

固体表面に自己組織化された分子膜の構築とその表面状態評価に関する研究

研究代表者 研究員 芳賀正明 (中央大学理工学部応用化学科)

研究分担者 研究員 新藤 斎 (中央大学理工学部応用化学科)

1 緒言

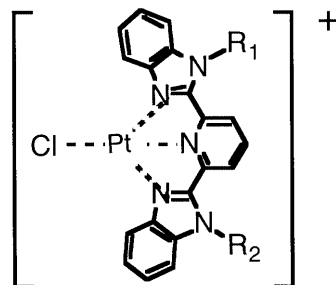
半導体の表面微細加工は今ナノメートルレベルに達しようとしているが、光による加工面での波長解像度の限界などで大きな壁に直面している。これを打開するためには、ナノスケールの分子マニピュレーションと表面原子・分子配列の理解が必須である。そこで、本研究は金属イオンと有機配位子との錯形成による機能性分子の表面への二次元配列を目指して合成化学(芳賀が分担)と物理化学的評価(新藤が分担)の両面から、規制された表面へのナノメートルレベルでの分子配列制御法ならびにその評価について共同して研究を行うことを目的にした。ここでは発光性白金錯体の気水界面での配向制御ならびに自己集合による分子集合膜のモルフォロジーのAFM観察と金表面での自己組織化膜について述べる。

2 白金錯体の配列制御による発光特性の制御

π -共役含窒素配位子を有する平面四配位白金錯体の発光は π -共役系配位子内の $\pi\pi^*$ 遷移、白金から配位子への電荷移動遷移(MLCT)および白金-白金相互作用により生成する白金-白金結合から配位子への電荷移動遷移(MMLCT)に基づくものが知られている。白金錯体の分子間相互作用を制御できれば、発光波長を制御することが可能となる。

2-1 実験

2-ビス(N-ドデシルベンズイミダゾリル)-6-(ベンズイミダゾリル)ピリジン(L18)あるいは2-(N-ドコシルベンズイミダゾリル)-6-(ベンズイミダゾリル)ピリジン(L22H)とテトラクロロ白金酸カリウムをDMSO/水中で還流して $[\text{Pt}(\text{L})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (L=L18 (1); L22H (2))を合成した(図1)。最終的な錯体の精製にはHPLCを用いた。得られた錯体は元素分析、エレクトロスプレー質量分析、NMRから同定した。気水界面での白金錯体の表面圧(π)-面積(A)等温線の測定および累積にはUSI-300LB製膜作成装置、発光スペクトルおよび発光寿命の測定には、それぞれSpex FluoroMax2装置および堀場NAES550型蛍光寿命測定装置を用いた。



Complex 1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$

Complex 2: $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{45}$

図1 気水界面でのLB膜作成に用いた白金錯体の構造

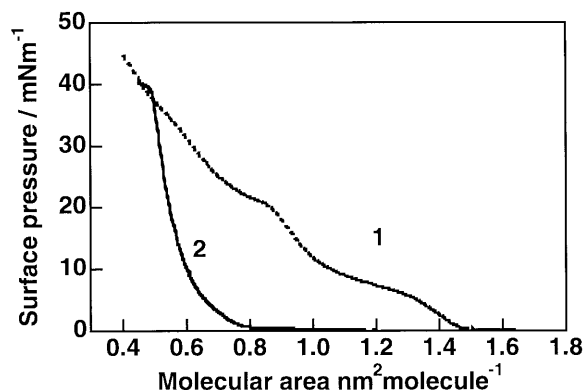


図2 白金錯体1, 2の気水界面上での π -A等温線(25°C)

2-3 結果と考察:

白金錯体をクロロホルムに溶かして気水界面に展開した時の π -A等温線を図2に示した。錯体2の π -A等温線は液体膨張膜から凝縮膜へと滑らかに圧縮され、顕著な相転移は見られない。また、得られた分子占有面積は $0.6\text{nm}^2\text{molecule}^{-1}$ で錯体1の約 $1/3$ でアルキル基だけの違いだけでは説明できない。気水界面での配向に違いがあることが予想される。錯体2の分子モデルから錯体平面が水面に垂直な配向をとりアルキル基が立った構造として説明できる。溶液中での吸収スペクトルは濃度依存性を示し、濃度が 10^{-4}M 以上では550nmに新たな吸収帯が観測された。また310nmと350nm付近の吸収極大を比べた時に濃度増加に伴い、310nmの増加する割合が大きく、配位子間の π - π 相互作用がその原因として考えられる。

これらの白金錯体は気水界面から石英ガラス上に累積できる。表面圧 25mNm^{-1} で累積していった場合の白

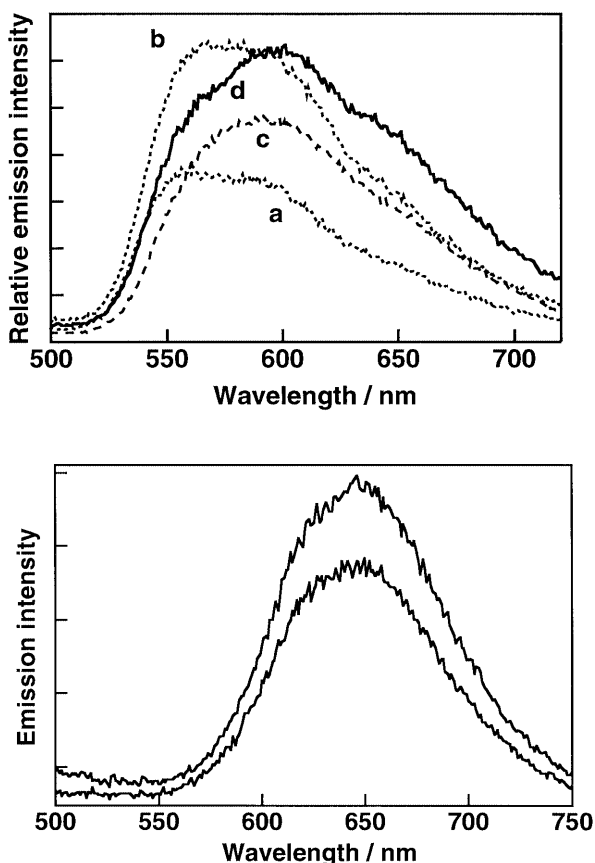


図3 白金錯体の室温での発光スペクトル
 (A) LB膜での引き上げ時の表面圧依存性：
 (a) 5mN, (b) 15mN, (c) 25mN, (d) 35mNm⁻¹.
 (B) キャスト膜：励起波長 380nm (上段) と 465nm (下段)

金錯体 LB 膜の累積中の 317nm での吸光度変化を累積層数に対してプロットすると 20 層まではよい直線となり、累積比はほとんど 1 で Y 型の累積膜として気水界面から基板に写し取れることがわかった。錯体 1 の一層だけ累積した累積膜の発光スペクトルを図 3 に示した。クロロホルムからのキャストフィルムから得られる蛍光スペクトルも合わせて示した。キャスト膜の蛍光極大は 670nm に見られる。LB 膜では 570nm ならびに 600nm に極大が見られ二つの成分からの発光であることがわかる。錯体 2 ではキャストフィルムが 670nm に対して LB 膜は 670nm と 620nm に極大波長を示す。MMLCT 帯は白金間相互作用を反映する指標と考えられるが、錯体 1 では疎水性が強く白金-白金間相互作用が LB 膜では起こりにくい。一方、錯体 2 では錯体の親水性が増し、白金平面がかなり垂直に配向しているために白金間の相互作用が大きくなり、キャスト膜と LB 膜で大きな発光波長に差が見られなかったと考えられる。以上の結果から、長鎖アルキル基を有する白金錯体の気水界面での分子配向は、錯体の親水性、疎水性のバランスをコントロールすることより配向制御でき、MMLCT

帯を指標としてモニターできることがわかった。

3 界面での錯体の自己集合膜の形成とその形態

両親媒性化合物はミセルや逆ミセルなど多様な分子集合状態をとることから、最近無機層状化合物やバイオミネラリゼーションなどの無機有機複合体の分子骨格形成のための鋳型として用いられるようになってきた。多種多様な集合状態をとる場合の両親媒性化合物間に働く相互作用としては静電的なクーロン相互作用、疎水相互作用、水素結合などがあり、これらのバランスとしてモルフォロジーが決まると考えられている。これら比較的弱い分子間相互作用に加えて、共有結合や配位結合などの強い分子間相互作用を組み合わせれば、新しい物質群を作り出すことができる。実際にこれまでにこのような方法で多くの新しい無機有機メソ構造体が合成されてきた。我々は、錯体分子の構成ユニットから出発して、界面での錯形成過程を利用して 2 次元方向に錯体の配列・配向を制御させ、この 2 次元層間を別の相互作用で繋ぐことで 3 次元積層を行い、新しい無機有機複合体を合成しようと試みている。

本研究で用いた長鎖アルキル基を有する配位子 2,6-ビス(N-オクタデシルベンズイミダゾリル)ピリジン(L18)を有する両親媒性 Ru 錯体は C₂ 対称をもち、二本アルキル鎖をもつことから安定な LB 膜を形成する。また第二配位子を変化させることで界面での錯体の電荷あるいは錯形成能を付与することができる。これまでに合成した錯体を図 4 に示した。ここでは、新たに合成した LB 錯体膜の分子集合形態とその性質について述べる。

3-1 実験

2,6-ビス(オクタデシルベンズイミダゾリル)ピリジン

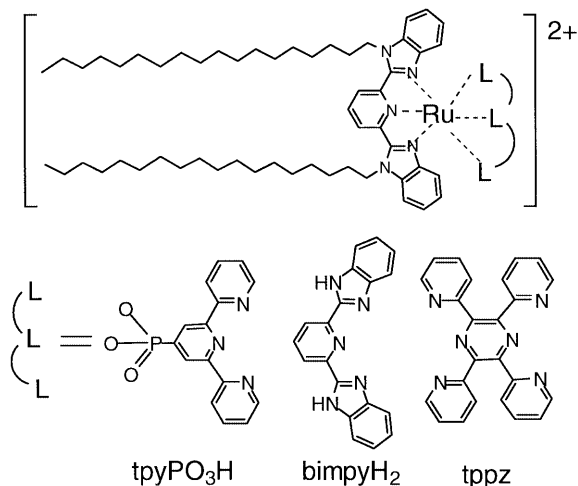


図4 新規に合成した両親媒性ルテニウム錯体の構造

(L18)を有する一連のルテニウム錯体[Ru(L18)(L)](PF₆)₂(L=2,6-ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジン,ターピリジンホスホン酸)を新規に合成した。 π -A等温線の測定にはUSI-300LB製膜装置を用いた。AFM観察のための試料は、気水界面から一定表面圧でマイカ表面に写し取り乾燥後、測定した。また、電気化学測定は酸化インジウム-酸化スズ透明電極にLB錯体膜を単分子層として写し取り、水溶液中で測定した。

3-2 結果と考察

2,6-ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジンを含むRu錯体, [Ru(L18)(bimpyH₂)]²⁺, は二塩基性酸であり, pKa値が6.4と7.9である。この錯体の π -A等温線は下層液のpHに大きく依存する。下層液がpH2.89の時には表面圧20mNm⁻¹で相転移を起こす。下層液がpH9.21の時には相変化は見られずに凝縮相へと変化する。2番目の極限面積は1.30nm²/分子となり, pHによらずほぼ一定となる。この極限面積は分子がC₂軸に垂直に立ったとした時の分子モデルから得られた面積とよい一致を示す。また、気水界面でのUVスペクトルはRuから配位子への電荷移動吸収帯(MLCT)が溶液中に比べて極端に小さくなっており, 分子が垂直配向していることを示唆している。このRu錯体は垂直法によりITO電極上に累積が可能である。一層累積したITO電極のサイクリックボルタモグラムのpH依存性を図5に示した。酸化電位は溶液のpHとともに直線的に変化し, プロトン共役電子移動がLB膜上で起こっていることを示している。

[Ru(L18)(tpyz)]²⁺錯体の π -A等温線測定から極限分子面積1.55nm²/分子であり, 分子は界面でC₂軸を界面に垂直に立てて安定な固体膜を形成していることがわかった。単層膜としてマイカ上に移してAFMでモルフォロジーを観察したところ, 平板状のドメイン形成を

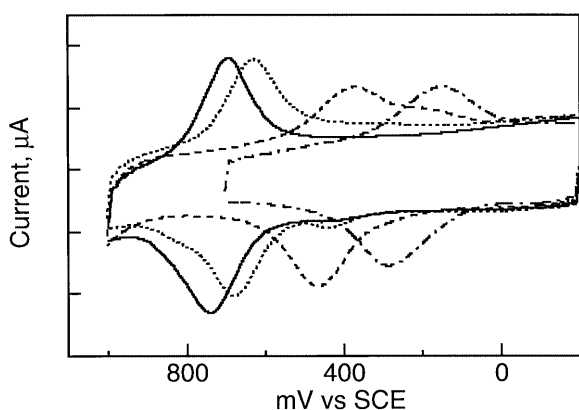


図5 一層累積したITO電極のサイクリックボルタモグラムのpH依存性: 左よりpH1.59, 2.66, 5.55, 7.67

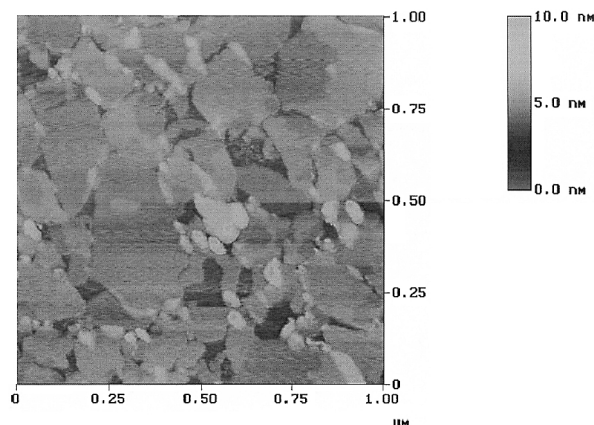


図6 一層だけマイカ上に写し取ったルテニウム錯体-チタニアナノシート複合体LB膜のAFM像(引き上げ圧15mNm⁻¹)

していることが明らかになった。ところが, 第2配位子をtpyPO₃Hに変えるとモルフォロジーが大きく変化してストライプ形となる。詳しい観察から, このような変化は共通のnmスケールの小さな円形ドメインが成長していく際に互いの相互作用の違いで異なるメゾ構造となることを示唆している。また, [Ru(L18)(tpyPO₃H)]²⁺錯体は第2配位子からの他金属イオンへの配位が可能であり, 実際Cd²⁺やMn²⁺などとの1:1錯形成が起こり, 層状構造が安定に存在することがX線回折パターンから明らかになった。また, 剥離したチタニアナノシートの懸濁液を下層液としてルテニウム錯体をLB膜として展開した場合には表面圧が高い場合にのみルテニウム錯体とチタニアナノシートが同時にきれいにガラス基板上に累積できる。一層だけマイカ上に写し取ったルテニウム錯体-チタニアナノシート複合体LB膜のAFM像を図6に示した。この複合体をITO電極上に累積した修飾電極は光応答性を示し, 光電変換材料として用いることができる。

4 ルテニウム錯体の金および酸化物固体表面上へのSAM膜:

金表面へのSAM膜としてアルカンジスルファイド基を, 酸化物表面に固定するためにホスホン酸基をそれぞれ側鎖に有するビス(2-ベンズイミダゾリル)ピリジン基を有するルテニウム錯体を合成した(図7)。表面へのSAM膜としてはアルキル基の長さとしては, 炭素数6, 8および12個のものを合成した。

4-1 実験

4-2 結果と考察

このSAM表面の接触角測定では酸性側で72度, アルカリ側になると55度となりより親水性になることが

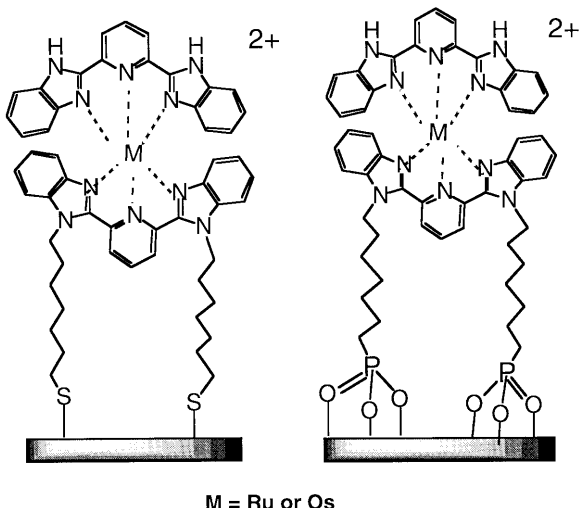


図7 アルカンジスルファイド基およびホスホン酸基をそれぞれ側鎖に有するビス(2-ベンズイミダゾリル)ピリジン基を有するルテニウム錯体の構造

わかる。Ru(II/III)の酸化電位は溶液のpHに依存し、期待通り界面でもプロトン共役電子移動系として働くことがわかった。酸化電位のpH依存性を表したブルーベア図からSAMにした場合のpKa値は炭素数8の場合には $pK_{a1} = 5.8$ と $pK_{a2} = 7.8$ と溶液中で得られた6.3と8.1と大きな変化はないことがわかった。また、炭素数が12になると、SAMの $pK_{a1} = 6.5$ と $pK_{a2} = 8.5$ と小さいながらpKa値の増加が観測された。フェロセンチオールとの混合系を用いると狭い範囲($2 < \text{pH} < 5$)であるが、微小なpHセンサーとしてフェロセン基準に溶液のpHをモニターできる。これまで金電極上ではポリピリジンなどの含窒素配位子のRu錯体は電位が金電極の電位窓の限界に近く測定がかなり難しかった。今回用いたベンズイミダゾリルピリジン誘導体は、 σ 供与性が強く π 受容性の小さな配位子で電位範囲が測定範囲内である。さらに、SAM膜での積層化を進めるために両側にホスホン酸基をもつルテニウム錯体を合成した。この錯体はシリカゲルやITO電極などの酸化物表面に固定化することができ、ITO電極上に混合原子価二核錯体を多積層化することが可能となった。この、ホスホン酸基は種々の酸化物表面に化学吸着可能であるので、 TiO_2 や WO_3 など半導体表面や超微粒子表面に固定可能である。今後、機能性触媒としての用途など実用面での検討も行っていきたい。

5 結語

2,6-ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジンを基本骨格とした配位子系を用いて表面に集積化可能な錯体分子を合成した。LB法を用いた気水界面への分子配列ならびに

官能基の表面親和性を利用した固液界面への自己集積化の両面から分子配列ならびに配向制御について検討した。酸化還元活性を有するルテニウム表面錯体系は、光、プロトン、電子などに応答できる機能性表面を作り出すことができる有望な材料である。

6 発表論文

- 1) Masa-aki Hagua, Kezhi Wang, Noriaki Kato and Hideaki Monjushiro, "Electrochemical Properties of Dinuclear Ru Complex Langmuir-Blodgett Films Towards Molecular Electronics", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 337, 89-92 (1999)
- 2) Kezhi Wang, Mas-aki Haga, and Hideaki Monjushiro, "Highly Ordered LB Films of a Novel Ferric Schiff Base Complex", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 337, 133-136 (1999)
- 3) T. Teranishi, M. Haga, Y. Shozawa, and M. Miyake, "Self-Organization of Au Nanoparticles Protected by 2,6-Bis(1'-(8-thiooctyl)-benzimidazol-2-yl)pyridine", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4237 (2000)
- 4) H. Shindo, K. Shitagami, T. Sugai and S.Kondo, "Detection Mechanism of S-O Tilt Directions on $\text{CaSO}_4(100)$ with Frictional Force Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(7B), 4501-4503 (2000).
- 5) K. Wang, M. Haga, H. Monjushiro, M. Akiba and Y. Sasaki, "Luminescent Langmuir-Blodgett Films of Platinum(II) Complex, $[\text{Pt}(\text{L}18)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (L18 = 2,6-Bis(1-octadecylbenzimidazol-2-yl)pyridine)" *Inorg. Chem.*, 39, 4022-4028 (2000)