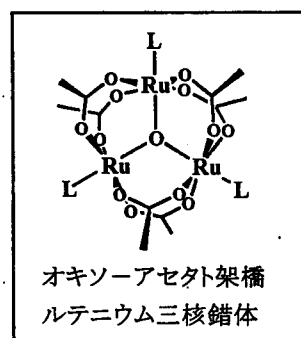


ルテニウム三核錯体単分子膜および 多層膜の金基板上での構築

学位論文内容の要旨

ナノテクノロジーやナノサイエンスに代表される分子レベルの科学は、次世代の材料化学に大きな影響を与えると考えられる。中でも機能性分子を固体表面上に並べた自己組織化単分子膜の研究は、様々な生体反応のモデルや分子素子の観点から注目され、急速に発展してきている。このような自己組織化単分子膜を分子レベルで理解できれば、多彩な機能（酸化還元応答、光応答、pH 応答、触媒作用、分子認識等）を自在に付与する道が開ける。さらに、この単分子膜上に機能性分子を積層することができれば、一層の機能増強や機能複合化が実現できると考えられる。

本研究では、機能性金属錯体の一つとして、可逆的に多段階多電子移動機能をもち、骨格構造を保持したまま様々の配位子置換ができるオキソアセト架橋ルテニウム三核錯体(右図)を用いた。このルテニウム三核錯体にカルボニルが 1 個配位したものは、多層膜構築のためには特に重要である。



本研究の第一の目的として、カルボニル配位錯体単分子膜の分子レベルでの構造解析および酸化還元反応やカルボニル置換反応のアニオンやイオン強度、溶媒などの効果について調べることにした。

本研究の目的の第二としては、ルテニウム三核錯体をユニットとした積層膜の逐次的かつ定量的構築を目指した。また、積層膜の構築に伴うカルボニル置換の過程を、酸化還元挙動などを通じて調べることにした。

次に、層数の揃った膜を合成する代わりに、ユニットの連結とユニット連結部分の作成をワンポットで行い、一回の実験で多層膜を構築する方法(ワンポット積層化法)を考えた。この方法で多層膜を作製し、積層ユニットの定量や構造評価を行い、原子間力顕微鏡を用いての表面構造の観察を本研究の目的の第三とした。

本論文は五章で構成されている。

第一章では序論として自己組織化単分子膜や逐次的積層膜の一般的な性質、ルテニウム三核錯体およびその単分子膜の特徴について述べた。

第二章では、カルボニル配位ルテニウム三核錯体の自己組織化単分子膜についての表面構造解析および酸化還元電位とカルボニル置換反応速度のアニオン依存性について述べた。酸化還元電位($\text{Ru}_3(\text{II}, \text{III}, \text{III})/(\text{III}, \text{III}, \text{III})$)は $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ の順に正側にシフトし、フェロセンの時と同様にイオン対形成能の強さ

($\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$)を反映した結果となった(Figure 1)。一方、カルボニル置換反応速度は $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ の順に速くなった。このことはイオン対形成が有利なほど反応が遅いことを示している。今回の実験で初めてアニオンの種類とカルボニル置換反応との関連性が明らかとなった。表面配位子置換反応に対する電解質の効果調べた初めての例である。

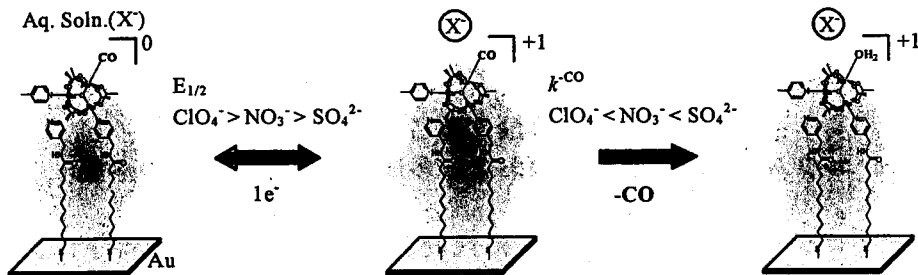


Figure 1. 酸化還元反応とカルボニル置換反応におけるアニオン依存の概念図

第三章では、ルテニウム三核錯体を積層ユニットとして用い、逐次的積層化により構築した積層膜について述べた。この積層膜構築では、電気化学的酸化反応と表面配位子置換反応を交互に行う手法を用いた(Figure 2)。ビピリジン架橋の積層膜では、サイクリックボルタンメトリー(CV)と表面赤外吸収分光法(IR-RAS)を用いて逐次的かつ定量的に5層膜まで積層化されることを確認した。この積層膜では、この積層膜は、電気化学的制御で、逐次的かつ定量的に構築できた数少ない例の1つである。

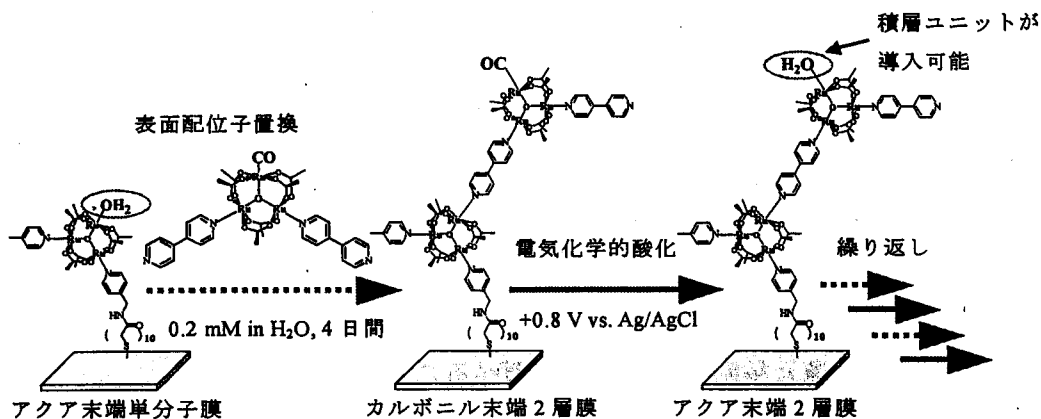


Figure 2. 逐次的積層化の概念図

第四章では、ワンポット積層化で構築した多層膜について述べた。このワンポット構築は、電気化学的酸化と表面配位子置換反応をワンポットで行う手法である。多層膜形成過程は、CVとIR-RASを用いて確認した。この手法は、時間的効率が良いものの、積層数の揃った膜が作製できず、単分子膜表面に比べてより凹凸のある膜であることを原子間力顕微鏡で確認した。ユニットの積層はランダムに起こると考えられる。酸化還元電位は、定量的積層化膜と比べて単分子膜からのシフトが小さく、電解質アニオンの移動が容易で酸化還元がスムーズに起こっていると考えられた。

第五章では本研究で得られた結果の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 加 藤 昌 子

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 准教授 阿 部 正 明 (九州大学大学院工学府)

学 位 論 文 題 名

ルテニウム三核錯体単分子膜および 多層膜の金基板上での構築

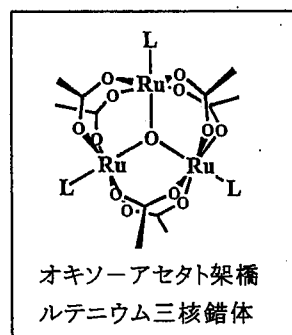
ナノテクノロジーやナノサイエンスに代表される分子レベルの科学は、次世代の材料化学に大きな影響を与えると考えられる。中でも機能性分子を固体表面上に並べた自己組織化単分子膜の研究は、様々な生体反応のモデルや分子素子の観点から注目され、急速に発展してきている。種々の機能を持った分子の自己組織化単分子膜を利用することによって多彩な機能（酸化還元応答、光応答、pH 応答、触媒作用、分子認識等）を固体表面に自在に付与する道が開ける。さらに、多層化によって機能増強や機能複合化が実現できる。

本研究では、機能性金属錯体の一つとして、可逆的に多段階多電子移動機能をもち、骨格構造を保持したまま様々の配位子置換ができるオキソアセト架橋ルテニウム三核錯体（右図）をとりあげ、配位子のひとつが CO であるカルボニル配位錯体単分子膜の分子レベルでの構造解析および酸化還元反応やカルボニル置換反応のアニオンやイオン強度、溶媒などの効果について調べ、次いでルテニウム三核錯体をユニットとした積層膜の逐次的かつ定量的構築について検討を行っている。

本論文は五章で構成されている。

第一章では自己組織化単分子膜や逐次的積層膜の一般的な性質、ルテニウム三核錯体およびその単分子膜の特徴についてのこれまでの研究を総括している。

第二章では、カルボニル配位ルテニウム三核錯体の自己組織化単分子膜についての表面構造解析および酸化還元電位とカルボニル置換反応速度のアニオン依存性について調べ、酸化還元電位 ($\text{Ru}_3(\text{II}, \text{III}, \text{III}) / (\text{III}, \text{III}, \text{III})$) が $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ の順に正側にシフトし、フェロセンの時と同様にイオン対形成能の強さ ($\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$) を反映した結果となっていること (Figure 1) を見出している。また、カルボニル置換反応速度が $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ の順に速くなり、イオン対形成が有利なほど反応が遅いことを示している。この結果は表面配位子置換反応に対する電解質の効果を調べた初めての例である。



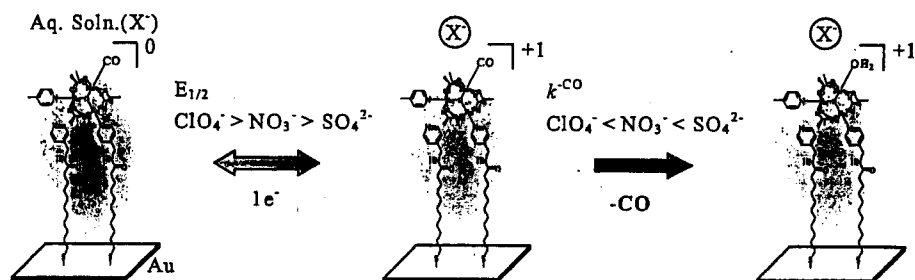


Figure 1. 酸化還元反応とカルボニル置換反応におけるアニオン依存の概念図

第三章では、ルテニウム三核錯体を積層ユニットとして使い、電気化学的酸化反応と表面配位子置換反応を交互に行うという逐次的積層 (Figure 2) について検討し、ピピリジン架橋の積層膜では、サイクリックボルタンメトリー (CV) と表面赤外吸収分光法 (IR-RAS) を用いて逐次的かつ定量的に 5 層膜まで積層化されることを確認している。これは電気化学的制御による逐次的かつ定量的に多層膜構築の数少ない例である。

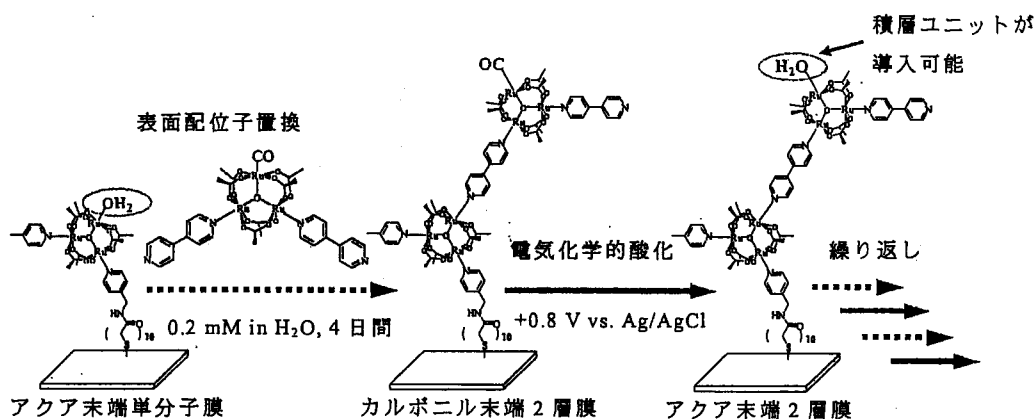


Figure 2. 逐次的積層化の概念図

第四章では、電気化学的酸化と表面配位子置換反応をワンポットで行うワンポット積層化について述べている。多層膜形成過程を CV と IR-RAS で用いて確認し、非常に短時間で多層膜が構築できることを示している。しかし、本法で作成した多層膜の積層数の揃っておらず、単分子膜表面に比べてより凹凸のある膜であることを原子間力顕微鏡で確認している。さらに、これらの結果から多層化の機構について議論している。

第五章では本研究で得られた結果を総括している。

本研究において申請者は、多電子移動などの興味深い特性を示す多核金属錯体をビルディングブロックとして自己組織化法により構築した単分子層について基本的特性を明らかにするとともに、機能の増幅を目指した積層化法を確立し、集積層の特性について新たな知見を得ている。これらの成果はこの分野での基礎的な理解に貢献するものと考えられる。関連原著論文は 2 編あり、いずれも英文で国際誌に掲載されている。

以上、審査員一同は申請者が博士 (理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。