

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05506

研究課題名(和文) 遷移金属化合物と微小球状高分子媒体の複合化による新規発光システムの開発

研究課題名(英文) Development of Novel Luminescence Systems by Hybridizing Transition-Metal Species and Ionic Nanosphere

研究代表者

伊藤 亮孝 (Ito, Akitaka)

高知工科大学・環境理工学群・講師

研究者番号：20708060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微小球状イオン交換媒体「ナノイオンキャリア」を中核として、様々な発光色素化学種を複合化した発光システムを開発し、その光化学物性を明らかにした。水への高い分散性とイオン性化学種の担持能をもつナノイオンキャリアに対して様々な発光性遷移金属化学種を導入することによって、水中でも強い発光を示す系や特定の環境にตอบสนองして発光性が変化する系を簡便に構築する手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノイオンキャリアを用いることで、従来の有機化合物では溶解しない、あるいは金属錯体では発光性が低下するために困難が多い純水中においても強い発光や化学センシングなどの機能を発現することに成功した。また、合成化学的労力を伴わずに様々な光機能を示す系を構築する手法を開発することができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel luminescence systems in which various light-emitting species are hybridized in an ionic nanosphere have been developed, and their spectroscopic/photophysical characteristics have been evaluated in detail. Photofunctional systems exhibiting intense emission even in pure water, environment-responsive emission and so forth were prepared successfully and facilely by using the ionic nanosphere.

研究分野：光化学

キーワード：遷移金属化合物 高分子ナノ粒子 蛍光 りん光 光誘起反応

### 1. 研究開始当初の背景

発光性物質は、センシングや生体イメージング、有機/無機 LED などに代表される発光デバイスなど、その視認性や高感度であることを活かして基礎研究から生活の中まで、様々な場面で利用されている。中でも、ルテニウム(II)やオスミウム(II)、イリジウム(III)などの  $d\pi^6$  型遷移金属錯体 [1] は、その多くが metal-to-ligand charge transfer (MLCT) 遷移に帰属される比較的強い可視光吸収を示すとともに、MLCT 性の励起三重項状態からのりん光を放つことから、発光性物質として用いられる代表的な化合物群である。さらに、その励起三重項状態が長寿命であること、多様な酸化還元状態においても安定であることから、色素増感太陽電池や人工光合成における光増感剤としてもしばしば用いられている。以上より、これらの金属錯体の光機能性（光吸収、発光、光誘起反応挙動など）を制御し、望みの機能を発現させることは現在でも重要な研究課題のひとつとなっている。金属錯体の示す種々の性質は、中心金属と有機/無機配位子の組み合わせや配位子への化学修飾といった合成化学的手法によって変化させることができるため、これまでに多種多様な機能・構造を有する錯体分子が開発されてきた [2]。その一方で、周辺環境の効果を積極的に利用して、これらの性質を制御した例は必ずしも多くない [3]。

### 2. 研究の目的

本研究では、直径 100–300 nm の微小球状イオン交換媒体「ナノイオンキャリア」と遷移金属化合物を複合化した新たな発光システムの構築を目的とした。ナノイオンキャリアは、その水分散液にイオン性化学種の溶液を混合するという極めて簡便な手法によって迅速かつ定量的にイオン性化学種を担持することができる。種々の遷移金属化学種をナノイオンキャリアに担持した光機能システムを構築し、さらに様々な機能を付与したキャリアを新たに開発・複合化することによって、その内部に取り込まれた遷移金属化合物の光機能を最大限に引き出すことを目指したものである。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下の (1) ~ (3) に大別してナノイオンキャリアを中核として様々な発光性色素化学種を複合化した発光システムを調製し、それらの光化学物性の追跡と濃度依存性挙動から発光システムとしての機能を検証した。

- (1) 発光性遷移金属化学種を担持したナノイオンキャリア試料の創出
- (2) 複数の化学種を共担持したナノイオンキャリア試料の創出
- (3) 強蛍光性ナノイオンキャリアの創出

### 4. 研究成果

- (1) 発光性遷移金属化学種を担持したナノイオンキャリア試料の創出

ルテニウム(II)やオスミウム(II)などの金属錯体およびテルビウム(III)イオンを担持したナノイオンキャリアを調製し、その光化学物性の詳細を明らかにすることによって担持した遷移金属化学種が強い発光を示す系の構築を達成した。

様々な配位子構造を有する一連のルテニウム(II)ポリピリジン錯体を、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体 (poly(sty-co-dvb)) を主骨格とするナノイオンキャリアに担持量を変えて導入したキャリア試料を調製した。ルテニウム(II)錯体担持キャリア試料は、担持した錯体の MLCT 吸収帯がキャリア自身の吸収帯との足し合わせとして観測され、担持量とともに MLCT 吸収帯が増大した。キャリア内における吸収スペクトル形状および担持量依存性から、比較的多い担持量においても錯体間の電子的な相互作用はほとんどなく、キャリア内に分散していると示唆された。また、キャリア内に担持されたトリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II) ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) が量子収率 0.1 を超える発光を示すなど、ナノイオンキャリアへの担持に伴ってルテニウム(II)錯体の発光性が水溶液のもの ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の発光量子収率 0.063) よりも大きく向上することを明らかに

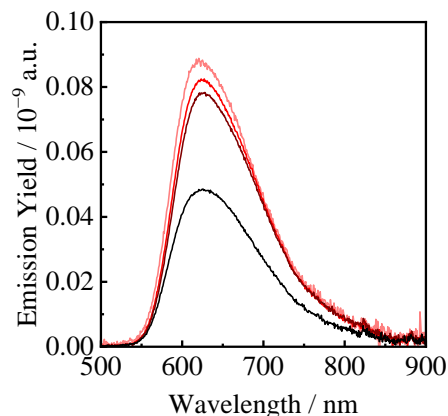


図 1. 水溶液状態 (黒) およびナノイオンキャリアに担持したルテニウム(II)錯体の発光スペクトル (励起波長: 450 nm)。

した (図 1)。ナノイオンキャリアへの担持に伴う類似の光化学物性の変化は、オスミウム(II)、イリジウム(III)、パラジウム(II)錯体でも得られた。キャリア試料の光化学物性の測定は水分散液状態で行っていることから、本系は水中において強い発光を示す金属錯体システムとして利用できることと期待される。

テルビウム(III)イオンを poly(sty-co-dvb)型ナノイオンキャリアに担持した試料では、キャリア骨格の光励起に伴ってテルビウム(III)イオンからの特徴的な発光が観測された。この発光は、キャリアの励起状態からテルビウム(III)イオンへのエネルギー移動に由来し、ナノイオンキャリアが担持した化学種の媒体としてのみではなく、エネルギー供与体としても機能していることが実証された。この機能は、その f-f 遷移が Laporte 禁制であるために吸収・発光ともに微弱な希土類イオンにおいて有用であると考えられる。すなわち、キャリアへの担持という極めて簡便な操作によって光吸収強度が補われて発光材料として利用可能になると期待される。

## (2) 複数の化学種を共担持したナノイオンキャリア試料の創出

発光性金属錯体とエネルギー移動または電子移動消光剤となる化学種をナノイオンキャリアに共担持し、その光化学物性および光誘起反応挙動を明らかにした。

[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (92 nmol/mg) およびメチルビオロゲン (MV<sup>2+</sup>, 0–152 nmol/mg) を poly(sty-co-dvb)型ナノイオンキャリアに担持した試料を調製した。いずれの試料においても [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> を光励起するとその三重項 MLCT (<sup>3</sup>MLCT) 励起状態からの発光が観測された一方で、その発光量子収率は MV<sup>2+</sup> の担持量とともに低下した。この消光は錯体の <sup>3</sup>MLCT 励起状態から MV<sup>2+</sup> への電子移動に由来し、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> と同等の 91 nmol/mg の MV<sup>2+</sup> を共担持した試料で 60% を超える効率の消光が得られた (図 2)。この効率は、錯体より 2~4 桁高い濃度の消光剤を必要とする均一溶液のものを凌駕しており、ナノイオンキャリアへの担持に伴う高効率光誘起反応系の構築に成功した。さらにこれらの試料に対して高速時間分解発光測定を実施することで、キャリア内における電子移動反応が時定数 62 ns の速い静的な過程と 200–400 ns 程度の遅い動的な過程の 2 つのプロセスで起こっていることを明らかにした。

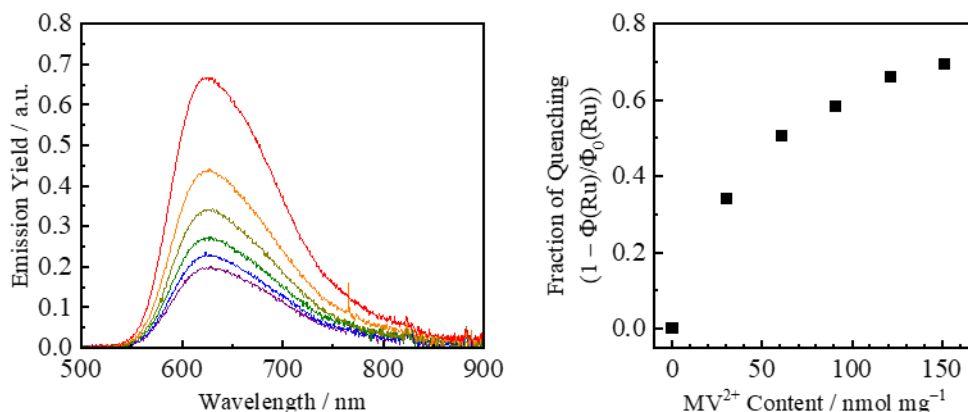


図 2. [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> と MV<sup>2+</sup> を共担持したキャリア試料の発光スペクトル (左、励起波長: 450 nm) および消光効率の MV<sup>2+</sup> 担持量依存性 (右)。

さらに 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) にカチオン性置換基を導入した新規化合物を合成し、ナノイオンキャリアに担持した。DPA 誘導体を担持したキャリア試料は量子収率 0.8 を超える極めて強い蛍光を示し、水に溶解しない DPA を誘導体化・キャリアに担持することによって水分散液状態における強蛍光システムの構築を達成した。さらにこの DPA 誘導体を [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> と共担持すると、錯体から DPA 誘導体の励起三重項状態への励起エネルギー移動に由来する消光が観測された。また、この共担持試料においては蛍光色素の励起による錯体のりん光が観測された。これらの結果はナノイオンキャリア内においてはごく少量であっても蛍光色素-りん光性錯体の間に励起エネルギーの行き来があると示唆しており、複数種の色素化合物を組み合わせた発光システムを構築するうえで重要な役割を果たすものと期待される。錯体から DPA 誘導体への励起エネルギー移動は、オスミウム(II)錯体を用いた際には観測されなかったことから、錯体の励起寿命が極めて重要な要素であると示唆される。さらにこの [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-DPA 誘導体システムにおける両者の発光強度比は酸素分子の存在に反応して変化し、本系が発光強度比による高感度かつ定量的な検出が可能な酸素分子センサーとして機能することを実証した。

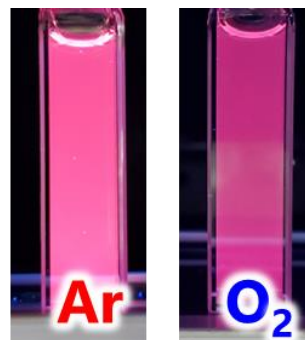


図 3. [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> と DPA 誘導体を共担持したキャリア試料のアルゴンおよび酸素雰囲気における発光の様子 (励起波長: 365 nm)。

### (3) 強蛍光性ナノイオンキャリアの創出

強い光吸収・蛍光を示す部位を共重合により導入した強蛍光性ナノイオンキャリアを合成し、その内部のユニット間および担持した発光性遷移金属錯体との間の励起エネルギー移動の挙動を明らかにした。

DPA に重合活性部位を導入した化合物を合成し、条件を種々検討しながら *p*-スチレンスルホン酸ナトリウムおよびジビニルベンゼンと共重合することによって粒子サイズや水への分散性を保持したまま蛍光ユニットを部分的に導入したナノイオンキャリア(粒径最頻値 44 nm) を合成した。合成したキャリア試料は、DPA 部位に由来する光吸収と量子収率 0.4 を超える強い蛍光を示すことを明らかにした(図 4)。さらに強発光性ナノイオンキャリアの内部では、主骨格である poly(sty-co-dvb) 部位の光吸収に後続して DPA 部位への励起エネルギー移動が起こっていることが見出された。この励起エネルギー移動は、DPA 部位の光吸収効率が低い 300 nm 付近の光を効果的に利用する手段として有用と考えられる。

得られた強蛍光性キャリアに [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> を担持すると、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> とキャリア内に共重合された DPA 部位との間における(2)項の共担持システムと類似の励起エネルギーのやり取りが観測された。この結果は、複数種の色素化学種を複合化する手法として担持のみならずキャリア自身の機能化という選択肢を提供するものである。

以上より本研究では、ナノイオンキャリアを中核として様々な発光色素化学種を複合化した発光システムを開発し、その光化学物性を明らかにした。ナノイオンキャリアを用いることで、従来の有機化合物では溶解しない、あるいは金属錯体では発光性が低下するために困難が多い純水中においても強い発光や化学センシングなどの機能を発現することに成功した。これらの成果により様々な色素化学種を純水中で利用するための手法を提供できるものと考えられる。

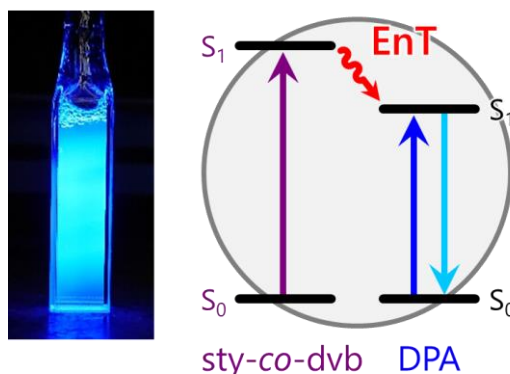


図 4. DPA 部位を共重合したキャリア試料の発光の様子(左、励起波長: 365 nm)および強蛍光性キャリア内部における励起エネルギー移動システムの模式図(右)。

### <引用文献>

- [1] Thompson, D. W.; Ito, A.; Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1257, and references therein.
- [2] Hanson, K.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14837.; Ito, A.; Kobayashi, N.; Teki, Y. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3794.; Nakagawa, A.; Ito, A.; Sakuda, E.; Fujii, S.; Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9055.
- [3] Brennaman, M. K.; Meyer, T. J.; Papanikolas, J. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15094.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2012**, *109*, 15132.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3428.; Zannoni, K. P. S.; Ito, A.; Meyer, T. J.; Murakami Iha, N. Y. et al. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4880.; Ito, A.; Meyer, T. J. et al. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10326.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Hayata, Taomoto Mayuka, Ito Akitaka, Kosumi Daisuke	4. 巻 401
2. 論文標題 Electron-transfer behaviors between photoexcited metal complex and methyl viologen codoped in ionic nanospheres	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112771 ~ 112771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112771	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 Ito Akitaka, Iwamura Munetaka, Sakuda Eri	4. 巻 467
2. 論文標題 Excited-state dynamics of luminescent transition metal complexes with metallophilic and donor-acceptor interactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214610 ~ 214610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214610	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14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山元颯太・埜本真友華・伊藤亮孝・小澄大輔
2. 発表標題 局所空間に集積されたRu(II)錯体 - MV <sup>2+</sup> 間の電子伝達ダイナミクス
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hayata Yamamoto, Mayuka Taomoto, Akitaka Ito and Daisuke Kosumi
2. 発表標題 Electron- and Energy-Transfer Dynamics between Cationic Species Codoped in Ionic Nanospheres
3. 学会等名 The 15th International Student Conference on Advanced Science and Technology
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山元颯太・埜本真友華・伊藤亮孝・小澄大輔
2. 発表標題 ナノイオンキャリアによる人工光合成実現へ向けた電子伝達系の構築とその伝達過程の解明
3. 学会等名 第31回光物性研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤亮孝
2. 発表標題 静電相互作用を利用した光機能システムの構築
3. 学会等名 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第9回サマーセミナー2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 美里泰蔵・伊藤亮孝
2. 発表標題 強発光部位を導入した有機高分子ナノ微粒子の合成と光化学物性
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hayata Yamamoto, Mayuka Taomoto, Akitaka Ito and Daisuke Kosumi
2. 発表標題 Energy-Transfer Dynamics between Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Codoped in Ionic Nanospheres toward Artificial Light-Harvesting System
3. 学会等名 ISF-3 YOUNG (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hayata Yamamoto, Akitaka Ito and Daisuke Kosumi
2. 発表標題 Electron-Transfer Behaviors between Photoexcited Metal Complex and Methyl Viologen Codoped in Ionic Nanospheres
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) and International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山元颯太・埜本真友華・伊藤亮孝・小澄大輔
2. 発表標題 ナノイオンキャリアに担持させた異種金属錯体間のエネルギー伝達ダイナミクス
3. 学会等名 第30回光物性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akitaka Ito
2. 発表標題 Spectroscopic Characteristics of Metal Complexes with A Six-Membered Chelate Structure
3. 学会等名 4th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2021, joint with 3rd International Symposium on Soft Crystals (3rd ISSC) and IIS U Tokyo Symposium) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 美里泰蔵・伊藤亮孝
2. 発表標題 強発光性微小球状イオン交換媒体とRu(II)錯体の励起エネルギー挙動
3. 学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2021」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 美里泰蔵・伊藤亮孝
2. 発表標題 新規水溶性ジフェニルアントラセン誘導体の合成と微小球状イオン交換媒体への複合化
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口夏空・伊藤亮孝
2. 発表標題 イオン性化学種を検出するための新規アントラセン誘導体の合成
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 美里泰蔵・伊藤亮孝
2. 発表標題 色素担持球状イオン交換媒体の酸素応答発光
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 美里泰蔵・伊藤亮孝
2. 発表標題 微小球状イオン交換媒体内に担持した遷移金属錯体の励起エネルギー移動消光
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会 高知大会
4. 発表年 2021年



〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------