

水素結合により連結した金属錯体超分子を用いたナノ炭素材料の表面機能化 Surface functionalization of nano-carbon materials by supramolecular metal complexes assembled through hydrogen bonding

応用化学専攻 岡 翔太

OKA Shota

1. 緒言

金属錯体とカーボンナノチューブ (CNTs) やグラフェンなどのナノ炭素材料を複合化することで、効率的なエネルギー変換分子デバイスの創製が期待される。これを実現するためには CNTs を可溶化して CNTs と様々な機能性分子との複合化が重要になる。これまでに多くの有機高分子⁽¹⁾や超分子⁽²⁾を用いた CNTs の表面修飾による可溶化が報告されてきたが、金属錯体を用いた例は少ない。そこで本研究では、両末端に水素結合部位を導入した N-ヘテロ芳香環配位子を持つ新規レドックス活性金属錯体を合成し、CNTs との複合化による可溶化を目指した。低極性溶媒への錯体の溶解性および CNTs との相互作用の向上のために、配位子に長鎖アルキル鎖ならびに両末端に多重水素結合が可能な部位を持つ金属錯体 (Ru-UPy、Fe-UPy) を合成した (Fig. 1)。この錯体は水素結合により超分子ポリマーを形成することが可能で、CNTs 表面修飾による CNTs の可溶化が期待できる。

2. 実験方法

2-1. 錯体の合成

本研究で合成した Fe および Ru 錯体の構造を Fig. 1 に示した。三座配位子側鎖に長鎖アルキル基と両末端に水素結合部位 (UPy) を導入した。合成

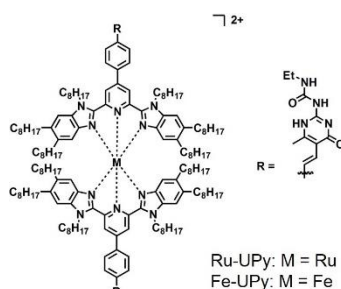


Fig. 1 Ru-UPy および Fe-UPy の構造

2-2. 金属錯体/SWNTs 複合体の作製

クロロベンゼン中に金属錯体と単層カーボンナノチューブ (SWNTs) (CoMoCAT®製造法で作製) を入れ、超音波照射を 30 分間行った。懸

濁液を 30 分間遠心分離し、上澄みを回収することで金属錯体/SWNTs 複合体溶液を得た。

溶液の UV-vis-NIR

スペクトルには SWNT 由来のシャープな吸収が 996、1150 nm に確認され、SWNTs が可溶化されていることを示している。

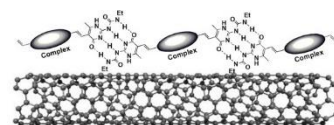


Fig. 2 錯体/SWNTs 複合体の模式図

3. 結果及び考察

3-1. 錯体の水素結合超分子ポリマー構造の観察とサイズの評価 (AFM および DLS 測定)

HOPG 基板表面に Ru-UPy のクロロベンゼン溶液をスピコートし、AFM 測定を行うとワイヤー状の構造体が確認できた (Fig. 3)。これより錯体ユニットは低極性溶媒中で水素結合により連結し、一次元超分子ポリマーのワイヤーを形成する

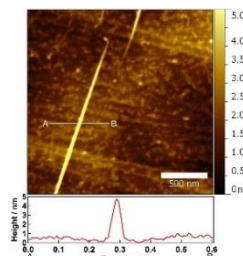


Fig. 3 Ru-UPy ワイヤーの AFM 像

ものと考えられる。また、錯体濃度を变化させた場合の溶液の DLS 測定の結果からは超分子構造のサイズは濃度に依存して 2 μm から 30 μm 程度の集合体を形成することがわかった。

3-2. Ru-UPy/SWNTs 複合体の AFM 像

マイカ基板上に複合体溶液をスピコートし、AFM 測定を行うと、ワイヤー状の構造体が確認され (Fig. 4)、SWNTs のバンドルが解かれて単一のナノワイヤー構造をとることが明らかとなった。

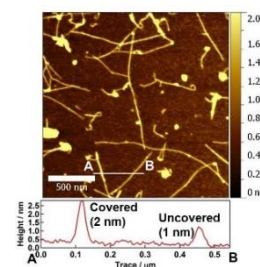


Fig. 4 Ru-UPy/SWNTs 複合体の AFM 像

3-3. Ru-UPy/SWNTs 複合体の電気化学

ITO 基板の上にドロップキャストした錯体/SWNTs 複合体膜のサイクリックボルタモグラムを Fig. 5 に示した。Ru-UPy 錯体由来の Ru(II/III)の可逆な酸化還元波が $E_{1/2} = +0.26$ V vs. Fc^+/Fc に観測された。このピーク電流値は掃引速度に対して一次に比例することから電極吸着種による電極応答であることが確認できた。

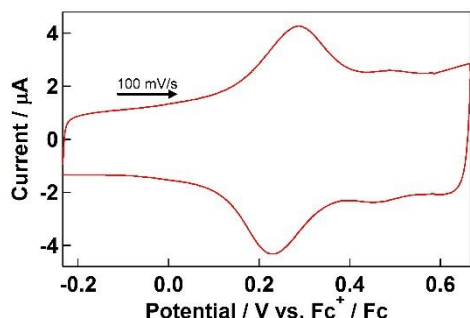


Fig. 5 ITO 電極上の Ru-UPy/SWNTs 複合体のサイクリックボルタモグラム (CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆) 中)

3-4. 酸による水素結合で連結した超分子ポリマーの開裂による SWNTs の不溶化

Ru-UPy/SWNTs 複合体溶液にトリフルオロ酢酸(TFA)を滴下すると直ちに SWNTs の沈殿が生成した(Fig. 6)。先の複合体修飾 ITO 電極セル内に TFA を添加すると Ru(II/III)由来の酸化還元波が消失した。これは酸により錯体間をつなぐ水素結合が開裂し SWNTs 表面から錯体がモノマーとして脱離し、SWNTs が再び凝集するため起こると考えられる。

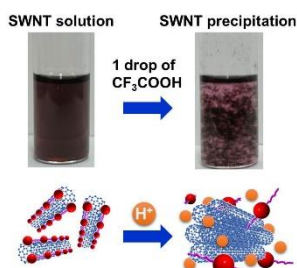


Fig. 6 Ru-UPy/SWNTs 溶液の酸添加前後の写真およびその変化の概念図

3-5. ラマンスペクトル

可溶化された錯体/SWNTs 複合体のラマンスペクトルでは RBM 領域において半導体性 SWNTs のピークのみが観測された(Fig.7)。このことは今回の M-UPy 錯体は半導体性 SWNT を選択的に可溶化させることがわかった。

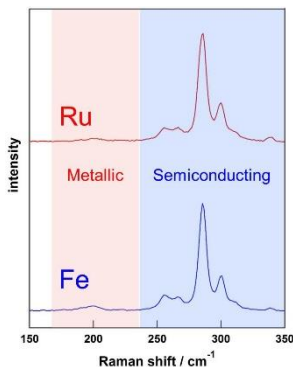


Fig. 7 錯体/SWNTs 複合体のラマンスペクトル

3-6. PLE マッピング測定

可溶化された SWNTs のカイラリティーを決

めるため PLE マッピング測定を行った。錯体/SWNTs 複合体溶液では(6, 5)および(7, 6)-SWNTs 由来の蛍光が観測された。よって、Ru-UPy および Fe-UPy は SWNTs のカイラリティーを選択的に可溶化することが可能であることがわかった。

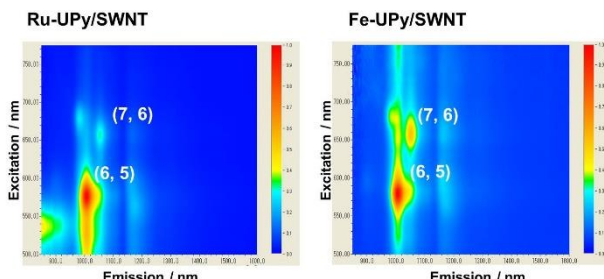


Fig. 8 錯体/SWNTs 複合体の PLE マッピング

3-7. 可溶化した SWNTs の I-V 測定

金アレイ電極上に錯体/SWNTs 複合体を載せ I-V 曲線を測定すると、非線形の応答を示した。これは半導体性 SWNTs のみが可溶化されたためだと考えられる。

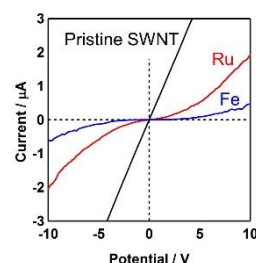


Fig. 9 錯体/SWNTs 複合体の I-V 曲線

4. 結論

両末端に水素結合部位を有する Ru, Fe 錯体を合成した。この錯体ユニットは水素結合により一次元に伸びた超分子錯体ポリマーを形成することを明らかにした。また、ポリマー化することで SWNTs 表面に吸着し、半導体性 SWNTs をキラル選択的に可溶化することに成功した。

謝辞

PLE マッピングの測定においてお世話になりました、東京理科大学理学部の根岸雄一教授、藏重亘助教に深く感謝いたします。

引用文献

- (1) A. Nishi, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 2, 640-646.
- (2) I. Pochorovski, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 4328-4331.

対外発表

6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), Jul. 25, 2017 (Melbourne)
他、ポスター発表 4 件、口頭発表 3 件