

学 位 論 文 題 名

Study on fabrication of thin films of novel amphiphilic
metal complexes with a focus on their properties
as two-dimensional molecular assemblies

(新規両親媒性金属錯体による薄膜作製と、
2次元分子集積体としての薄膜特性の評価)

学位論文内容の要旨

従来から3次元的な機能性物質の創製や特性評価に関する研究が多く、関心を集めて広く行われてきているが、近年では更に幅広い材料への利用やより低い次元での材料開発に大きな興味をもたれている。中でも、素材素子としての分子集積体の構築は極小の構造体の作製を可能とし、その応用によって新規デバイス素子やエネルギー変換素子、センサー素子などへの展開が期待される点から注目されてきている。こうした分子集積体を作成する方法として早い時代に確立され、そして現在まで広く利用されている手法として Langmuir-Blodgett (LB) 法がある。この方法では、水面上に展開した両親媒性分子を固体基板の上に積層させて Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) を作成する。LB 法と並んで、修飾分子を含む溶液中に固体基板を浸漬して基板表面に自己集積法させる方法 (自己集積法) もあり、これらを比較すると、集積体作成の容易さなどは自己集積法に長所があるものの、特定の官能基の導入が不要で広く両親媒性の分子で適用が可能である点や、水面の圧縮で集積度合いを容易に制御できるという点では、LB 法は依然として優れた手法の一つであるといえる。

本研究ではこのような LB 法の長所を活用させ、新規な両親媒性物質を開発して更なる機能性薄膜の創製を試みた。分子性薄膜に機能を導入する点において、本研究では金属錯体のもつ機能に着目した。金属錯体は電子の授受や酸化・還元が容易であり、あるいは配位子や官能基によって分子の構造や性質が大きく変えられる、などといった特徴を有する。従って金属錯体に由来した薄膜の作製により、磁性薄膜やセンサー薄膜、または光エネルギー変換薄膜などへの展開の可能性も期待できる。

以上に示すような機能性物質の創製を目的とし、気液界面上での分子集積や配向の制御で機能性を顕著に発現できる金属錯体として、両親媒性のシアノルテニウム錯体およびシアノ白金錯体に関する研究を行った。前者を用いて薄膜から更なる2次元構造体の構築、後者を用いて分子の集積を鋭敏に反映した発光挙動を示す薄膜を実現した。以下に、それぞれの結果の詳細について示す。

まず、ルテニウム錯体に関する研究結果を示す。シアノ基をもつアニオン性金属錯体は他の遷移金属イオンと架橋反応をして、プルシアン・ブルー型錯体と呼ばれる2種類の金属が交互に配列した3次元格子状構造を形成することが知られている。この化合物は、磁性制御などといった分子機能の観点からも盛んに研究されている。近年ではこのプルシアン・ブルー型錯体の2次元構造体の作製に関する研究も進め

られているが、それらの大部分は従来の3次元の構造を基本単位として適用しているものであった。そこで本研究では、平面構造となるプルシアン・ブルー型錯体の作製を目指して両親媒性であるシアノルテニウム錯体を合成した。この気液界面への展開で錯体単分子膜を形成し、遷移金属イオンと反応させることで2次元平面状構造のプルシアン・ブルー型錯体の作製を目指した。

最初に、錯体溶液に3価の鉄イオンを添加してゆくと、溶液が黄色から青色へ、そして最終的に濃青色沈殿を形成したことから、この錯体を用いたプルシアン・ブルー型錯体の構築が可能であることを確認した。気液界面上への展開で、再現性のある分子占有面積—表面圧等温曲線 (Π -A 曲線) が観測されたことから、単分子膜中での分子の集積・拡散は可逆的であることも確認した。単分子膜を雲母基板表面上に積層して原子間力顕微鏡 (AFM) によって表面構造を観察すると、純水上に作製した場合は会合体が形成されたのに対して、鉄イオンを含む水溶液の場合は平坦な構造であることを確認した。これは、鉄イオンとの架橋反応による2次元型プルシアン・ブルー型錯体の形成と考えられる。石英基板上に数十層の積層を行って青色の呈色が確認されたこと、並びに積層基板の赤外スペクトルの結果もこれを裏付けるものであった。

次に白金錯体での研究成果を述べる。シアノジイミン白金(II)錯体は平面構造をとる錯体であり、分子間での金属間相互作用による発光挙動を示し、そしてこの発光挙動は、錯体の粉末結晶や溶液中では濃度や他化学種、あるいは分子構造による集積状態の違いを鋭敏に反映したものであることが報告されている。その一方で、単分子膜作製による分子集積を行うといった方法は、水面の圧縮によって膜内で分子集積制御を行えるのにも関わらず、こうした分子間相互作用に由来した発光の観察は報告されていなかった。そこで、両親媒性白金錯体を作製することで上記に示したようなLB膜作製の長所を活用し、さらにこの錯体を用いた新たな機能性薄膜としての可能性を検討することができると考えた。

まず錯体として、アルキル鎖の結合箇所の異なる配位子を用いた2種類の両親媒性白金錯体を用意した。 Π -A 曲線からは、どちらの錯体の場合でもほぼ再現性のある曲線を観察したが、2つの錯体で表面圧上昇挙動には大きな違いが見られた。これは、気液界面上における分子の配向や集積に違いがあることを示唆するものである。AFM による積層基板の表面観察でも、一方の錯体では平坦で様な単分子膜が観察されたのに対し、もう一方では膜内での分子集積に由来する会合体の形成が確認された。そして発光挙動の観察を行って見たところ、積層膜における白金間相互作用による発光は、一方の錯体の場合では膜内での分子間相互作用に、もう一方では膜内での分子間相互作用に由来することを確認した。以上に示したような分子配向・集積における著しい違いは、配位子によって錯体構造が大きく異なっていることによると推測される。

このように従来から広く行われてきたLB法における分子配向と集積の制御が容易に行えるという長所を最大限に活用することで、新規な両親媒性金属錯体を用いた2次元分子集合体作製を行った。その結果、金属錯体のもつ特性を付与した新たな機能性薄膜の作製が可能であることを示した。今回の研究成果を発展・応用することで、将来的には磁性薄膜やメモリー素子、あるいはセンサー薄膜などといったナノスケール機能素子としての実用も期待されることが考えられる。以上の研究はこれまで3報の論文として国際学術誌に発表した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 田 允 夫

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

(東京大学大学院理学系研究科)

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 教 授 川 端 和 重

学 位 論 文 題 名

Study on fabrication of thin films of novel amphiphilic metal complexes with a focus on their properties as two-dimensional molecular assemblies

(新規両親媒性金属錯体による薄膜作製と、
2次元分子集積体としての薄膜特性の評価)

近年、機能性素子等を視野に入れて分子集積体の構築に関心が集まっている。Langmuir-Blodgett法は両親媒性分子の2次元構造体の構築に有効な手段の一つである。本論文では、Langmuir-Blodgett法により両親媒性のシアノルテニウム錯体とシアノ白金錯体から、それぞれ新規な2次元分子集積体を作製して、その薄膜の構造を種種の分光法によって明らかにし、さらに膜内相互作用と膜間相互作用が発光挙動に及ぼす影響を解明した。

プルシアン・ブルー錯体はシアノ基をもつアニオン性金属錯体と遷移金属イオンとが架橋反応して2種類の金属イオンが交互に配列した3次元格子構造を形成していると考えられている。本論文ではまず、両親媒性のシアノルテニウム錯体を合成した。この溶液に3価の鉄イオンを添加すると、濃青色の沈殿を生じることからプルシアン・ブルー錯体を確認した。この性質を示すシアノルテニウム錯体を純水及び鉄イオンを含む水溶液の気液界面上へ展開すると、可逆的な面積-表面圧等温曲線が観測された。この単分子膜を雲母基板に積層して、原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。鉄イオンを導入した場合に見られた平坦な構造から、架橋反応による2次元型の混合原子価錯体の形成を推定した。積層基板の青色呈色や、その赤外スペクトルの観測からこの推定が裏付けられた。

平面構造をとる白金(II)錯体では、分子集積や構造の違いを反映して、溶液中や結晶中の発光挙動が変化することが報告されている。しかし、薄膜構造に特異的な発光挙動は観測されていない。そこで、白金錯体に特徴的な薄膜構造を構築する目的で、アルキル鎖の結合箇所の異なる配位子を用いて2種類の両親媒性白金錯体を合成した。これらの白金錯体を気液界面上へ展開すると、その面積-表面圧等温曲線はアルキル鎖の結合箇所の違いによって大きく異なり、気液界面上での分子配向や凝集の相違を示唆した。AFMを用いた積層基板の表面観察からもこの相違が確認された。発光挙動もアルキル鎖の結

合箇所の違いによって大きく異なった。基板への積層方法やその時の表面圧の変化に伴う発光挙動の変化を観測することにより、それぞれの白金錯体の薄膜構造が明らかになった。発光挙動の相違は膜間と膜内での分子間相互作用に起因することが明らかにされた。

以上に示したように、Langmuir-Blodgett 法を用いて新規な両親媒性金属錯体の 2 次元分子集合体を構築し、さらに薄膜の構造と発光挙動の関係を明らかにした。この研究の成果は、機能性薄膜の構築やナノスケール機能素子の研究開発に新たな知見を提供するものである。よって審査員一同は申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。