

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月29日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010年度～2011年度

課題番号：22750043

研究課題名（和文） 高効率スピン制御型光電荷分離を目指した白金錯体の構築

研究課題名（英文） Designs and Syntheses of Donor-acceptor-linked Platinum Complexes for Efficient Generation of Spin-controlled Charge Separation

研究代表者

鈴木 修一（SUZUKI SHUICHI）

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：80433291

研究成果の概要（和文）：本研究ではこれまでに申請者が設計した白金錯体を三重項光増感部としたスピン制御型電荷分離システムのさらなる展開を目指し、以下の結果を得た。1) 電子ドナー・アクセプター置換アセチレンユニットを導入した白金錯体の合成に成功し、合成・精製の簡便化、白金錯体部の光捕集能の向上、光電荷分離の長寿命化に成功した。2) 有機色素であるボロンジピロメテンをアクセプターとする白金錯体の合成し、比較的長寿命の電荷分離寿命が得られることを明らかとした。3) 電極に担持可能な置換基を有する光電荷分離システムの構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：A photo-induced electron transfer system using a phosphorescent platinum complex as a triplet-sensitizer was newly designed and synthesized. For the efficient use of light energy, we modify the platinum complex systems to more strongly absorb visible light. We also synthesized a platinum complex system having adsorptive functional group on an electrode. The results are summarized as follows. 1) We succeeded in the syntheses of a platinum complex linked with the phenyl acetylene unit linked with an electron donor and an electron acceptor. The excitation of the complex showed a long-lived charge separated state (ca 4  $\mu$ s) by photo-irradiation in the transient absorption spectra. 2) We succeeded to synthesize boron-dipyromethene-containing platinum complexes. Their transient absorption spectra showed slightly long-lived charge separated states. 3) We also succeeded in the synthesis of a donor-acceptor-linked platinum complex possessing a terminal thioacetyl group.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機光化学・構造有機化学・光誘起電子移動

## 1. 研究開始当初の背景

近年、光電子移動の分野において、電子ドナー・アクセプター連結化合物の光誘起電荷分離状態の寿命の長短が基礎科学的視点な

らびにエネルギー変換材料面から注目されている。これまでに長寿命電荷分離状態を目指した研究分野では、電荷分離の長寿命化・効率の向上に向けて、励起波長の制御、酸化還元電位、イオン対の平均距離の制御等が検

討されてきたが、系依存性が大きく一般化が難しいことも判明している。本研究者は、EL素子開発の分野で脚光を浴びている室温燐光発光化合物に着目し、光増感部位として利用しスピン制御による電荷分離状態の長寿命化や発生の高効率化を検討した。本分子システムは電子ドナー (D)・アクセプター (A) 部と三重項光増感部 (T-SENS) からなる (図1)。本システムにおいて光電荷分離状態の長寿命化、機能分化による安定性の向上・設計自由度を最大限に利用し、安定性・耐久性、効率向上が達成されれば太陽電池や光触媒としての利用可能である。

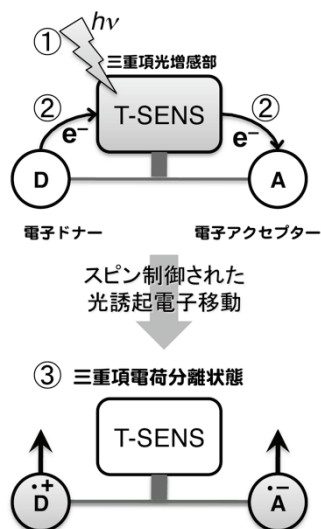
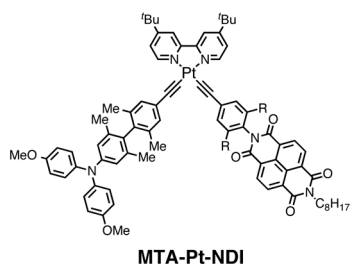


図 1. 提案したスピン制御型電荷分離錯体

光励起により高速で項間交差する室温燐光発光錯体は電荷分離状態のスピン制御に有効と考えられる。これまでに室温燐光発光錯体を用いた光電荷分離システムの例として、Eisenberg らの白金錯体と Sauvage らのイリジウム錯体の研究が挙げられる。両グループ共に長寿命電荷分離状態の発生に成功しているが、その量子収率は低い (高くても 30% 程度)。また、電荷分離状態のスピン状態は明らかにされていなかった。一方、本研究者は室温燐光発光錯体である白金錯体を光増感部とした **MTA-Pt-NDI** において、白金錯体部の選択励起により 1  $\mu$ s を超えるスピン制御された長寿命電荷分離状態の高効率 (量子収率 >95%) な発生に成功している (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**)。



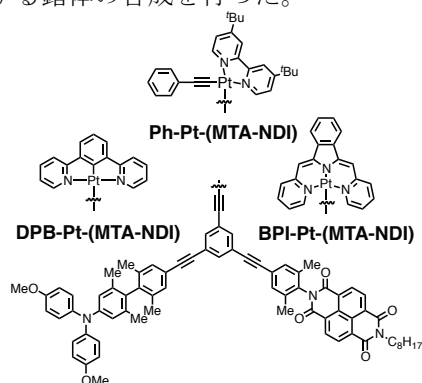
## 2. 研究の目的

以前の研究で設計したスピン制御型電荷分離システムの光物理過程を図 1 に示した。この過程で T-SENS 上に電荷 (スピン) が存在する場合、スピン軌道相互作用が強く働き、本来禁制である生成した三重項電荷分離状態から一重項基底状態への失活がある程度速度で起こると予想されるため、二段階の連続的な電子移動が重要である。これまでに、設計した分子システムの有効性を明らかにするために、T-SENS として室温燐光発光白金錯体、ジメトキトリフェニルアミン (TA) を電子ドナーとして、ナフタルジイミド (NDI) を電子アクセプターとして用いた系を合成し、それぞれの白金と結合するスペーサーを捻った系 **MTA-Pt-NDI** において約 1  $\mu$ s の寿命を有するスピン制御された電荷分離状態が観測された。これらスピン制御型電荷分離白金錯体における一般性をさらに探究すると同時に、吸収の長波長化と高強度化することでさらなる機能化が見込まれる。そこで本研究で下記に示すテーマを選定し、研究を行った。1) 電子ドナー・アクセプター置換アセチレンユニットを導入した白金錯体の合成、2) 有機色素であるボロンジピロメテンをアクセプターとする白金錯体の合成、3) 電極への担持可能な極性置換基の導入、を検討した。

## 3. 研究の方法

### 3-1. 電子ドナー・アクセプター置換アセチレンユニットを導入した白金錯体の合成

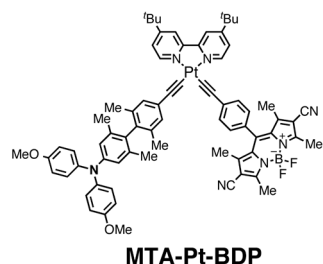
吸収の長波長化と高強度化を可能とするシステムとして、電荷分離ユニットである **MTA-NDI** を用いた **Ph-Pt-(MTA-NDI)** を設計した。また、同様の電荷分離ユニットを用いて、ジピリジルベンゼン (DBP) やビス(ピリジルイミノ)イソインドール (BPI) を配位子とする錯体の合成を行った。



### 3-2. 有機色素であるボロンジピロメテンをアクセプターとする白金錯体の合成

スピン制御型電荷分離システムにおける可視光吸収を増強させるもう一つの手段として、可視光に強い吸収を有するボロンジピロ

ロメテン (BDP) を光捕集部兼電子アクセプター部として配置した分子システムの合成を検討した。BDP は 500 nm 付近に強い吸収を有し、また高効率で蛍光発光する化合物である。両性レドックス性も示すことから、光増感部や電子ドナー・アクセプター部として利用する研究が近年多く報告されている。しかし、一般に BDP の酸化または還元が関与する系においては 1 ns 以上の電荷分離寿命を有する系の例は非常に少ない。本系において、BDP 励起一重項が白金錯体三重項にエネルギー移動すれば三重項光増感型電荷分離システムが可能になる。



### 3-3. 電極への担持可能な極性置換基の導入

これまでのスピン制御型電荷分離システムを電極へ担持させるための極性官能基導入が欠かせない。そこで、上記 **MTA-Pt-NDI** 系に硫黄官能基導入することを検討した。

## 4. 研究成果

### 4-1. 電子ドナー・アクセプター置換アセチレンユニットを導入した白金錯体の合成

電荷分離ユニット (**MTA-NDI**) はプロモジヨードベンゼンからアセチレンユニットを段階的に導入することで合成した (図 2)。続いてフェニルアセチレンと **MTA-NDI** を白金錯体に作用させることで目的とする **Ph-Pt-(MTA-NDI)** を合成した。

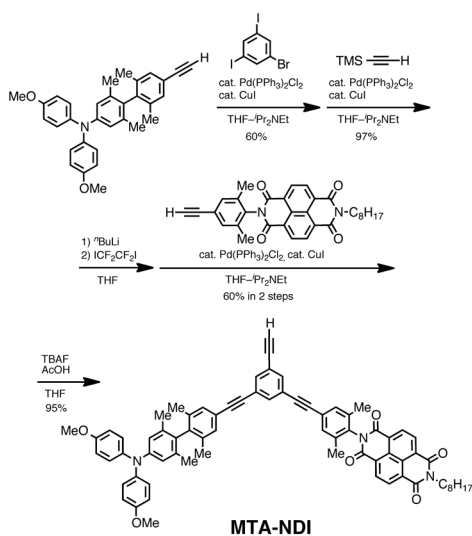


図 2. **MTA-NDI** の合成法

**BDP-Pt-(MTA-NDI)**、**BPI-Pt-(MTA-NDI)** の合成にも成功した。前者はトルエンまたは THF 中で約 4  $\mu$ s と長寿命の電荷分離状態が観測された (図 3)。また、後者はこれまでの白金錯体よりも長波長吸収かつモル吸光係数が大きいことがわかった。さらに、ブチロニトリル中では 8  $\mu$ s を超えるスピン制御された電荷分離状態を過渡吸収スペクトルおよび時間分解 ESR により観測した。

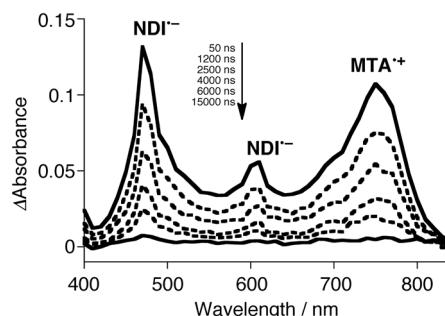


図 3. **DPB-Pt-(MTA-NDI)** の THF 中における過渡吸収スペクトル

### 4-2. ボロンジピロメテン導入三重項光増感型電荷分離システム

**MTA-Pt-BDP** は ~500 nm に大きな吸収を有し、通常の白金錯体 **Ph-Pt-Ph** よりも光吸収能が向上した (図 4)。また、**MTA-Pt-BDP** はほとんど発光を示さないことから、**BDP** の光励起状態から効率的な電子移動が起こっていることが示唆された。

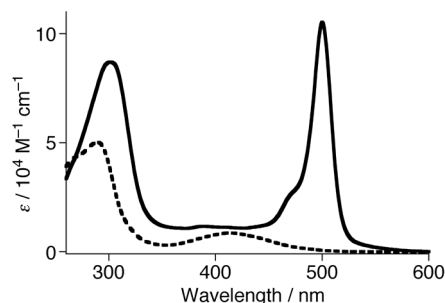


図 4. **MTA-Pt-BDP** (実線) と参照の白金美ピリジンジアセチリド錯体 (点線) の THF 中における紫外可視吸収スペクトル

THF 中のナノ秒レーザー励起による過渡吸収スペクトルにおいて (図 5)、励起直後に **BDP** に由来する吸収 (590 nm) と **MTA**<sup>+</sup> に由来する吸収 (360 および 740 nm) が明瞭に観測され、電荷分離状態が発生していることが分かった。その寿命は 42 ns とこれまでに知られている **BDP** を酸化または還元部として用いた系よりも極めて長寿命であることが分かった。また、スペーサーの長さを変えた白金錯体の合成と測定も行い、電荷分離過程の詳細を検討した。現在、解析を勧めている。

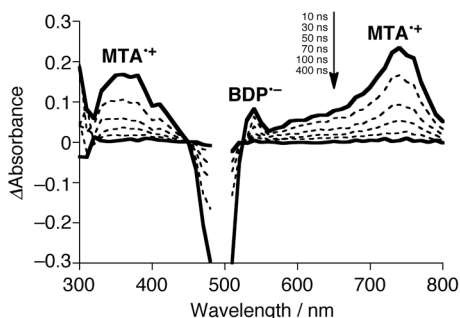
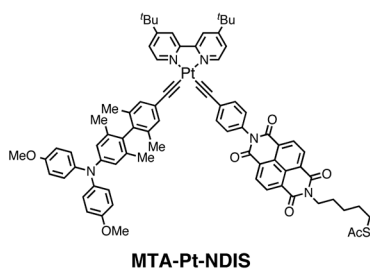


図 5. MTA-Pt-BDP の THF 中における過渡吸収スペクトル

MTA-Pt-NDI を電極に担持できるようにした硫黄官能基の導入した MTA-Pt-NDIS の合成を検討した。



いくつかのルートを検索した結果、図 6 に示すルートが最適であることを見出した。ナフタレンテトラカルボン酸モノ無水物にアミノペンタノールと 4-ヨードアニリンを縮合させてナフタルジイミド体とした後、水酸基をトシル化してトシル体 NDI-OTs を得た。チオ酢酸カリウムと反応させることでチオエステル体に誘導し、脱保護することで NDIS を得た。さらに、MTA-Pt-NDIS の合成に成功した。この錯体は金薄膜上に単分子膜を形成することがわかり、光電流の測定にも成功した。現在、解析を勧めている。

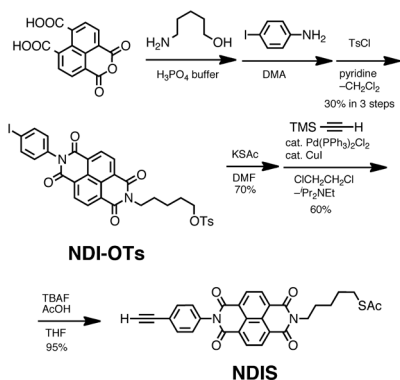


図 6. 硫黄官能基導入アクセプター NDIS の合成法

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件 : すべて査読有り)

1. Suzuki, S.; Nagata, A.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Tanaka, R.; Shiomi, D.; Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. "Trinitroxide-Trioxyltriphenylamine: Spin-State Conversion from Triradical Doublet to Diradical Cation Triplet by Oxidative Modulation of a  $\pi$ -Conjugated System" *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3193–3197.
2. Kato, M.; Hashimoto, E.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Okada, K. "Synthesis and properties of Zn-porphyrin with bipyridine-terminated side chains: large conformational change induced by metal complexation" *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 309–312.
3. Shuzuki, S.; Itoh, N.; Furuichi, K.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Ohi, H.; Itoh, S.; Okada, K. "Synthesis and Magnetic Properties of Dimethylmethylenbis-(iminonitroxide) Diradical" *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 22–24.
4. Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. "Synthetic organic spin chemistry for structurally well-defined open-shell graphene fragments" *Nature Chem.* **2011**, *3*, 197–204.
5. Uetomo, A.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Yamanaka, K.; Ito, O.; Okada, K. "Efficient Light-Harvesting Antenna with a Multi-Porphyrin Cascade" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13276–13279.
6. Ueda, A.; Yoshida, K.; Suzuki, S.; Fukui, K.; Nakasuji, K.; Morita, T. "Heteroatom functionalization of phenalenyl: synthesis, structures, and properties of hexa-substituted phenalenyls" *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 952–959.
7. Suzuki, S.; Kozaki, M.; Nozaki, K.; Okada, K. "Recent Progress in Controlling Photophysical Processes of Donor-Acceptor Arrays Involving Perylene Diimides and Boron-dipyrromethenes" *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 269–292
8. Suzuki, S.; Furui, T.; Masato, K.; Kozaki, T.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. "Nitroxide-substituted Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide" *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15908–15910.
9. Suzuki, S.; Fukui, K.; Fuyuhiko, A.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y. "Hexaazaphenylene Derivatives: One-pot Synthesis, Hydrogen-bonded Chiral Helix, and Fluorescence Properties" *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5036–5039.

[学会発表] (計 34 件: 内 24 件を列挙)

1. 中塚祥一, 鈴木修一, 家木宣宏, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 清水宏樹, 池田憲昭, 岡田恵次, “オリゴフェニレンエチニレン架橋トリフェニルアミン-BODIPY 連結体の光電荷分離” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学, ポスター発表.
2. 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 岡田恵次, “架橋部として 1,3,5-トリエチニルベンゼンを有する白金錯体-トリフェニルアミン-ナフタルジイミド三連結体の光電子移動反応” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学, ポスター発表.
3. 杉村亮治, 鈴木修一, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 岡田恵次, “トリフェニルアミン, ナフタルジイミド連結型白金ポルフィリンの光電荷分離” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学, ポスター発表.
4. 松本侑真, 鏑本麻衣, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 昆野昭則, 岡田恵次, “光電変換素子に向けた電子ドナー, アクセプター連結型白金ジアセチリド錯体の合成研究” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学, ポスター発表.
5. 鈴木修一, “安定な開殻  $\pi$  電子系集積分子の合成と物性解明” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25-28 日, 慶応大学, 招待講演.
6. 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次, “架橋部として捻れたメタ-およびパラ-ジ(フェニルエチニル)ベンゼンを有するトリフェニルアミン-ナフタルジイミド連結体の光電子移動反応” 第 5 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 2011 年 11 月 25-26 日, 大阪, 大阪, ポスター発表.
7. 狩俣 歩, 鈴木修一, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 岡田恵次, “光電子移動によるフェノチアジントリマラージカルカチオンの発生と構造変化” 第 5 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 2011 年 11 月 25-26 日, 大阪, 大阪, ポスター発表.
8. Sugimura, R.; Suzuki, S.; Naitoh, T.; Kozaki, M.; Kimoto, K.; Nozaki, K.; Okada, K. "Photoinduced Electron Transfer in Dyad and Triad System Based on Donor/Acceptor Linked Platinum Porphyrin" The 16th Osaka City University International Symposium Dynamic Molecular Devices, 2011 年 11 月 9 日, 大阪市立大学, 大阪, ポスター発表.
9. 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次, “捻れたメタ-およびパラ-ジ(フェニルエチニル)ベンゼンを架橋部とするトリフェニルアミン-ナフタルジイミド連結体の長寿命光電荷分離状態の発生” 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21-23 日, 筑波, 茨城, ポスター発表.
10. 中塚祥一, 鈴木修一, 堀越敬史, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次, “架橋部として捻れたオリゴフェニレンを有するトリフェニルアミン-ナフタルジイミド連結体の光電子移動” 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21-23 日, 筑波, 茨城, ポスター発表.
11. 鈴木修一, 家木宣宏, 杉村亮治, 内藤隆博, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次. “トリフェニルアミンおよび BODIPY 連結ピペリジン白金錯体の光電子移動” 錯体化学会第 61 回討論会, 2011 年 9 月 17-19 日, 岡山理科大, 岡山, 口頭発表.
12. 岡田恵次, 堀越敬史, 中塚祥一, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 秋山公男, “捻れたフェニレンオリゴマーを架橋部とするトリフェニルアミン-ナフタルジイミド連結体の光電子移動反応: 長寿命電荷分離状態の発生と機構” 2011 年光化学討論会, 2011 年光化学討論会, 2011 年 9 月 6-8 日, 宮崎, 宮崎, 口頭発表.
13. 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 岡田恵次. “1,3,5-トリエチニルベンゼンを架橋部とするトリフェニルアミン, ナフタルジイミド, 白金錯体連結体の光電荷分離反応” 2011 年光化学討論会, 2011 年 9 月 6-8 日, 宮崎, 宮崎, ポスター発表.
14. Sugimura, R.; Suzuki, S.; Naitoh, T.; Kozaki, M.; Kimoto, K.; Nozaki, K.; Okada, K. "Photoinduced Electron Transfer in Donor-Acceptor System Using Platinum Porphyrin" 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2011 年 7 月 24-29 日, Oregon, USA, ポスター発表.
15. 家木宣宏, 鈴木修一, 杉村亮治, 内藤隆博, 小寄正敏, 槻和俊, 野崎浩一, 池田憲昭, 岡田恵次, “BODIPY-白金部-トリフェニルアミン三連結体の光電子移動反応” 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学, 口頭発表.
16. 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次, “捻れたメタ-およびパラ-ジ(フェニルエチニル)ベンゼン

を架橋部とするトリフェニルアミン-ナフタルジイミド連結体の光電子移動”日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学, 口頭発表.

17. 狩俣 歩, 鈴木修一, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 松下浩典, 池田憲昭, 岡田恵次. “アントラキノン-フェノチアジン三量体連結体の光電子移動; ホール移動によるフェノチアジン三量体の構造変化”日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学, 口頭発表.
18. 家木宣宏, 鈴木修一, 杉村亮治, 内藤隆博, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 池田憲昭, 岡田恵次, “BODIPY-トリフェニルアミン二連結体の光電子移動反応とスペーサー効果”日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学, 口頭発表.
19. Suzuki, S.; Ieki, N.; Sugimura, R.; Naitoh, T.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Okada, K. “Studies on Processes of Photoinduced Electron Transfer for BODIPY-Platinum-Triphenylamine Triad System” The 3rd International Conference of the OCU Advanced Research Institute for Natural Science and Technology (OCARINA) ~Kakuno Memorial~, 2011 年 3 月 7-9 日, Osaka, Japan, ポスター発表.
20. Sugimura, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Akiyama, K.; Okada, K. “Studies on Photoinduced Charge Separation of Triphenylamine-Platinum-Naphthaldiimide Triads” The 15th Osaka City University International Conference on Spin Chemistry and Dynamic Molecular Science & Research Meeting of Dynamic Molecular Devices, 2011 年 1 月 27 日, Osaka, Japan, ポスター発表.
21. 狩俣歩, 鈴木修一, 川内秀仁, 杉村亮治, 小寄正敏, 槻和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, “アントラキノン-フェノチアジン連結体の光電子移動反応”第 4 回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, 2010 年 11 月 19-20 日, 兵庫, ポスター発表.
22. 杉村亮治, 鈴木修一, 小寄正敏, 槻和俊, 野崎浩一, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次, “電子ドナー・アクセプター連結ジアセチリド白金錯体を用いる長寿命光電荷分離状態の高効率生成”第 21 回基礎有機化学討論会, 2010 年 9 月 9-11 日, 名古屋大学東山キャンパス, 口頭発表.
23. 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 木本健嗣, 野崎浩一, 岡田恵次, “トリフェニルアミン・ナフタルジイミド連結フェニルアセチレンを配位子とするペンダント型白金錯体の光電子移動”第 21 回基

礎有機化学討論会, 2010 年 9 月 9-11 日, 名古屋大学東山キャンパス, ポスター発表.

24. 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 槻和俊, 野崎浩一, 池田憲昭, 秋山公男, 岡田恵次, “燐光発光白金錯体を光増感部とするスピン制御光電荷分離システムの構築”第 34 回有機電子移動化学討論会, 2010 年 6 月 25-26 日, 大阪府立大学なかもずキャンパス, 口頭発表.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 修一 (SUZUKI SHUICHI)  
大阪市立大学・大学院理学研究科・講師  
研究者番号: 80433291

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし