

ピラゾール部位を三座配位子側鎖に有するルテニウム錯体を用いた レドックス活性な表面構造体の作製

Layer-by-Layer Fabrication of Redox-active Network Structure Composed of Ruthenium Complexes Bearing Pyrazole Groups

応用化学専攻 小林 俊介
KOBAYASHI Shunsuke

1. 緒言

Metal-Organic Frameworks(MOF)は多様な構造を形成することから、ガス吸着、分子ふるいなど数多くの研究がなされてきた。近年では表面プライマー層を介したレドックス活性な SURMOF を作製することにより、その物質の持つレドックス特性を生かした電子デバイスや光デバイスを目指した研究が注目を集めている。本研究室ではこれまでに、側鎖にピリジル基をもつレドックス活性なルテニウム錯体を金属イオンとの錯形成により、電極表面上に細孔を持つ構造体を作製し、構造ユニットである錯体の酸化還元に伴う構造体の空孔部への分子の取り込みについて報告した^[1]。構造体の構造ユニットとしてレドックス活性な錯体を用いることで、分子取り込みを酸化還元によりコントロールすることに加え、光電変換機能などが期待される。そこで本研究では、レドックス活性な金属錯体をユニットとして金属イオンへの結合部位のピラゾール基を側鎖に持つ Ru 錯体を用いて、電極表面上に構造体を形成し、機能性分子デバイスの作製を目指した。(Fig.1)。ピラゾール基は2個の金属イオンを架橋して金属イオ

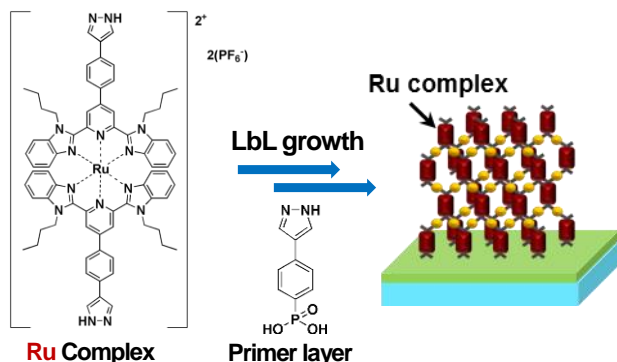


Fig.1 錯体の構造および錯体積層膜の模式図

ンを介したルテニウム錯体ネットワーク構造ができると考えられる^[2]。最初に、4-ピラゾリル4-フェニルホスホン酸を電極表面上に SAM 膜としてプライマー層をつくり、その上に Pd 錯体との錯形成さらにルテニウム錯体ユニットの配位により表面積層構造体を構築し、その電気化学応答性の評価を試みた。

2. 実験方法

プライマー層を修飾した ITO 基板に、Ru 錯体のピラゾール部位と Pd(II)イオンの逐次錯形成により錯体積層構造体を作製した。以後積層膜を (Ru-Pd)_n(n:層数)と記載する。電気化学測定は全て 0.1 M TBAPF₆/CH₃CN 溶液中で行った。

3. 結果および考察

3-1. Ru-Pd 表面構造体の作製および評価

(Ru-Pd)錯体の積層過程の追跡を、UV-vis 吸収スペクトルでは Ru 錯体の MLCT 遷移に由来する 526 nm の吸光度、および+0.45 V vs. Fc⁺/Fcに観測される Ru(II)/Ru(III)由来の酸化還元波の電荷量からモニターした。電荷量から得られる表面被覆量は、積層数の増加とともに直線的に増加すること

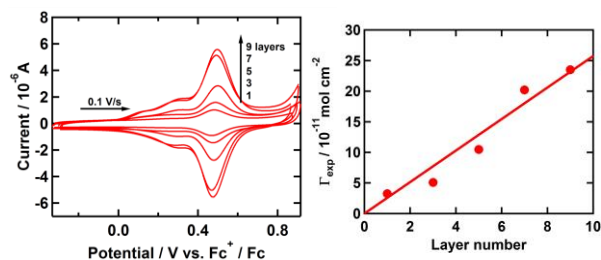


Fig.2 (左)0.1 M TBAPF₆/CH₃CN 溶液中における積層数の異なる修飾基板の CV, (右)表面被覆量

が分かった。このことから表面上で浸漬回数に応じて均一な錯体膜形成が行われていると考えられる(Fig.2)。

3-2. ITO 電極上の Ru-Pd 錯体膜の電気化学特性

ITO 電極表面上の Ru-Pd 錯体膜の空孔の有無について電荷の異なるレドックス活性プローブを用いて表面電極反応の観点から検討した。プローブ分子はフェロセン(Fc: $E_{1/2}=0$ V vs. Fc^+/Fc), トリメチルアンモニウムフェロセン(TMAFc⁺: $E_{1/2}=0.23$ V vs. Fc^+/Fc)を用いて測定を行った。

(Ru-Pd)₉ 積層膜 ITO 電極を用いて、各プローブ分子を添加した CV を Fig.3 に示した。フェロセンを添加した場合、フェロセンのレドックスピークは大きく歪み、錯体膜修飾により基板との電子の授受は遅くなっている。掃引速度を上げていくと還元波が減少し錯体膜の触媒波として観測されたため、掃引速度が速い場合は基板との電子移動よりも、錯体膜を介した酸化が優先的に起こっていると考えられる。一方、掃引速度が遅い場合はフェロセンの酸化還元波のみが観測されていることより、錯体膜内部を通り抜けて基板と直接電子の授受を行っていると考えられる。このことからプローブ分子は錯体膜内を通過して電子移動を行っていることが示唆された。錯体膜がカチオン性の場合、静電的反発によりカチオン性分子は空孔内部に入り込めずに電極との電子移動はブロックされ、カチオン性のフェロセン誘導体の酸化は錯体膜がメディエーターとして働き、電子の授受を行っていると考えられる^[1]。

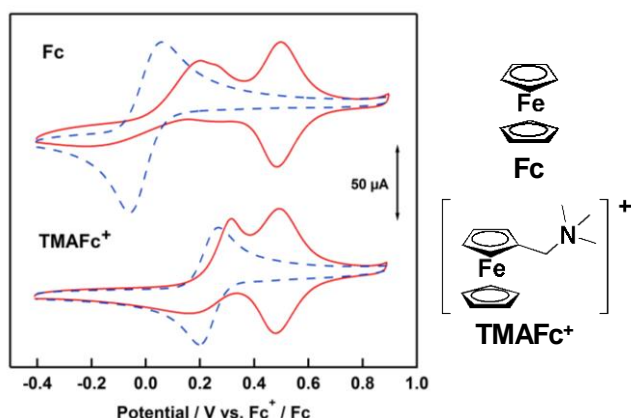


Fig.3 Ru-Pd 錯体膜修飾 ITO 電極にレドックス活性分子を添加した CV 図(掃引速度:100 mV/s, 実線:Ru-Pd 錯体 9 層積層膜, 破線:錯体未修飾基板での応答)

ITO を蒸着した水晶振動子上に(Ru-Pd)₉ 積層膜を作製し水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)測定を行った(Fig.4)。錯体膜の酸化還元により可逆的な周波数の増減が観測されたことより、酸化に伴い溶液中の陰イオン(PF₆⁻)が錯体膜内に取り込まれ、還元に伴い膜内部から放出されていることが分かった。周波数変化より求めた質量変化は 33.19 ng/cm² であり、被覆量より求めた質量変化の 18.51 ng/cm² を上回る値となった。また、フェロセンを添加して同様の測定を行った結果、錯体膜のみの質量変化とほぼ変わりなく、フェロセンの酸化還元による質量変化は観測されなかった。このことより膜を通り抜けたフェロセンの酸化還元は錯体膜に影響するイオンの出入りに関与していないと考えられる。

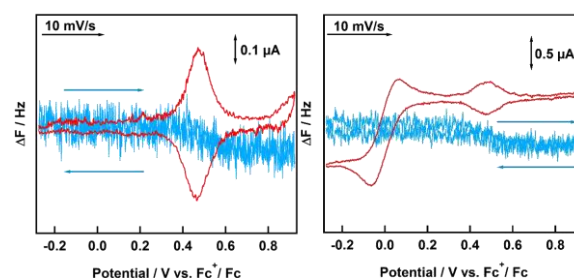


Fig.4 0.1M TBAPF₆/CH₃CN 溶液中での EQCM と CV との同時測定結果(左)(Ru-Pd)₉ 積層膜, (右)フェロセン添加

4. 結言

側鎖にピラゾール基を持つ新規 Ru 錯体を構造ユニットとして使い、Ru-Pd 錯体積層構造体を ITO 電極表面上に構築した。電気化学測定より、錯体膜の酸化に伴ってアニオンが取り込まれることや、プローブ分子は膜内に取り込まれて酸化されることが明らかになった。

参考文献

- [1] T. Shinomiya, *et al. Dalton Trans*, 2013, 42, 16166-16175
- [2] J. Zhang, *et al. Chem. Rev.*, 2012, 112, 1001-1033.

対外発表

- (i) 第 97 日本化学会春季年会(2017, Mar.), (ii) 6th ACCC(2017, July), 他ポスター発表 1 件