

令和 4 年 9 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03028

研究課題名(和文)ジピリン金属錯体分子科学・低次元系の新展開：高次光機能の開拓

研究課題名(英文) New Development in Dipyrrin Metal Complex Molecular and Low-Dimensional Science: Exploration of Evolutional Phofunctions

研究代表者

坂本 良太 (Sakamoto, Ryota)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：80453843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：ジピリンは2つのピロール環がメチンにより連結された平面分子である。発達した電子系と π - π^* 遷移に基づく強い光吸収を特徴とする。脱プロトン化により1価の二座アニオン性配位子として機能し、様々な金属イオンと自発的に錯形成しビス(ジピリナト)金属(II)錯体などの中性錯体を生成する。本研究ではらせん構造・非対称構造を有するジピリン金属錯体ナノワイヤを合成した。前者では円偏光発光の増強に成功した。一方、後者においては光電変換波長の拡張を達成するとともに、発光量子収率の増大、ワイヤ内高速励起子移動の存在とその実証の新規方法論を発見・提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、ジピリン金属ナノワイヤを用いた独創的・革新的な光機能性分子・ナノ材料を創製した。具体的には、応用面・社会面からの要請も大きい円偏光発光(CPL)および光電変換能を有するナノワイヤを構築した。CPL物質は3次元ディスプレイ・セキュリティーペイント・光通信など、次世代の高度光材料として期待される。一方、光電変換はエネルギー問題解決の有力な解決策の一つに数えられている。今後の社会実装が期待される成果を得た。学術的には、ワイヤ内励起子移動の新しい実証法を提案した点に重要性が存在する。

研究成果の概要(英文)：Dipyrrin is a planar molecule consisting of two pyrrole rings linked by a methine linker. It is characterized by a well-developed π -electron system and strong optical absorption based on the π - π^* transition. It functions as a univalent bidentate anionic ligand by deprotonation, and spontaneously complexes with various metal ions to form neutral complexes such as bis(dipyrrinato)metal(II) complexes. In this study, dipyrrin metal complex nanowires with helical and asymmetric structures were synthesized. In the former case, we succeeded in enhancing circularly polarized luminescence. In the latter case, we achieved an extension of the photoelectric conversion wavelength, increased the luminescence quantum yield, and discovered and proposed a novel methodology for the existence and demonstration of fast exciton transfer in the wire.

研究分野：金属錯体

キーワード：ジピリン 亜鉛 金属錯体 光物性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ジピリンは2つのピロール環がメチンにより連結された平面分子である。発達したπ電子系と¹π-π*遷移に基づく強い光吸収を特徴とする。脱プロトン化により1価の二座アニオン性配位子として機能し、様々な金属イオンと自発的に錯形成しビス(ジピリナト)金属(II)錯体などの中性錯体を生成する。申請者は過去5年間、ジピリン金属錯体の分子科学・低次元系の研究を推進し、以下の研究成果を得た。非対称ジピリン錯体の強発光性の発見[1,2]、ワイヤ繊維一本一本を剥離可能なジピリン錯体一次元ナノワイヤの構築[3]、光電変換能を示すジピリン錯体二次元ナノシートの創製[4,5]。

2. 研究の目的

本研究課題では、上記研究成果を更に発展させ、独創的・革新的な光機能性分子・ナノ材料を創製する。応用面・社会面からの要請も大きい円偏光発光(CPL)および光電変換をターゲットとする。CPL物質は3次元ディスプレイ・セキュリティペイント・光通信など、次世代の高度光材料として期待される。一方、光電変換はエネルギー問題解決の有力な解決策の一つに数えられている。この他、長距離・高速の励起子移動など、革新的光物性を支援する特性の追究も行う。

3. 研究の方法

ジピリン錯体一次元らせんワイヤ(以下、らせんナノワイヤ)(*R/S*)-P3の合成スキームを図1aに示す[6]。芳香族リンカーとしてキラルなビナフチルを有するジピリン架橋配位子(*R/S*)-L3を設計・合成した。ついで(*R/S*)-L3を酢酸亜鉛と有機溶媒中で反応させ、(*R/S*)-P3を沈殿として得た。(*R/S*)-P3の凝集体はトルエンなどの有機溶媒中で超音波処理することで単一分子鎖に

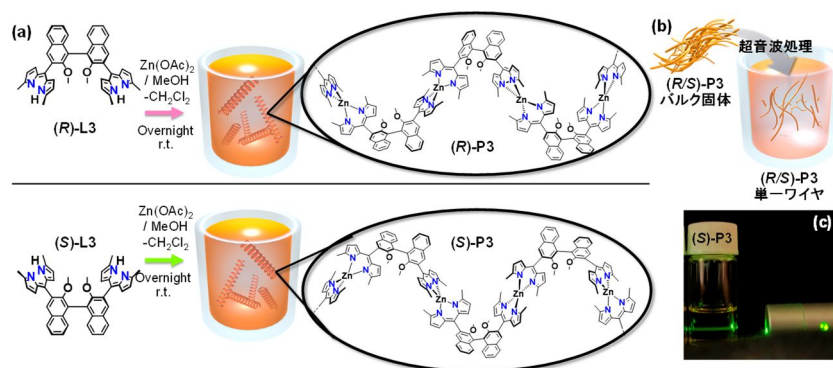


図1 (a) らせんナノワイヤ(*R/S*)-P3の合成. (b) 単一ワイヤへの剥離. (c) ナノワイヤ(*S*)-P3のチンダル現象. (d) ナノワイヤ(*S*)-P3のAFM像.

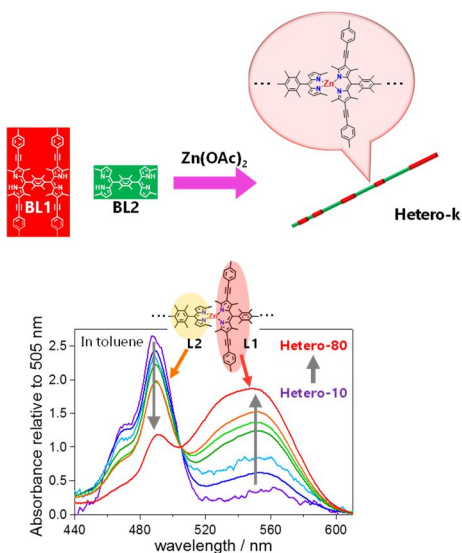


図2. (a) ヘテロナノワイヤ Hetero-kの合成スキーム. (b) Hetero-kのトルエン中における吸収スペクトル. 剥離することができる(図1b,c).ジピリン錯体一次元ヘテロナノワイヤ(以下、ヘテロナノワ

イヤ)は二種類のジピリン架橋配位子 **BL1** と **BL2** をジクロロメタン/メタノール中で亜鉛イオンと混合し数日静置することで合成される(図 2a) [7]. 不溶性固体として配位コポリマー粉末が沈殿するので、ろ過によってこれを回収した。得られたナノワイヤの凝集体をトルエン分散媒中で超音波処理することにより単分子鎖一本一本に剥離することができる。光物性を調べるため、配位子の混合割合を変えた 7 種類のヘテロナノワイヤ **Hetero-k** (k は **BL1** の混合割合%を表す)を調整した。図 2b に **Hetero-k** トルエン分散液の吸光スペクトルを示した。二種類のジピリン **BL1** および **BL2** に由来する二つの吸収ピークがそれぞれ 550 nm と 490 nm に確認された。未配位のジピリン架橋配位子に比べてこれらの吸収ピークが長波長シフトしていることから、亜鉛イオンとの錯形成反応が進行したことが確かめられた。二つのピークの強度比は配位子の混合割合によって変化し、その強度比からヘテロナノワイヤ中の **BL1** のモル比率 x を決定した。得られたヘテロナノワイヤ・らせんナノワイヤを用いて次項の追究を行った。

4. 研究成果

らせんナノワイヤ(**R/S**)-**P3** の CPL 特性を評価するために、参照化合物として対応する単核錯体(**R/S**)-**M3** を合成・使用した(図 3a)。(**R/S**)-**P3** と(**R/S**)-**M3** の吸収および円偏光二色性(CD)スペクトルを図 3b に示した。(**R/S**)-**P3** については亜鉛錯体を 1 ユニットとして規格化している。吸収スペクトルについては(**R/S**)-**P3** と(**R/S**)-**M3** でほぼ同一であり、(**R/S**)-**P3** における亜鉛錯体ユニット間の電子相互作用はほぼ存在しない。しかしながら、コットン効果の強度は(**R/S**)-**P3** において大幅に増強された。吸収の非対称性因子 g_{abs} の絶対値の平均値は(**R/S**)-**P3** と(**R/S**)-**M3** でそれぞれ 2.5×10^{-3} , 0.36×10^{-3} であった。(**R/S**)-**P3** がらせん形状をとることでキラリティが増強されることが示唆された。キラリティ増強は発光挙動にも見られた(図 3c)。発光極大波長は吸収と同様、(**R/S**)-**P3** (529 nm) と(**R/S**)-**M3** (526 nm) でほとんど差がなく、電子的な相互作用は小さいことが分かる。発光量子収率は(**R/S**)-**P3** ($1.31 \pm 0.05\%$) が(**R/S**)-**M3** ($0.97 \pm 0.05\%$) よりも大きかった。さらには、(**R/S**)-**P3** における CPL 強度の増大が確認された。発光の非対称性因子 g_{PL} の絶対値の平均値は(**R/S**)-**P3** と(**R/S**)-**M3** でそれぞれ 2.3×10^{-3} , 0.39×10^{-3} であった。一連の発光挙動は、(**R/S**)-**P3** らせん構造を取ることでより振動失活が抑制されていること、ピナフチルリンカー由来のキラリティが増強または固定化されていることに起因すると考えられる。

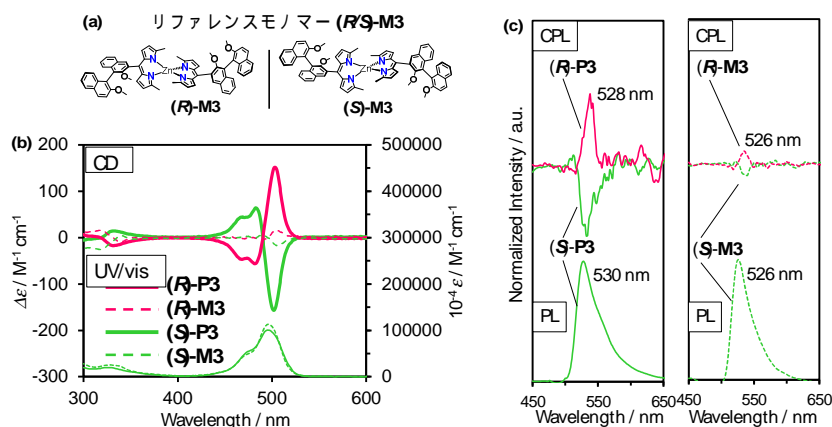


図 3. (a) リファレンスモノマー錯体(**R/S**)-**M3**. (b) (**R/S**)-**P3** および(**R/S**)-**M3** のトルエン中における吸収および CD スペクトル. (c) (**R/S**)-**P3** および(**R/S**)-**M3** のトルエン中における発光および CPL スペクトル.

Hetero-k トルエン分散液の発光特性を調査した。550 nm の励起光で **BL1** を励起すると、**BL1** 由来の蛍光が 600 nm に観測された。一方、490 nm の励起光を用いて **BL2** を励起した場合、 x の大きなサンプル(**Hetero-40** から **Hetero-80**)については **BL1** からの蛍光のみが観測された。このことは **BL2** で生じた励起子が **BL1** へ完全に移動したことを示している。 x の小さなサンプル(**Hetero-10** から **Hetero-30**)については **BL1** の発光とともに **BL2** からの蛍光も検出され、二重発光特性を示した。分子鎖中の **BL1** の割合が少なくなると、**BL2** から **BL1** に到達できない励起子も存在するようになるため **BL2** での発光も見られるようになったことが読み取れる。励起子移動についてさらなる実験と考察を行った結果、ヘテロナノワイヤの主たる励起子移動は分子鎖内で起こる一方、分子鎖間移動は無視できることが分かった。調製した **Hetero-k** が励起子移動挙動を示すこととあわせて考えると、**Hetero-k** 分子鎖内の非対称配位構造の存在が裏付けられる。次に、**Hetero-k** の発光量子収率測定を行った。図 4 は x と量子収率 Φ_F の関係を示したものである。ここで、ヘテロナノワイヤの Φ_F は励起波長依存性を示した。この現象は非対称錯体が対称錯体よりも効率よく発光するという単核錯体研究の結果と一貫している。550 nm 励起のグラフ(図 4b)を見ると、 Φ_F は x の減少とともに増加していく。分子鎖中の **BL1** の割合が少なくなるほど非対称錯体要素の割合が対称錯体要素に比べて多くなるため、配位コポリマ

一の蛍光効率向上につながる。490 nm で励起したとき (図 4a) も同様に x の減少によって Φ_F の向上が見られるが, $x = 0.3$ 付近を境に Φ_F は減少傾向に転じた。これは BL2 に生じた励起子が分子内移動で非対称錯体部位に到達できなくなることに対応している。結果として, **Hetero-k** は **Homo-1** ($\Phi_F = 0.08$) や **Homo-2** ($\Phi_F = 0.10$) よりも高い値を示し, **Homo-1** の 4 倍にあたる 32% まで発光効率の向上が見られた。

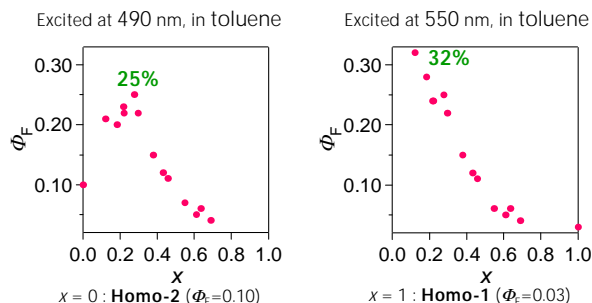


図 4. **Hetero-k** の x に対する (a) 490 nm 励起; (b) 550 nm 励起における発光量子収率のプロット。

図 4a に示した Φ_F - x の特徴的なベルカーブを手掛かりとして, ヘテロナノワイヤにおける分子鎖内励起子移動過程の追究を行った。図 5 に示す励起子ホッピングモデルを構築し, このモデルに基づく数値シミュレーションを手製のプログラムを用いて行った。すると励起子移動頻度が大きくなると上記ベルカーブが再現されることが分かった。励起子ホッピングの頻度は $24\text{--}43\text{ ns}^{-1}$ と見積もられ, 高速の励起子移動の存在が示された。本手法は高速分光を用いずに励起子ホッピングの存在を初めて証明した, 独創的な結果である。

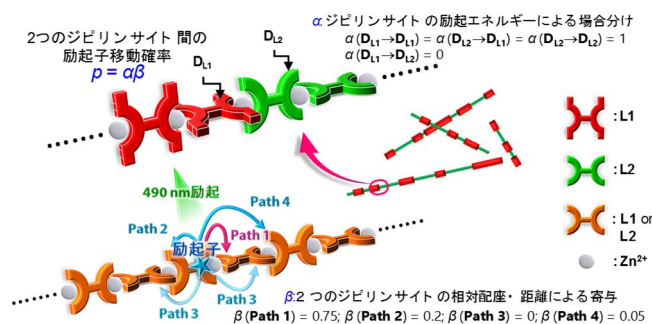


図 5. **Hetero-k** における励起子ホッピングモデル。

< 引用文献 >

- [1] **Ryota Sakamoto**, * Toshiki Iwashima, Julius F. Kögel, Shinpei Kusaka, Mizuho Tsuchiya, Yasutaka Kitagawa, Hiroshi Nishihara* “Dissymmetric Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complexes: Rich Variety and Bright Red to Near-Infrared Luminescence with a Large Pseudo Stokes Shift” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5666–5677.
- [2] Julius F. Kögel, Shinpei Kusaka, **Ryota Sakamoto**, * Toshiki Iwashima, Ryojun Toyoda, Mizuho Tsuchiya, Ryota Matsuoka, Takamasa Tsukamoto, Junpei Yuasa, * Yasutaka Kitagawa, Tsuyoshi Kawai, * Hiroshi Nishihara* “Heteroleptic [Bis(oxazoline)](dipyrrinato)zinc(II) Complexes: Bright and Circularly Polarized Luminescence from an Originally Achiral Dipyrrinato Ligand” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1377–1381.
- [3] **Ryota Sakamoto***, Ken Hoshiko, Qian Liu, Toshiki Yagi, Tatsuhiro Nagayama, Shinpei Kusaka, Mizuho Tsuchiya, Yasutaka Kitagawa, Wai-Yeung Wong*, Hiroshi Nishihara* “A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet” *Nature Commun.* **2015**, *6*, 6713.
- [4] **Ryota Sakamoto***, Toshiki Yagi, Ken Hoshiko, Shinpei Kusaka, Ryota Matsuoka, Hiroaki Maeda, Zheng Liu, Qian Liu, Wai-Yeung Wong*, Hiroshi Nishihara* “Photofunctionality in Porphyrin-Hybridized Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Micro- and Nanosheets” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3526–3530.
- [5] Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, **Ryota Sakamoto**, * Mizuho Tsuchiya, Ken Hoshiko, Yoshiyuki Nonoguchi, Eiji Nishibori, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara* “Bis(dipyrrinato)metal(II) coordination polymers: crystallization,

exfoliation into single wires, and electric conversion ability” *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853-2858.

[6] Risa Aoki, Ryojun Toyoda, Julius F. Kögel, **Ryota Sakamoto**,* Jatish Kumar, Yasutaka Kitagawa, Koji Harano, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara* “Bis(dipyrinato)zinc(II) Complex Chiroptical Wires: Exfoliation into Single Strands and Intensification of Circularly Polarized Luminescence” *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024-16027.

[7] Ryojun Toyoda, **Ryota Sakamoto**,* Naoya Fukui, Ryota Matsuoka, Mizuho Tsuchiya, Hiroshi Nishihara “A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification” *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau0637.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Pal Tigmansu, Doi Shotaro, Maeda Hiroaki, Wada Keisuke, Tan Choon Meng, Fukui Naoya, Sakamoto Ryota, Tsuneyuki Shinji, Sasaki Sono, Nishihara Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Interfacial transmetallation synthesis of a platinadithiolene nanosheet as a potential 2D topological insulator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5218 ~ 5225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC01144G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liu Yurong, Sakamoto Ryota, Ho Cheuk-Lam, Nishihara Hiroshi, Wong Wai-Yeung	4. 巻 7
2. 論文標題 Electrochromic triphenylamine-based cobalt(II) complex nanosheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9159 ~ 9166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9tc02257k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Olaru Marian, Koegel Julius F., Aoki Risa, Sakamoto Ryota, Nishihara Hiroshi, Lork Enno, Mebs Stefan, Vogt Matthias, Beckmann Jens	4. 巻 26
2. 論文標題 Tri- and Tetranuclear Metal String Complexes with Metallophilic d10- d10 Interactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 275 ~ 284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Guan Jingyan, Pal Tigmansu, Kamiya Kazuhide, Fukui Naoya, Maeda Hiroaki, Sato Tetsu, Suzuki Hajime, Tomita Osamu, Nishihara Hiroshi, Abe Ryu, Sakamoto Ryota	4. 巻 12
2. 論文標題 Two-Dimensional Metal-Organic Framework Acts as a Hydrogen Evolution Cocatalyst for Overall Photocatalytic Water Splitting	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3881 ~ 3889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c05889	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 坂本 良太、西原 寛	4. 巻 72
2. 論文標題 分子性ナノシートの新展開	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 344-346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Do Truong Giang, Hupf Emanuel, Lork Enno, Koegel Julius F., Mohr Fabian, Brown Alex, Toyoda Ryojun, Sakamoto Ryota, Nishihara Hiroshi, Mebs Stefan, Beckmann Jens	4. 巻 2019
2. 論文標題 Aurophilicity and Photoluminescence of (6-Diphenylpicogenoacenaphth-5-yl)gold Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 647 ~ 659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201801190	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toyoda Ryojun, Sakamoto Ryota, Fukui Naoya, Matsuoka Ryota, Tsuchiya Mizuho, Nishihara Hiroshi	4. 巻 5
2. 論文標題 A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaau0637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aau0637	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Risa Aoki, Ryojun Toyoda, Julius F. Koegel, Ryota Sakamoto, Jatish Kumar, Yasutaka Kitagawa, Koji Harano, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara	4. 巻 139
2. 論文標題 Bis(dipyrinato)zinc(II) Complex Chiroptical Wires: Exfoliation into Single Strands and Intensification of Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 16024-16027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b07077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mizuho Tsuchiya, Ryota Sakamoto, Masaki Shimada, Yoshinori Yamanoi, Yohei Hattori, Kunihisa Sugimoto, Eiji Nishibori, Hiroshi Nishihara	4. 巻 53
2. 論文標題 beta-IminoBODIPY oligomers: facilely accessible -conjugated luminescent BODIPY arrays	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 7509-7512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC03279J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryota Sakamoto, Kenji Takada, Tigmansu Pal, Hiroaki Maeda, Tetsuya Kambe, Hiroshi Nishihara	4. 巻 53
2. 論文標題 Coordination nanosheets: strategies, structures and functions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 5781-5801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC00810D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 分子低次元物質の新展開
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting Online— 超分子ポリマーの進化形 — (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 分子性ナノシート・ナノワイヤの新展開
3. 学会等名 第245 回有機エレクトロニクス材料研究会 「トポロジカル絶縁体」 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 光機能性ナノワイヤ・ナノシート
3. 学会等名 第68回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 新規ナノカーボン「グラフィジン」の精密合成
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Sakamoto
2. 発表標題 Photofunctional Bis(dipyrrinato)zinc(II) Coordination Nanosheets
3. 学会等名 2017 NEA Symposium of Emerging Materials Innovation（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryota Sakamoto
2. 発表標題 Creation of functional molecule-based nanosheets
3. 学会等名 The 4th International Workshop on Chromogenic Materials and Devices（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Sakamoto
2. 発表標題 Bottom-up synthesis of functional molecule-based nanosheets
3. 学会等名 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 柚原 淳司 監修	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 448
3. 書名 ポストグラフェン材料の創製と用途開発最前線	

1. 著者名 吾郷 浩樹、齋藤理一郎 監修	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 558
3. 書名 グラフェンから広がる二次元物質の新技术と応用	

1. 著者名 Eds. W.-Y. Wong and Q. Dong	4. 発行年 2022年
2. 出版社 WILEY-VCH	5. 総ページ数 500
3. 書名 Functional Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	Hong Kong Polytechnic University			
ドイツ	Universitaet Bremen			