

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750049

研究課題名(和文)環境応答型発光性錯体におけるナノサイズ効果の探求

研究課題名(英文)Research on a nano-size effect of luminescent metal-complex assembly

研究代表者

小林 厚志 (Kobayashi, Atsushi)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50437753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では発光性金属錯体を配位結合により集積化しつつ、興味深い特性を示すことで知られているナノメートル領域までその集積体のサイズを縮小化し、その量子サイズ効果による特異な光物性、光反応性を獲得することを目指し、研究を行った。
その結果、リン光性ルテニウム錯体を100nmレベルに配位高分子化により集積化した系において、光増感反応の効率が分子やバルクと比較して非常に高くなる現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is to create a new photofunctional coordination polymer system composed of luminescent metalloligand in mesoscopic region where several unique properties based on the quantum confinement effect are well known. We successfully synthesized new coordination polymers composed of well-known photosensitizer, Ru(bpy)₃ moiety, and found that the photosensitizing ability of the coordination polymer with ca. 100 nm diameter is remarkably higher than that of Ru(bpy)₃ in the solution state or the bulk of coordination polymer.

研究分野：錯体化学、光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ナノ材料 配位高分子 発光 光化学

1. 研究開始当初の背景

発光性分子を活用した機能性材料の創出は、太陽電池や光触媒、エレクトロルミネセンスなど様々な分野において基盤的役割を果たすと期待され、盛んに研究が展開されている。発光性分子は励起状態において、長寿命の電荷分離状態から電子移動反応を駆動したり、結合の開裂と生成を伴う異性化反応を促したり、と非常に興味深い挙動を示す。特に、金属錯体系においては、中心金属イオンが有する重原子効果により、寿命の長い三重項励起状態を効率よく形成することから、励起状態を積極的に活用した新現象や新機能の発現が期待される。しかし、太陽電池の開発を指向した長寿命の電荷分離状態の形成や、光触媒開発に向けた水素発生、二酸化炭素還元反応等の分子レベルにおける機能開発は盛んに行われている一方で、バルク固体やナノ～メゾ領域に着眼した研究は少ない。特にメソスコピック領域においては、金属および半導体ナノ粒子において、特異な振る舞い(量子閉じ込め効果に由来するサイズ依存型吸光・発光特性や表面原子数比の上昇に伴う融点降下など)が観測されており、これらを活用した機能化研究が幅広く展開されている。他方、発光性金属錯体では数分子を連結しつつ機能化する超分子構築研究は数多く試みられているものの、励起状態における励起電子の非局在化を量子閉じ込め効果をはじめとするメソスコピック領域での特異な振る舞いと掛けあわせて、新機能を創出する研究は非常に限られている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、励起状態で電子の非局在化が期待できる金属-配位子間電荷移動(MLCT)遷移状態を形成可能な金属錯体に対して、水素結合や配位結合を形成可能な有機官能基を導入し、メソスコピック領域に於ける集積化を試みた。MLCT 遷移状態を形成可能な金属錯体を選定した理由としては、MLCT 励起状態では金属イオンが有するd電子が光励起により有機配位子の π^* 軌道へと遷移するため、配位結合等によって集積化の影響を強く受け、メソスコピック領域に特徴的な量子閉じ込め効果の影響を強く受ける可能性が高いと推測したためである。同時に錯体分子をメソスコピック領域に集積化することによって、格子系由来の物理パラメータが変調され、分子が有する吸光・発光特性に影響をおよぼす可能性が期待できる。すなわち、分子系においては周囲に存在する溶媒の種類、運動などの影響を受けて光物性が変調されることを考慮すれば、集積体においても、メソスコピック領域での特異な格子系の振る舞いと連動して光物性も変調される可能性が高いと思われる。そこで本研究では、MLCT 遷移状態由来の発光を示す金属錯体をメソスコピック領域に集積化し、その光機能性が分子系やバルク系と比較してどのよ

うな影響を受けるのか?を解明することを目的に研究を展開した。

3. 研究の方法

本研究では、発光性金属錯体の中でも比較的長寿命の三重項電荷移動遷移状態(3 MLCT)を形成するトリスピリジンルテニウム(II)錯体や、分子間金属間相互作用により様々な発色、発光を示すことで知られるピピリジン白金(II)錯体を発光団として集積化研究に用いることとする。これらの金属錯体は、三重項状態由来の長寿命励起状態を有することから、発光挙動の追跡が容易であり、集積体中における励起ダイナミクスの解明を容易化できると期待される。ルテニウム(II)錯体は、光励起状態におけるレドックス反応を駆動し、幅広い分野で光増感剤として活用されているユニバーサルな錯体であることから、これまでに確立された光化学に立脚した研究を展開できる。白金(II)錯体は、平面四配位構造により一次元積層構造を形成しやすく、励起 dz^2 電子は分子間の金属間相互作用(dz^2 軌道間の軌道重なり)によって、集積体内へと広く非局在化する可能性が高く、メソスコピック領域における特異な挙動を発現する可能性が高いと期待できる。

これらの発光性錯体分子には配位結合を形成する官能基を持たないため、本研究では水素結合も配位結合も形成可能なカルボキシル基を導入する。カルボキシル基(-COOH)は基本的に弱酸であり、温和な条件下でプロトンの脱着が可能であり、脱プロトン化されたカルボキシレート(-COO⁻)では、金属イオンへの配位も可能となる。一方、脱プロトン化されていないカルボン酸では、多重水素結合が形成可能であることから、優秀な集積化シントンとして機能すると考えられる。カルボキシル基の導入位置は、ピピリジン環窒素原子による金属イオンへ配位を妨げないよう、4位もしくは5位へ導入し、発光性ルテニウムおよび白金錯体分子が配位子として機能する「錯体配位子」とする。

集積化手法としては、基本的に発光性ルテニウムもしくは白金錯体配位子を金属イオンへ配位させることで配位結合の形成を制御することで行う。配位金属イオンは、ルテニウム錯体や白金錯体由来の発光性を消光させることなく、集積化させる必要があることを考慮し、不對電子スピンを有さないアルカリ土類金属イオン(Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺等)や亜鉛族金属イオン(Zn²⁺, Cd²⁺等)を中心に選定する。鍵となるメソスコピック領域での集積化は、配位結合による高分子化を競合する配位子を存在させることで実現している「配位モジュレーション法」を本系へと適応し、目標とする数十から数百ナノメートル領域での集積化を試みる。

得られた集積体の同定は、X線回折測定や動的光散乱法による粒子径解析、走査型電子顕微鏡(SEM)による直接観察を行い、結

晶構造の決定から粒子径分布、粒子の形状まで高精度に決定することで、バルク系や分子系との違いを明確化するための基盤データを得る。

メゾスコピック領域での励起ダイナミクスの解析には、発光スペクトル、発光寿命、発光量子収率測定を駆使して多面的な解析を行い、光励起からどのような励起状態を形成し、発光もしくは消光されるのか？を詳細に追跡する。特にルテニウム錯体を用いた系においては、光レドックス増感反応を駆動できることから、さまざまな電子受容（または供与）剤との光反応を試行し、結晶構造だけではなく粒子径、粒子形状との相関を詳細に検討する。またこのような電子移動反応は集積体外表面の構造に敏感と思われるため、表面に結合する配位モジュレーターのサイズ、官能基等に対する依存性も検討項目の一つである。

4. 研究成果

(1) 結合異性化に基づく発光性白金(II)錯体の蒸気誘起分子変形：ジシアノピリジン白金(II)錯体は、平面四配位錯体分子が積層した1次元鎖構造を形成し、1次元鎖内における金属間相互作用を反映した発光色を示す。シアニド配位子(CN⁻)は白金(II)イオンの配位子場分裂を大きくする役割を担っているが、これを結合異性可能なチオシアン酸イオン(SCN⁻)へと置換できれば、配位子場分裂の可逆的応答性の獲得に加えて、積層構造の制御さらには集積化反応の制御も可能と期待できる。そこでチオシアン酸カリウムを用いて新規白金(II)チオシアン酸錯体の合成を行った。興味深いことに、本錯体の合成において反応温度を0 程度の低温にすると非発光性オレンジ色錯体が得られるのに対し、100 近くの還流条件下では、発光性赤色錯体が得られた。これらはIR、¹HNMR 測定により低温で合成した場合には2つのチオシアン酸イオンがS原子で配位した異性体(SS体)を形成する一方で、高温で合成した場合にはN原子で配位した異性体(NN体)を形成していることが明らかとなった。注目すべきは、オレンジ色非発光性SS体に対して、様々な有機溶剤の蒸気を室温空气中で曝すと、劇的な色変化とともに発光性を獲得することである。アセトン蒸気に対しては、非発光性そのまま黄色状態へと変化するのに対し、ジメチルホルムアミド(DMF)蒸気に対しては、赤色に発光する赤色状態へと変化することを見出した。いずれの変化も、IR、¹HNMR 測定により、アセトン蒸気に暴露して得られる黄色状態は、2つのチオシアン酸配位子のうち、1つがN原子で、もう一つがS原子で配位した異性体(SN体)であることが示唆され、DMF蒸気に暴露して得られる発光性赤色状態はNN体であることが分かった。黄色SN体への変化は、完全には進行せず、70%程度の変換率であったが、DMF蒸気によるNN体への

異性化反応は、固体状態にも関わらず、100%の変換効率で進行することは非常に興味深い。一方、SS体を各種溶媒へ溶解させた場合には、SN体やNN体への異性化反応が進行するものの、その変換効率は高い場合でも(DMF)63%程度であることを考慮すると、分子間相互作用が重要な役割を果たしていることは間違いない。曝露する蒸気の水素結合能に対して、プロトンアクセプター性の高い蒸気が選択的にNN体への異性化を誘起していることから、SS体を安定化しているチオシアン酸イオンと隣接分子のカルボキシル基による水素結合が、蒸気分子によって切断され、結合異性化を誘起したことが大きな要因として考えられる。白金(II)錯体のような置換不活性な錯体が、室温で光エネルギーなどの高エネルギー刺激を用いずに、蒸気曝露という手法で分子の形状を変化させることは非常に稀有なことである。

(2) 発光性ルテニウム錯体配位子を用いた柔軟性配位高分子の構築：トリスピリジンルテニウム(II)錯体は、前述した通り室温溶液状態で比較的強いリン光を示す発光性金属錯体である。本錯体に配位結合形成能を付与するべく、本研究ではピリジン環の4位及び5位にカルボキシル基を付与した2つのルテニウム錯体配位子 H₄[4Ru]および H₄[5Ru]を合成し、これらを種々の金属イオンと配位高分子化することで、どのような結晶構造を有する多孔性配位高分子が得られるのかを検討した。その結果、[4Ru]と Mg²⁺および Sr²⁺、[5Ru]と Mg²⁺、Sr²⁺および Cd²⁺の組み合わせから、いずれもルテニウム錯体配位子1分子に対して配位高分子化金属イオンが2つ結合した数オングストローム程度のマイクロ孔を有する多孔性配位高分子が得られることがわかった。興味深いことに、[5Ru]錯体配位子を用いた多孔性配位高分子では、細孔中に存在する水分子を脱離させると、その細孔構造は不可逆的に崩壊してしまう一方で、[4Ru]錯体配位子からなる M₂[4Ru]系においては、Mg²⁺、Sr²⁺イオンいずれを用いた場合にも、可逆的な水蒸気の吸脱着が可能であることを見出した。これらの多孔性配位高分子は、トリスピリジンルテニウム錯体と比較して、発光量子収率は6%から2%程度まで減少してしまうものの、発光寿命は50-250ナノ秒程度と³MLCT発光と帰属可能であり、MLCT吸収波長が100nm程度長波長シフトすることを見出した。

(3) 発光性ルテニウム錯体配位子からなる柔軟性配位高分子のナノ結晶化：[4Ru]を用いた多孔性配位高分子が良好な水蒸気吸脱着特性を示したことから、配位モジュレーション法(S. Furukawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739)を利用して、メゾスコピック領域での集積化を検討した。配位高分子化に競合させる非架橋性配位子(モジュレーター)には長鎖アルキル基を有する非架橋性カルボン酸であるラウリン酸と、長鎖アルキル基

を有さない酢酸を検討した。その結果、長鎖アルキル基を有するラウリン酸を 10 当量ルテニウム錯体配位子の配位高分子化反応に存在させると、動的散乱法による解析で約 100nm 程度のナノ粒子が形成されることが確認できたが、同量の酢酸を用いた場合にはマイクロメートルオーダーの微粒子まで成長してしまい、配位高分子化反応の抑制にあまり寄与していないことが示唆された。興味深いことに、ラウリン酸を用いてナノサイズ化した *nano-Sr₂[4Ru]* は、メタノールやアセトンなどの不溶性溶媒に対して均一な分散状態を形成し、光照射によって電子受容体となるメチルピオロゲンに対して、高効率に光増感レドックス反応を駆動させることを見出した。その光増感効率はバルクや溶液状態の分子と比較しても非常に高く、メソスコピック領域に特異的な活性を獲得していることを強く示唆している。その一つの要因として挙げられるのは、配位高分子化による集積効果である。メソスコピック領域に特異的に発現する格子系の柔軟性獲得が、電子移動反応を駆動させる際に重要となる再配置エネルギーを大幅に軽減した可能性がある。この結果は発光性分子を配位結合によるメソスコピック領域への集積化により発現した特異な振る舞いであると思われる、今後の発展研究に大きな期待が持てる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metallo ligands: Importance of Position of Coordination Site in Metallo ligands, A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang and M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2910-2921. (DOI:10.1021/ic402683j)、査読有
2. Photo-induced dimerization reaction coupled with oxygenation of a platinum(II)-hydrazone complex, A. Kobayashi, D. Yamamoto, H. Horiki, K. Sawaguchi, T. Matsumoto, K. Nakajima, H.-C. Chang and M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2573-2581. (DOI:10.1021/ic402879g)、査読有
3. Photo- and Vapor-Controlled Luminescence of Rhombic Dicopper(I) Complexes Containing Dimethyl Sulfoxide, A. Kobayashi, K. Komatsu, H. Ohara, W. Kamada, Y. Chishina, K. Tsuge, H.-C. Chang and M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 13188-13198. (DOI:10.1021/ic402104q)、査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 齋藤 英里佳、小林 厚志、加藤 昌子、多孔性光増感フレームワークの光化学特

性におけるダウンサイジング効果, 日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/27-30, 名古屋大学(名古屋市)

2. 杉山 明、小林 厚志、加藤 昌子, Cu(I)-ジイミン錯体配位子からなる多孔性配位高分子の合成と構造, 日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/27-30, 名古屋大学(名古屋市)
3. A. Kobayashi, E. Saitoh, H.-C. Chang and M. Kato, Syntheses and Nanocrystallization of Photosensitizing Porous Coordination Polymers, International Symposium on Coordination Programming 2014, 2014/01/20-22, 東京大学(文京区)
4. 重田 泰宏、小林 厚志、加藤 昌子, 発光性ジイミン白金(II)錯体のベイポクロミズムに対する配位子置換効果, 錯体化学会第 63 回討論会, 2013/11/2-4, 琉球大学(那覇市)
5. 齋藤 英里佳、大場 惟史、小林 厚志、加藤 昌子, Ru(II)錯体配位子から成る光増感フレームワークのナノ結晶化と光化学特性, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ, 2013/10/21-23, タワーホール船堀(東京都)
6. A. Kobayashi, Combination of metal-complex luminophores and linkage isomerization toward new intelligent chromic materials, The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry, 2013/10/11-13, Nanjing(China)
7. 小林 厚志, 光励起状態の高効率利用を指向した機能性金属錯体の構築とナノ構造制御, 第 29 回ライラックセミナー・第 19 回若手研究者交流会, 2013/6/15-16, 小樽おこばち山荘(小樽市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~cc/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

小林 厚志 (KOBAYASHI ATSUSHI)

北海道大学・大学院理学研究院・講師

研究者番号 : 50437753