



分子性ナノシートの新展開

東京大学 坂本良太

究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」の主流は結晶性層状化合物を由来とする無機ナノシートであり、これを活物質とするエレクトロニクス・スピントロニクス・フォトンクスがブレイクスルーをもたらすべく精力的に研究されている。一方、有機分子・金属イオンから二次元構造を直接紡ぎ上げる分子性ナノシートの実現はここ 10 年間のものであり、萌芽的な研究対象である。

筆者は機能性を有する分子性ナノシートの構築に挑戦している。その一つがテルピリジン金属錯体ナノシート (図 1a-c) である [*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5359]。水相に金属イオン (Fe^{2+} 又は Co^{2+}) を、有機相に三叉テルピリジン配位子を溶解させ、両者を積層する液液界面合成法により厚さ 10-300 nm (反応時間により制御可) のナノシート積層体が形成される (図 1d)。このナノシート積層体が固体化デュアルエレクトロクロミックデバイスの活物質として利用可能であることを実証した (図 1e-g) デバイス構造は ITO/Co ナノ

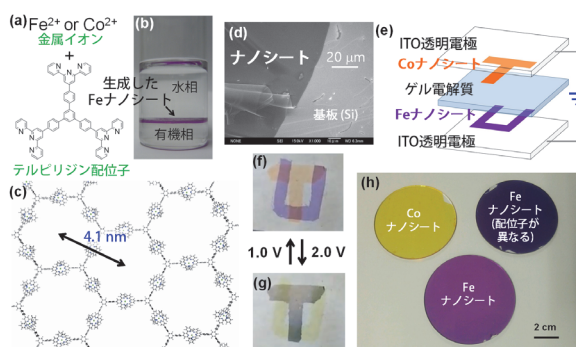


図 1 (a-c) テルピリジン鉄またはコバルト錯体ナノシートの組成、液液界面合成 (Fe^{2+}), および構造. (d) Fe ナノシートの SEM 像. (e) 固体化デュアルエレクトロクロミックデバイスの構造. (f, g) 電圧印加時の色変化. (h) 大面積ナノシート.

シート/電解質ポリマー/Fe ナノシート/ITO である。ITO の両極に可変電圧を印加することで、Fe ナノシートで刻まれた U の文字は青紫色 (Fe^{2+}) と薄い黄色 (Fe^{3+}) との間を、Co ナノシートで描かれた T の文字はオレンジ色 (Co^{2+}) と紺色 (Co^{+}) との間をそれぞれ可逆にスイッチすることができる。

中心金属を Zn^{2+} に変更すると、紫外光照射により青色発光を示す無色透明の大面積ナノシート積層体が構築できる (図 2a-d)。ナノシート骨格自体はカチオン性であり、カウンターアニオン (BF_4^-) を有する (図 2a)。これを利用し、アニオン性色素分子のエタノール溶液にナノシートを浸漬することで色素分子導入を行った (図 2e, f)。図 2e の通り、ナノシートは色素分子により赤く染色され、またここに紫外光を照射すると、色素分子からの赤色発光がナノシートからの青色発光を凌駕する (図 2f)。分光測定によりナノシートから色素分子へ効率よく光エネルギーが伝達されることが確かめられた。人工光合成や太陽光発電などに応用可能な、光エネルギーを効率よく捕集・伝達するナノ材料としての利用が見込まれる。

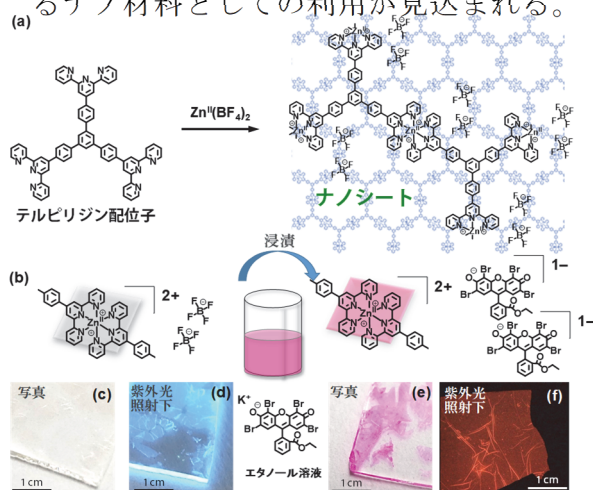


図 2 (a) テルピリジン亜鉛錯体ナノシートの構造. (b) アニオン交換による色素分子導入. (c) ナノシートの写真. (d) 紫外光照射下におけるナノシートの写真. (e) 色素分子を導入したナノシートの写真. (f) 紫外光照射下における色素導入ナノシートの写真.