

論文内容の要旨

Study on the Stepwise Fabrication of Metal Complex Polymer Chains on the Electrode and Their Electron-Transfer Mechanism and Kinetics

(電極上での金属錯体ポリマー鎖の逐次合成と
その電子移動機構・速度論に関する研究)

金井塚 勝彦

遷移金属と有機配位子との組み合わせにより、レドックス・発光・磁気特性などの機能を持ち合わせた金属錯体を合成することができる。そのため、電極と配位子を化学結合により固定し、逐次的な錯形成反応を利用することで任意の連結数・幾何構造および物性を持つ錯体デバイス創出が可能となる (Fig. 1)。第1章では、錯体デバイスの研究背景とこれまでに報告されているデバイス作製手法について詳細に記述し、本研究の目的を記載した。

第2章では、本研究で採用した“電極上での分子積み木”を行なう上で、作製条件の検討を行なった。水素炎でアニールした金電極を(tpy-AB-S)₂のクロロホルム溶液に5分間浸漬することで tpy-AB-S の自己組織化単分子膜を作製した (Fig. 2)。続いて、①この tpy 末端と鉄(II)イオンを錯形成させるために、電極をテトラフルオロホウ酸鉄(II)または硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液に3時間浸漬した。続いて、②鉄(II)イオンと錯形成させるために、対称位にテルピリジン部位を持つ tpy-AB-tpy 架橋配位子のクロロホルム溶液に3時間浸漬した。①、②の操作を繰り返すことで錯体の逐次多層化を試みた。一方、コバルト錯体では②の操作の後に、③1分間電極電位を 0.3 V (vs. Ag⁺/Ag) に保持する操作を加えることで多層化を行った(①+②(+③))で [1Fe] or [1Co]。

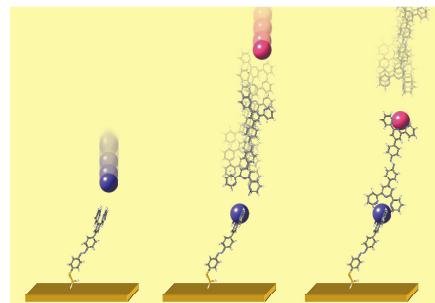


Fig.1. Interfacial bottom-up synthesis of linear polymer complex.

定量的な錯形成を把握する上で、①サイクリックボルタモグラムから電極上に固定化されたレドックス錯体数の算出、②吸収スペクトル測定による吸光度変化、③走査型電子顕微鏡および走査型トンネル顕微鏡によるモルフォロジー観察を行なった。Fe(tpy)₂錯体は約 0.8 V (vs. Ag⁺/Ag)に Fe^{III}/Fe^{II}に由来する可逆な 1 電子酸化還元反応を示すことが知られている。そこで、Fe^{III}/Fe^{II}のレドックスを追跡することで電極に固定された錯体の挙動を理解することができる。[1Fe]において、掃引速度を 0.1 – 0.5 V/s で測定した CV を Fig. 3A に示す。0.85 V に Fe^{III}/Fe^{II}のレドックス波が観測され、ピークアノード電流値と掃引速度が比例関係にあることから、電極上で錯形成反応が進行していることが示唆された。また、アノード電流面積から算出した錯体吸着量が、計算から求めた飽和吸着量に近い値を示したことから、電極上で錯体が密に配列していることが推察できる。続いて、Fig. 3B に[nFe] (n = 2, 4, 6, 8, 10)の CV を示す。電極浸漬サイクル数の増加に伴い Fe^{III}/Fe^{II}に由来する電流量増加が確認され、錯体の表面濃度を浸漬数に対してプロットすると比例的に増加したことから、定量的な逐次錯形成が示唆された。また、[10Fe]において全ての錯体がレドックス活性であり、約 21 nm を超えた電子移動挙動が観測された。これは共役鎖を介して連結することで、効率良く電子がワイヤー内をホッピングできるためと考えられる。

Fe^{II}(tpy)₂錯体の 1 – 5 連結体の吸収スペクトルを Fig. 3C に示す。電極浸漬繰り返しに伴い 250 – 650 nm の波長域で吸光度増加が確認された。特に 592 nm は錯体の MLCT (metal-to-ligand charge transfer)であり、

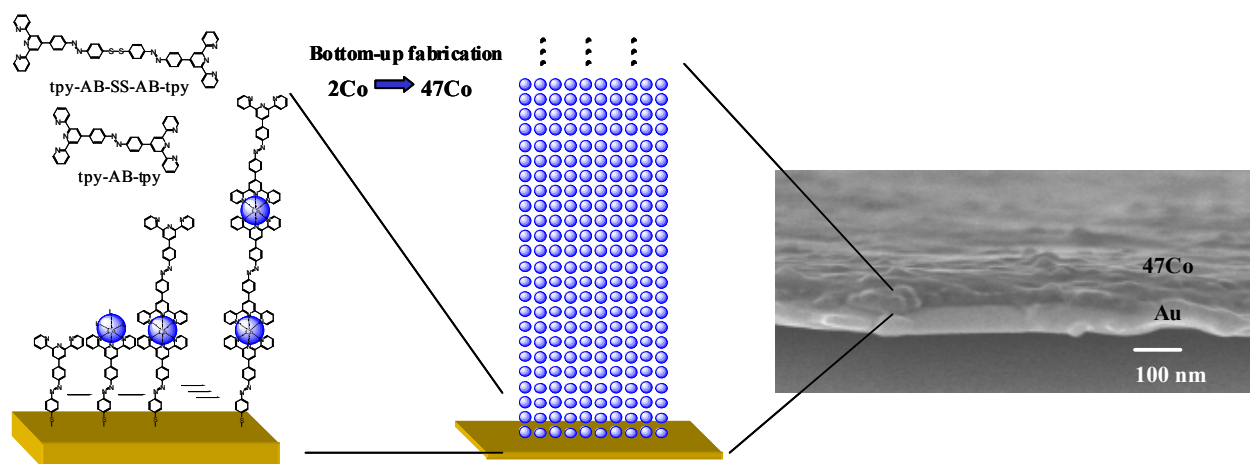


Fig.2. Bottom-up fabrication of bis(tpy)metal complex on gold and the side-view SEM image of a film with [47Co].

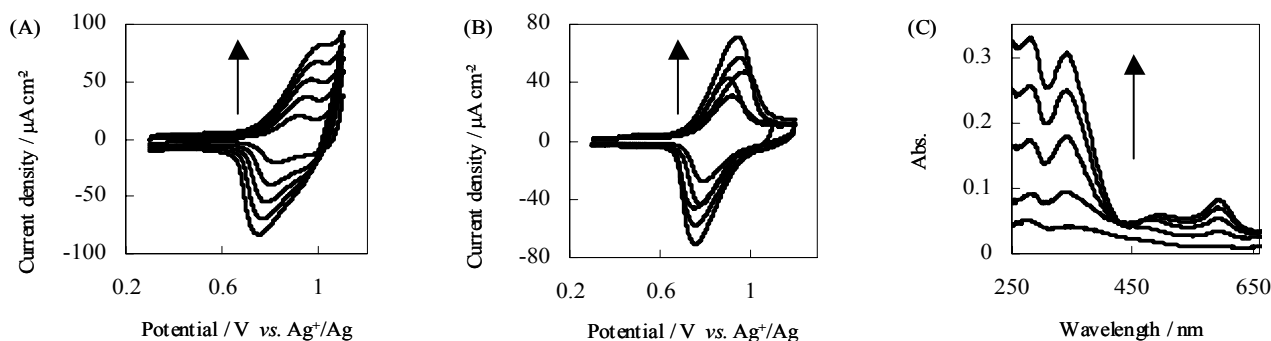


Fig.3. (A) Cyclic voltammograms of [1Fe] (scan rates were 0.1 – 0.5 V/s) (B) Cyclic voltammograms of [nFe] (n = 2, 4, 6, 8, 10) in 0.1 M Bu₄NClO₄-CH₂Cl₂ at 0.1 V/s vs. Ag⁺/Ag (C) Absorption spectra of [nFe] (n = 1 – 5).

ピークトップと電極浸漬回数のプロットが比例関係にあり、定量的な錯形成を支持する結果が得られた。一方、コバルト錯体ではコバルト(II)イオンを用いて錯形成を行い、その後電気化学的に1電子酸化した $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpy})_2$ 錯体にする事で初めて多層化できることを明らかにした。

第3章では界面錯体集積体の電子移動メカニズムの解明を行った。従来のアモルファス多層膜では、レドックス錯体はランダムに電極上に配置されている。ここで、外場から全く電場を印加していない場合に、等価な酸化体(O)のみが存在し、かつ、錯体間に相互作用が無い場合を仮定する。このとき、外部回路によって電位を印加すると系の平衡が破れ、電解電流が観測される。電流-時間($i-t$)曲線をポテンシャルステップクロノアンペロメトリー(CA)法により測定し、“見かけの拡散係数(D_{app})”を仮定することで膜中の電子移動速度を求めることができる(すなわちCottrellの式に従う)。

一方、本研究で用いた $[n\text{Fe}]$ ($n = 2, 5, 8$)のCA測定結果をFig. 4に示す。 $i-t$ 曲線は初期時間において一定電流が観測され、その後、早い減衰挙動が観測され、Cottrellの式で解析することができなかつた。

これはレドックスに伴う電子ホッピングが従来のアモルファス多層膜のような“拡散過程”で進行していないことを支持する結果である。そこで、新たな電子伝達メカニズムを提案した。錯体は化学結合を介して次元に並んでいるため、電極と一層目の電子移動速度定数を $k_1(\text{s}^{-1})$ 、錯体間の自己交換反応速度定数を $k_2(\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ として順次電子が鎖内をホッピングするモデルを考える(4層膜の電子伝達モデルを例に示す)。このような電子移動メカニズムで考えると実験値と良い一致を示すことがわかった(Fig. 4)。このように、化学結合を介して錯体同士を連結させたワイヤー内を電子が移動するメカニズムを初めて明らかにした。

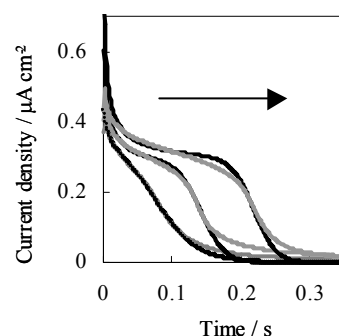
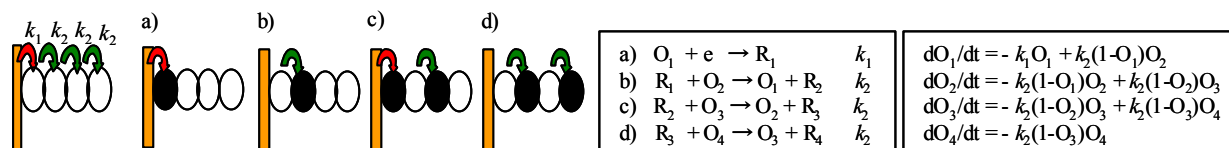


Fig.4. The current-time curves for $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ couple of $[n\text{Fe}]$ ($n = 2, 5, 8$) (gray), and their simulation curves (black)



第4章では π 共役で架橋した金属錯体ワイヤーの電子輸送能の算出を試みた。スペーサー(空間もしくは分子)を介して電子がAからBへと移動するとき、電子移動速度は式 $[k_{\text{app}} = k_0 \exp(-\beta x)]$ で記述することができる。ここで $x(\text{\AA})$ はAB間の距離、 $\beta(\text{\AA}^{-1})$ はスペーサーに固有なパラメータであり β 値が小さいスペーサーほど長距離電子輸送が可能である。これまでに様々な分子における β 値の報告例があり、アルキル鎖(1.0\AA^{-1})、DNA($0.2-0.9 \text{\AA}^{-1}$)、 π 共役鎖($0.2-0.6 \text{\AA}^{-1}$)となっている。

本研究の“分子積み木”を利用することで、電極上に固定する錯体の種類、数、順序を自由に変えることができる。そこで、Fig. 5に示すように、鉄錯体の数を1, 2, 3...と変化させて電極上に固定し、その外側にコバルト錯体1個を連結させる。このとき、コバルト錯体のみのレドックスを観測し、電子移動速度定数と電極からの距離のプロットから、内側に連結した鉄錯体連結体の β 値を計測できる。このよ

うにして鉄錯体連結体、コバルト錯体連結体の β 値をそれぞれ算出したところ 0.012 \AA^{-1} 、 0.0025 \AA^{-1} と見積もられた。これらの値は従来報告されてきた値より遥かに小さく (Fig. 6)、アゾ架橋した1次元錯体連結体が長距離電子輸送スペーサーとして有用であることが示唆された。

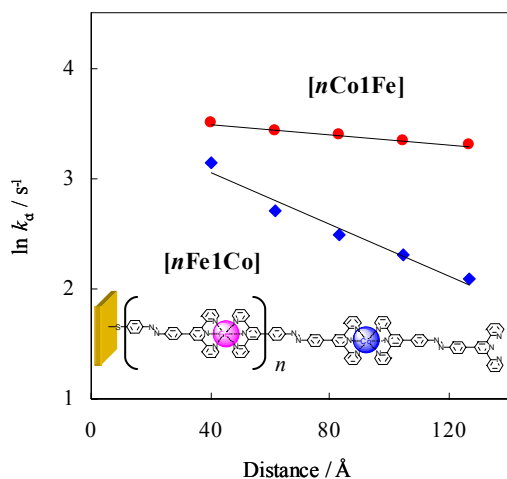


Fig.5. Plots for $\ln k_{ct}$ vs. the distance between the electrode and the metal centre of the outermost layer, d , of **[nCo1Fe]** ($n = 1 - 5$) and **[nFe1Co]** ($n = 1 - 5$).

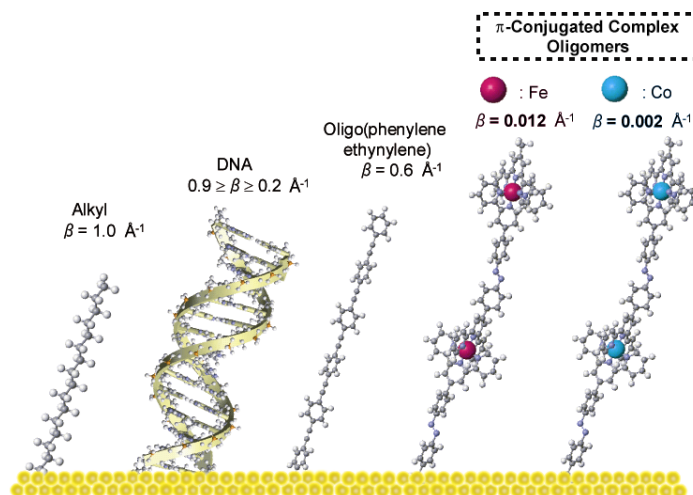


Fig.6. Electron-transport abilities of molecular wires.

第5章では、本研究の総括および今後の展望が記されている。すなわち、1次元連結可能な配位子（アゾ基で架橋されたビステルピリジン）と種々の遷移金属（鉄およびコバルト）との錯形成反応を金電極上で逐次的に行うことで、界面ポテンシャル場の制御された精巧な界面錯体集積体の作製に成功した。この界面錯体集積体の基礎物性評価を行ったところ、1次元共役架橋した錯体連結体がこれまでにない長距離電子輸送の可能性を有していること、また、作製した錯体集積体の電子移動は、既存の電子伝播モデルで表すことができず、新たな電子移動メカニズムが存在することがわかった。また、付録では、コバルト錯体ポリマー鎖中に存在するアゾ基への紫外光照射により、可逆なシストランス異性化挙動が確認できたことから、“電子移動を光でスイッチできる多重機能連動型の錯体デバイス創出”の可能性を見出すことができたことを記した。