'-bipyridine)、架橋配位子 L、塩基ジイソプロピルエチルアミン(DIPEA)の存在下光照射( $\lambda = 365, 405, 430, 530, 590 \text{ nm}$ )を行い、多核金属錯体修飾電極  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$ を得た。光照射にはセルシシステム社製メーゴーランド型 LED 照射装置 Iris-MG を用いた。測定後の電極は X 線光電子分光(XPS)測定、紫外可視吸収スペクトル、およびサイクリックボルタムメトリー測定により電極の同定および特性評価を行った。

## 3. 実験結果

1@ITO を原料錯体、架橋配位子、塩基 DIPEA を含む脱水アセトン溶液に浸漬し、LED 光を照射した。光照射後、無色透明の ITO 電極が赤色を帯びていた(図 3)。同様の反応を、LED 光を用いず熱を用いて反応を行ったが、電極の着色は確認されなかった。したがって、錯体分子ナノワイヤの構築には光が必要であることが示唆された。この電極 ( $\text{Ru}_n\text{@ITO}$ )の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、500 nm 付近に頂点を持つ吸収帯が観測された(図 3 青)。この吸収帯は多核金属錯体の構成ユニットである、 $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{pz})(\text{pzH})]^+$  (pzH = pyrazole)の金属-配位子電荷移動遷移とよい一致を示し、錯体が電極上に集積していることが示唆された。

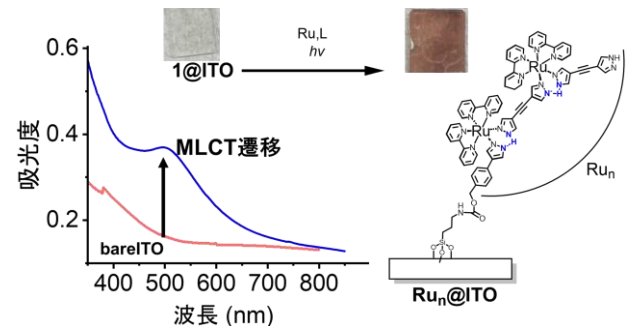


図 3 表面修飾電極  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$  の吸収スペクトル

得られた電極  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$  の XPS スペクトルを測定した結果、281 eV 付近にルテニウムの  $3d^{5/2}$  に相当するピークが観測された(図 4)。この結果は電極基板上に錯体が集積していることを強く支持している。また、この電極では、ケイ素由来のピークも確認され、アンカー分子を足場として、錯体分子ナノワイヤが構築されている図2のモデルが支持された。アンカー分子の非存在下で光照射を行ったサンプルにおいては、このようなルテニウム  $3d^{5/2}$  由来のピークは観測されなかった。架橋配位子の非存在下で光照射を行い調製した電極では、ルテニウム  $3d^{5/2}$  由来のピークがわずかに確認され、単核錯体ユニットが集積していることが示唆された。

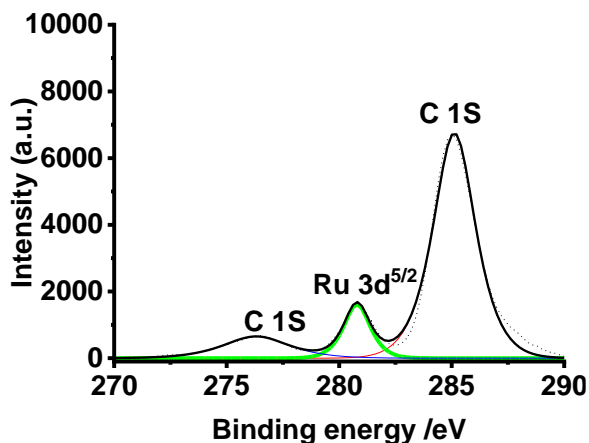


図 4 電極  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$  の XPS スペクトル。実験値(黒)およびルテニウム  $3d^{5/2}$  に相当する吸収のシミュレーション(緑)。

電極  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$  のサイクリックボルタンメトリーをアセトニトリル中で電気化学測定を行った結果、0.60 V および 0.34 V vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  に酸化および還元波が観測された (図 5)。この酸化還元波は  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  に相当する酸化還元応答であり、レドックス活性をもつルテニウム錯体が電極表面上で集積していることを示唆している。今後、掃引速度依存性、および溶液中で単離したルテニウム多核錯体

のレドックス応答の比較により、金属錯体分子ナノワイヤ  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$  の定量的評価を行う予定である。

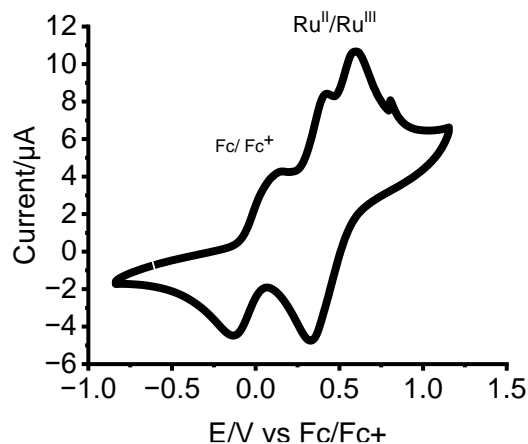


図 5 電極  $\text{Ru}_n\text{@ITO}$  のサイクリックボルタンメトリー。0V 付近の酸化還元波は内部標準で添加したフェロセン由来。

#### 4.まとめ

ピラゾール分子で修飾した ITO 電極を基板として、光照射による金属錯体分子ナノワイヤの構築を試みた。XPS 測定、吸収スペクトル、電気化学測定からレドックスアクティブな多核金属錯体ナノワイヤの担持が確認された。今後 ITO 電極の単位面積当たりの金属錯体担持量、ナノワイヤ内の電子移動速度といった定量的な測定を実施する予定である。同時に、狙った位置に光照射を行い、ITO 基板上に選択的なナノワイヤの伸長を行い、原子間力顕微鏡により、集積構造の二次元的面積およびナノワイヤ長の定量を行いたい。

#### 5. 研究成果発表

- 1) 平原 将也、本田 拓真、平化 匠、第 34 回配位化合物の光化学討論会、2023 年 8 月 11 日、O-23A
- 2) 平原 将也、本田 拓真、平化 匠、第 104 回日本化学会春季年会、2024 年 3 月 18 日、F1231-1pm-06