

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288039

研究課題名(和文) イリジウム錯体積層膜を用いた多重発光性センシングデバイスの開発

研究課題名(英文) Development of multi-emitting sensing devices based on the hybrid Langmuir-Blodgett films of cationic iridium complexes

研究代表者

佐藤 久子 (Sato, Hisako)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：20500359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,700,000円

研究成果の概要(和文)：発光色の異なる多種類のシクロメタレート型イリジウム錯体を用いて、合成サポナイトとのハイブリッドLB法と人工積層法の開発を行った。膜の積層方向や膜面内におけるエネルギー移動機構を制御することにより、酸素圧力に依存した多色発光性を実現した。また、合成サポナイト面での効率的な光エネルギー集約系の構築を行った。さらに、イリジウム錯体の光学分割に成功し、エナンチオ選択性を実現した。本研究で多機能デバイス化への足がかりをつくることができた。

研究成果の概要(英文)：The molecular devices for photo-sensing oxygen gas are manipulated by using cyclometalated iridium(III) complexes as an emitting element. In the attempts, an ultra-thin film hybridizing a luminescent Ir(III) complex with a clay mineral (synthetic saponite) was prepared by applying the modified Langmuir-Blodgett method. Such hybridization resulted in the enhancement of robustness of films and the reliability of sensing. By use of artificially controlled layering, the interlayer distance between the donor and the acceptor was changed to tune energy transfer efficiency. The results indicate the possibility of developing of multi-emitting device, efficient energy harvesting or chiral sensing on clay surface.

研究分野：機能物性化学

キーワード：LB膜 合成サポナイト 発光酸素センシング シクロメタレート型イリジウム錯体 エネルギー集約
キラリティ エナンチオ選択性

1. 研究開始当初の背景

シクロメタレート型イリジウム (III) 錯体 (Ir(III)錯体)は可視領域での高い発光収率と温度や電場に対する安定性のために有機 EL 素子などの燐光型発光材料として注目を浴びている (例えば, S. R. Forrest, et. al., *Nature*, 440, 908, (2006))。このような状況の中で我々は、長寿命で堅固な層構造をもつ発光性薄膜をめざして、剥離化した無機ナノシート (合成サポナイト等) と種々の陽イオン性 Ir(III) 錯体)との複合化の検討を行った (H. Sato, K. Tamura, S. Nagaoka et al., *New J. Chem.*, 35, 394 (2011))(粘土 LB 法)。その結果、LB 法によるナノメータースケールの厚さの平坦な複合膜の製造条件を確立することができた。種々の粘土鉱物の検討を行った結果、サポナイト粘土との複合化により Ir(III)錯体のみからなる LB 膜と比較して、機械的強度の増大、より可逆的な酸素センサー応答性を示す膜を実現した。モンモリロナイト粘土との複合化では、二種の発光色の異なる錯体を用いた二重積層膜を製造し、酸素の圧力によって異なる発光色を示す 2 色発光性に成功した (H. Sato, K. Tamura, S. Nagaoka et al., *New J. Chem.*, 36, 2467 (2012) **Hot article and inside front cover**)。

2. 研究の目的

シクロメタレート型イリジウム (III) 錯体 (Ir(III)錯体)は可視領域での高い発光収率と温度や電場に対する安定性のために有機 EL 素子などの燐光型発光材料として注目を浴びている (例えば, S. R. Forrest, et. al., *Nature*, 440, 908, (2006))。このような状況の中で我々は、長寿命で堅固な層構造をもつ発光性薄膜をめざして、剥離化した無機ナノシート (合成サポナイト等) と種々の陽イオン性 Ir(III) 錯体)との複合化の検討を行った (H. Sato, K. Tamura, S. Nagaoka et al., *New J. Chem.*, 35, 394 (2011))(粘土 LB 法)。その結果、LB 法によるナノメータースケールの厚さの平坦な複合

膜の製造条件を確立することができた。種々の粘土鉱物の検討を行った結果、サポナイト粘土との複合化により Ir(III)錯体のみからなる LB 膜と比較して、機械的強度の増大、より可逆的な酸素センサー応答性を示す膜を実現した。モンモリロナイト粘土との複合化では、二種の発光色の異なる錯体を用いた二重積層膜を製造し、酸素の圧力によって異なる発光色を示す 2 色発光性に成功した (H. Sato, K. Tamura, S. Nagaoka et al., *New J. Chem.*, 36, 2467 (2012) **Hot article and inside front cover**)。

3. 研究の方法

第 1 段階として、合成した両親媒性陽イオンの Ir(III) 錯体 (青色系、黄色系、赤色系) と剥離化した無機ナノシートとの複合単層膜および交互積層 LB 膜を製造する。赤色モニタリングを確立する。このために、膜に対して水平および垂直方向の青色から赤色発光へのエネルギー移動を検討する。第 2 段階として、複合多層膜を用いて各種気体雰囲気下での消光作用を調べる。気体の種類や圧力によって発光色の変化する多色発光センシングを実現する。第 3 段階として、時間分解環境応答型寿命測定による解析システムを確立する。それに基づいて捕獲した光エネルギーの効率的集約について検討する。最終段階として、用いる錯体の光学異性に着目したキラルセンシングを行う。

4. 研究成果

(1) 各種イリジウム錯体の合成と光学分割
第 1 段階として膜用の両親媒性や陽イオン性 Ir(III) 錯体、さらに配位子にペプチド結合をもつ錯体などの合成と光学分割をおこなった。合成した錯体の例として図 1 に、 $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{Cn-bpy})]^+$, $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{Cn-bpy})^+$ $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{R-pep-bpy})]$ ((dfppyH = 2-(4',6'-difluoro phenyl) pyridine; Cn-bpy = 4,4'-dialkyl- 2,2'-bipyridine), piqH=1- pheny

isoquinoline, *R*-pep-bpy = 4,4'-bis((*R*-1,2-dimethyl propyl) amino carbonyl-2,2'-bipyridine)を示した。光学分割した錯体の絶対配置 (Δ 、 Λ) は、すでに報告されている類似錯体の CD スペクトルと比較、あるいは振動円二色性分光法で決定した。

(2)合成サポナイトとのハイブリッド化

粘土 LB 法を用いた製膜方法の製造をおこなった。ハイブリッド化する層状無機化合物は合成サポナイト (クニミネ工業 : $[(\text{Na}_{0.25}\text{Mg}_{0.07})(\text{Mg}_{2.98}\text{Al}_{0.01})(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, 80 meq/100 g) (SAP)を用いた。次に人工積層法の条件検討をおこない、layer-by-layer 交互積層法によってハイブリッド多層膜を積層した (図 2)。

(3)コロイド状態におけるエネルギー集約

C1-DFPPY(量子収率 93%) (ドナー) と C1-PIQ(量子収率 16%)(アクセプター)の SAP コロイド中では図 3 示すようにドナーからアクセプターへの効率的なエネルギー移動が確認した。一方、SAP が無い場合では、エネルギー移動はほとんど生じなかった。以上の結果から、同一 SAP 粒子に吸着した錯体間でエネルギー移動が効率的に起こると結論した。ドナー/アクセプター対において、 Δ - Δ 、(または Δ - Λ) の方が Δ - Λ (または Λ - Λ) よりも移動効率が高く、エナンチオ選択性が現れたことから、エネルギー移動は近接した錯体間で起こっていると結論した。また、ドナー/アクセプター対の濃度比が ~ 30 (C1-PIQ が $0.7 \times 10^{-7}\text{M}$ 付近)の条件下でもっとも高いエネルギー移動効率 ($\sim 50\%$) を示すことがわかった。このことは、SAP 面上で光エネルギーの集約が起こっていることを示している。開発した装置で発光寿命の測定も行った。2 成分存在することが分かり、寿命の測定からも C1-DFPPY から C1-PIQ への光エネルギーの集約が起こっていることがわかった。アルキル鎖が長い C12、C19 においてはエネルギー移動効率が下がること

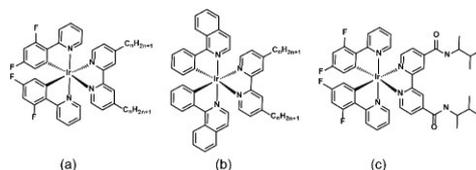


図 1 用いたイリジウム錯体の例

(a) Δ -[Ir(dfppy)₂(Cn-bpy)]⁺(dfppyH=2-(4',6'-difluorophenyl)pyridine; Cn-bpy = 4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridine) (Cn-DFPPY),
 (b) Δ -[Ir(piq)₂(Cn-bpy)]⁺ (piqH = 1-phenyisoquinoline) (Cn-PIQ)
 (c) [Ir(dfppy)₂(*R*-pep-bpy)] (*R*-pep-bpy = 4,4'-bis((*R*-1,2-dimethylpropyl)aminocarbonyl-2,2'-bipyridine))(DFPPY-*R*-pep)

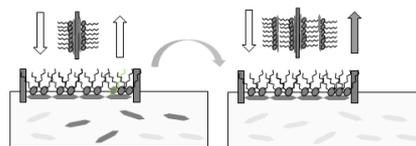


図 2 粘土鉱物とのハイブリッド化による Layer-by-Layer 交互積層法

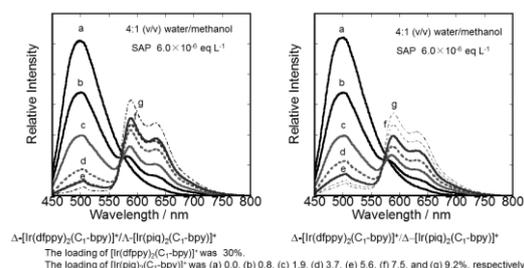


図 3 SAP コロイド上での C1-DFPPY から C1-PIQ へのエネルギー移動 (左) Δ - Λ (右) Δ - Δ

がわかった。また、エナンチオ選択性も現れないことがわかった。SAP 面上におけるエネルギー集約のモデルとして、モンテカルロ法にて 2 つの錯体を任意に選び、両者間の距離とエネルギー移動効率との関係を導いた。この予測からも粘土面において、励起されたドナーがドナー間の移動によってアクセプターにエネルギーが移動していることが支持された。

(4) ハイブリッド LB 膜を用いた垂直方向および水平方向のエネルギー移動

2つの錯体の各分子層が SAP ナノシートによって隔てられた複合膜の積層膜の検討をおこない、得られた膜の垂直方向のエネルギー移動の検討を行った。{C9-PIQ/SAP}と {C9-DFPPY/SAP}の間隔を非発光性のステアリルアミンを積層（{SA/SAP} n n=0-4）して、エネルギー移動効率を調べた。非発光性膜がない場合に 490 nm の発光がなくなり、赤色発光が増大することがわかった。このことから膜の垂直方向に沿っても効率的なエネルギー移動が起きていることがわかった。

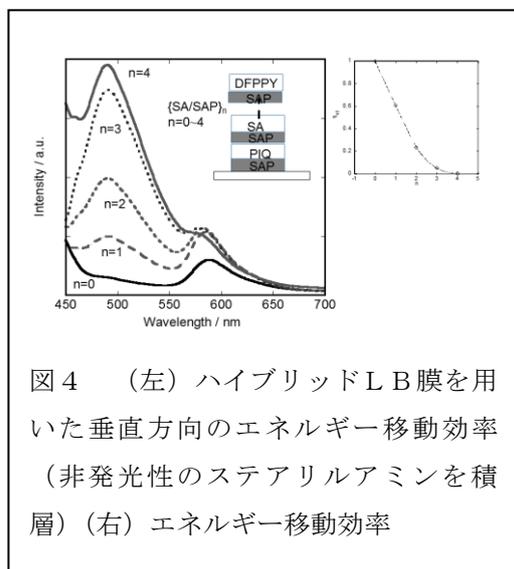


図4 (左) ハイブリッドLB膜を用いた垂直方向のエネルギー移動効率（非発光性のステアリルアミンを積層）(右) エネルギー移動効率

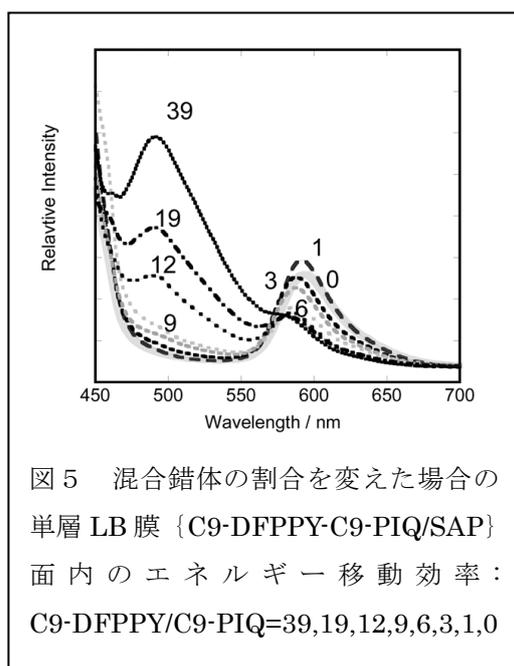


図5 混合錯体の割合を変えた場合の単層LB膜 {C9-DFPPY-C9-PIQ/SAP} 面内のエネルギー移動効率: C9-DFPPY/C9-PIQ=39,19,12,9,6,3,1,0

1層の非発光性膜がある場合は 490 nm と 590 nm の強度比は約1であった。2つの錯体間の距離が増加するにつれて、青色発光強度が増大していった。フェルスター型エネルギー移動モデルを適用したところ、エネルギー移動効率は非発光膜のない2層膜で100%であり、効率的なエネルギー移動がおきているが、非発光膜が4層になると、エネルギー移動がおこらなくなることがわかった(図4)。

次に水平方向のエネルギー移動の検討をおこなった。C9-DFPPY/C9-PIQの割合を変えてハイブリッド単層LB膜を製造した。エネルギー移動効率を図5に示す。割合に応じて100%近いエネルギー移動効率を示すこと

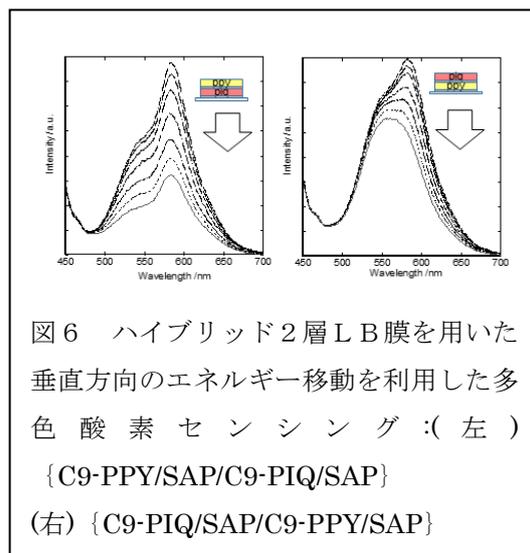


図6 ハイブリッド2層LB膜を用いた垂直方向のエネルギー移動を利用した多色酸素センシング:(左) {C9-PPY/SAP/C9-PIQ/SAP} (右) {C9-PIQ/SAP/C9-PPY/SAP}

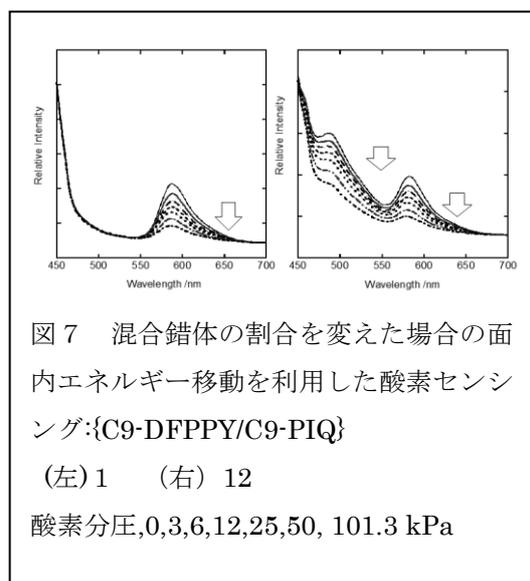


図7 混合錯体の割合を変えた場合の面内エネルギー移動を利用した酸素センシング:{C9-DFPPY/C9-PIQ} (左) 1 (右) 12 酸素分圧,0,3,6,12,25,50, 101.3 kPa

がわかった。混合膜および2層膜を利用した酸素センシングに関して、積層した場合には、積層の順番によって酸素の分圧に応じた多色発光性を実現できた(図6, 7)。

このようにエネルギー移動を利用した酸素センシング膜の製造に成功した。

(5) イリジウム錯体を用いたアミノ酸のキラルセンシング

発光性イリジウム(III)錯体に対するアミノ酸のキラルセンシング調べた。アミノ酸分子との特異的相互作用を起こさせる目的で、キラルなアミド基を持つイリジウム(III)錯体(**DFPPY-R-pep**, **PIQ-R-pep**)などを合成した。SAPに吸着しないメチルエステルの中で、**DFPPY-R-pep**に対してDLトリプトファンメチルエステル(DL-Tyr-Me)において顕著な消光作用がみられた。これは、トリプトファンの側鎖のインドール基がエネルギーを受けとる役割をするためであると推定した。しかしながら、**PIQ-R-pep**の発光寿命は短く、溶液からDL-Tyr-Meによって消光される前に自然減衰してしまうため、全く消光作用を示さなかった。アミノ酸エステルによる消光作用が現れるためには、発光錯体の寿命がある程長いことが必要条件であることがわかった。さらに、**DFPPY-R-pep**では、*R*-あるいは*S*-ジニトロベンゾイル化アラニンメチルエステルを消光剤として、エナンチオ選択性が表れることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 43 件)

- (1) Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer. H. Sato*, K. Tamura, A. Yamagishi, *Chemosensors*, 5, 27 11page (2017), doi:10.3390/chemosensors5040027, open access (査読有).
- (2) Vibrational Circular Dichroism and Single Crystal X-Ray Diffraction Analyses of [Ir(bzq)₂(phen)]⁺ (bzq = benzo[h]quinoline; phen = 1,10-phenanthroline): Absolute Configuration and Role of CH- π Interaction in Molecular Packing. K. Takimoto, Y.

Watanabe, S. Mori, H. Sato*, *Dalton Trans.*, 46, 4397-4402 (2017), DOI: 10.1039/C7DT00606C (査読有).

- (3) Chiral Phosphorescent Probes for Amino Acids: Hybrids of Iridium(III) Complexes with Synthetic Saponite. H. Sato*, K. Tamura, T. Yajima, F. Sato, A. Yamagishi, *New J. Chem.*, 41, 2780-2785 (2017), DOI: 10.1039/C6NJ03777A (査読有).
- (4) QCM Studies on Adsorption of Water Molecules on a Single-Layered Clay Film. M. Komatsu, K. Tamura, K. Saruwatari, A. Yamagishi, H. Sato*, *Clay Science*, 20, 13-19 (2016) (論文賞) (査読有).
- (5) Thermodynamic Approach for Formation of Layered Double Hydroxaltes; Effects of Intercalated Anions. P. Yang, The late J. He, A. Yamagishi, H. Sato*, *Clay Science*, 20, 27-30 (2016) (査読有).
- (6) Effects of Auxiliary Ligands of Pd(II) Dimers on Induction of Chiral Nematic Phases: Chirality Inversion and Photo-responsive Structural Change. K. Tamura, J. Yoshida, T. Kitazawa, M. Taniguchi, A. Yamagishi, H. Sato*, *Dalton Trans.*, 44, 3209-3215 (2015), DOI: 10.1039/C4DT02812K (査読有).
- (7) Harvesting of Light Energy by Iridium (III) Complexes on a Clay Surface. K. Tamura, A. Yamagishi, T. Kitazawa, H. Sato*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 18288-18293 (2015), DOI:10.1039/C5CP0241E (inside front cover) (査読有).

〔学会発表〕(計 99 件)

- (1) 第 66 回錯体化学討論会 福岡大学(福岡市、2016年9月10日) イリジウム錯体 LB 膜のエネルギー移動を利用した酸素センシング 佐藤久子、瀧本和誉、渡邊裕、山岸皓彦
- (2) 第 60 回粘土化学討論会 九州大学 病院キャンパス(福岡市 2016年9月16日) 合成サポナイトとハイブリッド化したイリジウム錯体膜による酸素センシング 佐藤久子、田村堅志、渡邊裕、山岸皓彦
- (3) 招待講演 兵庫県立大学(2016年5月27日) 講演会 層状ナノシートの伝導性 佐藤久子
- (4) 第 96 回日本化学会春季年会 同志社大学(京都田辺市)、(2016年3月26日) 粘土面における一価キラルルテニウム(II)錯体の吸着挙動 山岸皓彦、田村堅志、北澤孝史、佐藤久子
- (5) 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会 (2016年3月19-22日、東工大岡山キャンパス) 無機ナノシート/イリジウム錯体複合薄膜の金属上での発光特性

- 尾崎良太郎、山田達也、門脇一則、佐藤久子
- (6) 第9回 東邦大学複合物性研究センターシンポジウム (2015年12月, 東京)
発光性イリジウム(III)錯体とアミノ酸との相互作用 (優秀ポスター賞)
濱成美、北澤孝史、佐藤久子、山岸皓彦
- (7) 第59回粘土科学討論会 山口大学(山口県) (2015年9月4日)
合成サポナイト面を利用した光エネルギー集約系の構築
佐藤久子、田村堅志、北澤孝史、山岸皓彦
- (8) 第65回錯体化学討論会 奈良女子大学(奈良市) 沖縄(2015年9月21-23日)
イリジウム錯体を用いた粘土面における光エネルギー集約系の構築
佐藤久子、北澤孝史、田村堅志、山岸皓彦
- (9) 第64回錯体化学討論会 中央大学(文京区、2014年9月18-20日)
粘土に吸着したイリジウム(III)錯体のエネルギー移動:キラリテイの効果
住絵理子、北澤孝史、山岸皓彦、田村堅志、佐藤久子
- (10) 2014年光化学討論会、北海道大学(札幌) (2014年10月11-13日)
光エネルギー集約をめざした人工積層法イリジウム錯体ハイブリッドLB膜の製造
佐藤久子、田村堅志、北澤孝史、山岸皓彦

[図書] (計 1 件)

- (1) Inorganic Nanosheets and Related Materials: Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems Eds. Teruyuki Nakato, Jun Kawamata, Shinsuke Takagi, Springer
Chirality and its application, Hisako Sato and Akihiko Yamagishi, Chapter 20, p483-500 (2017).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 3 件)
名称: カラム充填剤及び高速液体クロマトグラフィー装置
発明者: 岡田友彦、清水慶、熊崎愛作、山岸皓彦、北澤孝史、佐藤久子
権利者: 信州大学、東邦大学、愛媛大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-180909
出願年月日: 2014年9月5日
国内外の別: 国内
- 取得状況 (計 2 件)
名称: ハイブリッド膜およびガスセンサ
発明者: 佐藤久子、田村堅志、山岸皓彦
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構、愛媛大学
種類: 特許

番号: 特許 5681036 号
出願年月日: 2011年4月25日
取得年月日: 2015年1月16日
国内外の別: 国内

[その他]

- (1)ホームページ等
愛媛大学教育研究者要覧
<http://yoran.office.ehime-u.ac.jp/profile/ja.fb2f237dd556c9a760392a0d922b9077.html>
<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~comchem1/>
- (2)Inside front cover および論文賞
王立化学会の Phys. Chem. Chem. Phys. (2015) および、New J. Chem. (2018) の inside front cover に選ばれた。日本粘土学会から論文賞(2017年に表彰)に選ばれた。
6. 研究組織
- (1)研究代表者
佐藤 久子 (SATO Hisako)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 20500359
- (2)研究分担者
長岡 伸一 (NAGAOKA Shinichi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 30164403
- (3)研究協力者
田村 堅志 (TAMURA Kenji)
独立行政法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 機能性粘土材料グループ・グループリーダー 研究者番号: 80370310