

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350029
 研究課題名 (和文) リング状レニウム(I)多核錯体の合成と光機能性に関する研究
 研究課題名 (英文) Synthesis of ring-shaped rhenium(I) multinuclear complexes and their photo-functional properties

研究代表者
 石谷 治 (ISHITANI OSAMU)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：50272282

研究成果の概要：

我々は、独自に見出した光配位子交換反応を利用し、2-10核の Re(I)ジイミン錯体が二座リン配位で架橋されたリング状レニウム多核錯体の合成に成功している。本研究によって、異種ジイミン配位子を有するリング状 Re(I)多核錯体(3-5核)の合成経路を設計し、その単離に初めて成功した。合成に成功した異種ジイミン配位子を有するリング状錯体の発光スペクトル及び発光寿命を比較検討した結果、特に3核錯体において、効率の良い光エネルギー集約が起こっていることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：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、光物性、合成化学、分子認識、超分子化学

1. 研究開始当初の背景

レニウム(I)ジイミン単核錯体は、室温溶液中発光し、特異な光触媒特性を有するため、これまで活発に研究されてきた。また、ジイミン配位子のシス位に様々な配位子を導入できることから、L字型の多核錯体を合成するビルディングブロックとして用いられ、いくつかの多核レニウム錯体が合成されている。しかし、残り3つのCO配位子のよい置換方法が無かったため、合成のバリエーションは限られていた。

我々は、レニウム(I)ジイミン錯体にリン配位子を導入すると、そのトランス位のCO

配位子が選択的に光置換することを見出し、それを直鎖状レニウム多核錯体合成に応用できることを初めて報告した。この研究をさらに発展させる過程で、この方法の、直鎖状にレニウム錯体が連結したポリマーの合成法への応用を研究する過程で、レニウム錯体オリゴマーが環状に繋がったリング状レニウム多核錯体が生成することを偶然見出した。

レニウム(I)単核錯体は、優れた発光特性や高い光触媒能を有しているが、複数しかもリング状に集積化された化合物の報告はなく、その物性、特に光機能性は大変興味

深い。また、リング状レニウム多核錯体は、中心部にナノサイズの空隙を有しており、包接化合物としての性質も期待できる。

2. 研究の目的

本申請研究では、研究期間中に以下の課題を解決し、新しい物質群であるリング状レニウム多核錯体の創製と応用に関して本質的な情報を得ることを目指した。

- (1) 種々の架橋配位子を持ち、レニウムユニット数を系統的に変えたリング状レニウム多核錯体を得るための一般的合成法を開発する。また、1分子中に、異なるレニウムユニットが含まれる非対称型リング状レニウム多核錯体を合成する。
- (2) 合成したリング状錯体の、構造と発光特性との相関を明らかにし、超強発光性多核錯体の開発を目指す。
- (3) リング状レニウム多核錯体の光触媒特性を明らかにする。
- (4) リング状レニウム多核錯体の中心部に存在するナノサイズの空隙が、どのような包接性を有するか明らかに、発光性センサー等への応用の可能性を探る。
- (5) 他の錯体をリング外部に導入するため、空配位場を導入する。それを利用し、リング状レニウム多核錯体を複数連結した集積系や、エネルギーのシンクとしてルテニウム(II)錯体を結合した超分子を合成し、新たな光捕集系の創製を目指す。

3. 研究の方法

本申請研究では、多様なリング状レニウム多核錯体の一般的合成法を以下の方法で確立することを試みた。

- (1) 架橋配位子としてのリン2座配位子を種々に変える。(図1のRとR'を変える)
- (2) 1分子に含まれるレニウム(I)ユニットの数(図1のnとm)を系統的に変える。
- (3) 1分子に、異なるレニウム(I)ユニットが含まれる非対称型リング状レニウム多核錯体を合成する。
- (4) 他の錯体をリング外部に導入できる空配位場を導入する

合成の要点は、両端に空配位場を持つレニウム多核錯体(multinuclear complex as metal)と、2座リン配位子もしくは両端に単座配位したリン2座配位子を有する錯体(metal complex as bidentate ligand)を合成し、1:1で反応させることにある。この場合、直鎖状のレニウムポリマーが競争的に

生成する可能性があるが、反応条件の検討や、分子力場計算の情報を基にして架橋配位子を選択することで、リング状錯体を作るのに最適化された反応を確立した。架橋配位子としては、図2に示す共役系および非共役系のリン2座配位子を用いた。

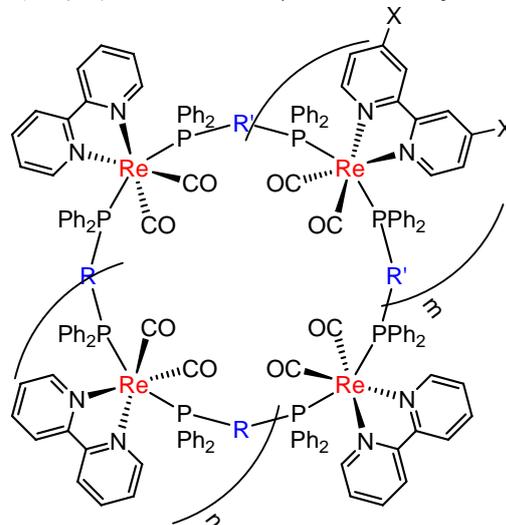


図1. 開発を目指したリング状レニウム多核錯体

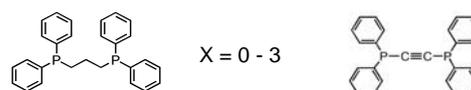


図2. 用いたリン2座配位子

(5) さらに、リング状レニウム多核錯体を複数連結する方法を確立する。2,2'-ビピリジンをアルキル鎖で繋いだ4座配位子を含むレニウム2核錯体を、**metal complex as tetradentate ligand**として使い、上記と同じ方法で環状化させることで合成する。

良い単離法がなければ、本申請研究の目的を達成することは難しい。幸いなことに、これまでの研究により、水溶性のタンパク等の分離に用いられるGFCカラムを用いたゲル濾過HPLCにより、レニウム(I)多核錯体の分離精製が容易に行えることを見出している。実際、これまでに合成された環状(3, 4, 6, 8核)および直鎖状(2-8核)レニウム(I)多核錯体は、すべてこの方法で単離できた。分析用のHPLCを用いて、これらの錯体を分析すると、溶出時間より分子量が決定できることも確認している。本研究でもこの手法で単離を試みた。

リング状レニウム多核錯体の性質は、その構造と強く相関があると予想される。分子力場計算で構造を推定すると共に、X線結晶構造

造解析にもチャレンジした。

リング状レニウム錯体は、ナノメートルサイズの大きさを有している。従って、この錯体の形状を直接観測することは興味深い。基板上に分散したリング状レニウム錯体を、STMを用いて観測することを試みた。

合成する種々のリング状多核レニウム(I)錯体の光物性・光触媒特性を調べ、構造とそれらの性質の相関を明らかにすることを目指した。また、リング状多核レニウム(I)錯体の中心に存在する空隙の特性を明らかにすることにより、新たな光機能性物質としての展開を試みた。具体的には以下のことを検討した。

これまで得られたリング状多核レニウム(I)錯体は、室温溶液中でいずれも強く発光する。その発光特性は、環の構造に強く依存することを示唆する結果が得られている。すなわち、プロピレン基でリン原子が繋がった架橋配位子を有する4, 6, 8核リング状錯体を比較した場合、6員環だけが特に発光量子収率が高く、発光寿命も他のものに比べ約2倍長い。

合成されたリング状多核レニウム(I)錯体の吸収スペクトルおよび発光特性を調べた。X線結晶構造解析および分子力場計算により得られた構造情報と、これらの分光学的性質の相関を明らかにすることを試みた。発光の量子収率を向上させ、励起状態の長寿命化をおこす原因を解明し、その情報を基に、分子設計を行うことで、超強発光性の集積型金属錯体の開発を目指した。

複数の発光性ユニットで構成されているリング状レニウム多核錯体は、その励起状態が興味深い。すなわち、光を吸収することで発生する励起状態は、1つのレニウムユニットに局在化するのか、それとも、各ユニット環でエネルギー移動がおこることにより、励起子は絶えず動いているのであろうか。また、移動しているとすると、その速度はどれほどのものであろうか。リング状レニウム多核錯体に吸収された光を、効

率よく外部に取り出すことは可能か。これらの問題に回答を得るために、以下の方法を試みた。この情報を基にして、リング状レニウム多核錯体の光捕集機能を活用する方法の確立を目指した。

リング状レニウム錯体の1つのユニットに、強発光性のルテニウム錯体が結合したRu-Reリング複合系錯体を合成を目指した。ルテニウムとレニウム単核錯体が結合した複核錯体は、すでに我々が合成しており、レニウムユニットが励起された場合、ルテニウムユニットへの効率の良いエネルギー移動が起こることが分かっている。従って、リング状レニウム錯体内で、高速のエネルギー移動が起こっていれば、直結されたルテニウムユニットへとエネルギーは集約されることになる。

レニウム(I)単核錯体は、二酸化炭素の還元光触媒機能を持つ。従って、本研究で開発するリング状レニウム錯体は、光触媒機能を有するユニットが近傍に固定化された構造と見ることができる。この特異な構造が、光触媒機能にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目指した。

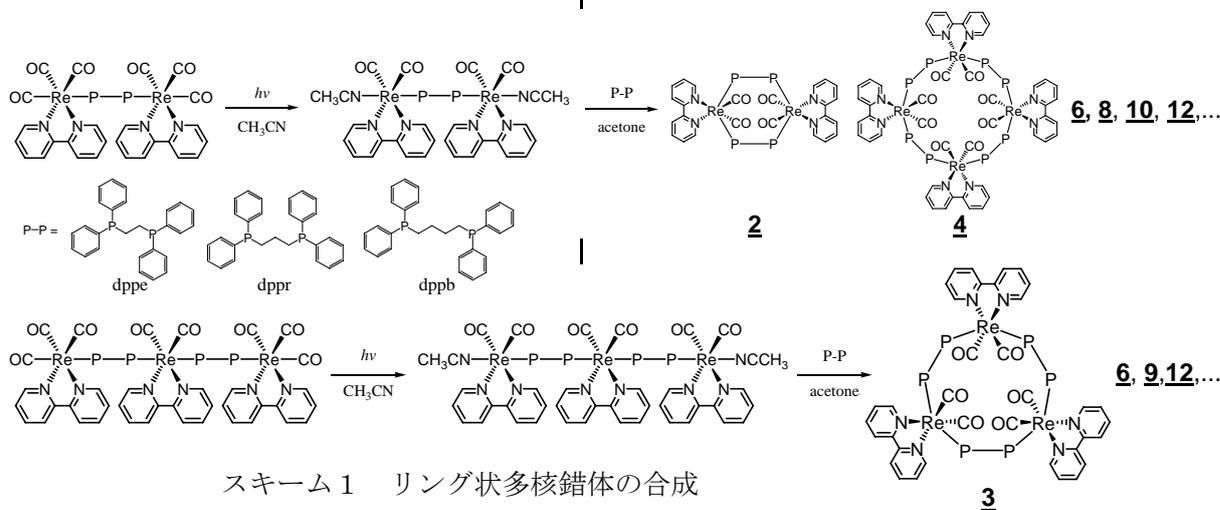
リング状レニウム錯体は、その中心に空隙を有する。この空間は、以下の特徴を有する。(1) 金属核数に応じて、リングの電荷が増加する。(2) CO配位子の酸素原子が各ユニットも空間の方向に迫り出している。このような特徴と、錯体が発光性であるという性質を生かし、新たな包接化合物としての可能性を探究した。

4. 研究成果

多様なリング状レニウム多核錯体の一般的合成法を以下の方法で確立した。

【多様な核数を同時に合成する手法】

スキーム1に示すように、直鎖状レニウム二核及び三核錯体をアセトニトリル中照射することによって、二座リン配位子のトラン



ス位をアセトニトリルに置換した錯体を得た。これらの錯体と、等量の二座リン配位子を反応させると、リング状に環化した錯体が比較的収率良く得られた。

この合成法では、出発原料に応じてそれぞれ、二の倍数(2、4、6、8、9、12...)、三の倍数(3、6、9、12...)のレニウム(I)を持つリング状多核錯体の混合物が得られるが、Size Exclusion Chromatography)を用いることで³⁾、比較的生成量の多かった2~10核の錯体の単離に成功した。

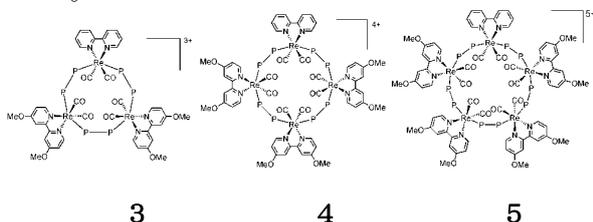
【リング状レニウム(I) 4核錯体の選択的合成】

リン配位子で架橋した直鎖状レニウム(I) 2核錯体をジクロロメタン中で照射し、その後半当量の二座リン配位子と反応させることにより、直鎖状レニウム(I) 4核錯体を50-75%の収率で得た。この直鎖状4核錯体をアセトン/水混合溶媒中で照射し、その後アセトン中で当量の二座リン配位子と反応させることにより、リング状レニウム(I) 4核錯体を40-50%の収率で得ることに成功した。

【異種ユニットで構成されたリング状レニウム(I) 多核錯体の合成】

一例として、dppa配位子で架橋した、異種ジイミン配位子を有するリング状5核錯体5の合成法を示す。光配位子交換反応によって、4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジン

(MeObpy)配位子を有する直鎖状4核錯体の両末端にアセトニトリル配位子を導入した。また同様の反応を、2,2'-ビピリジン(bpy)配位子を有する単核錯体に適応した後、過剰なdppaと反応させることにより、dppa配位子が単座で2つ配位した単核錯体を得た。これら2種の錯体を反応させることで、5を8.9%の収率で得ることに成功した(スキーム2)。また、4核錯体の代わりに直鎖状2核、3核錯体を用いることで3及び4の合成にも成功した。



【構造決定】

高エネルギー加速器研究機構の協力を得て、10種を超えるリング状レニウム(I)多核錯体のX線単結晶構造解析に成功した。また、dppeを架橋配位子とする8核錯体のAFM像を測定することにも成功した。

その結果、下で述べるように、リング状レニウム(I)多核錯体の発光特性は、リングの形状に大きく依存することが明らかになった。

【同種ユニットで構成されたリング状錯体の発光特性】

全てのリング状多核錯体は、いずれも室温溶液中で発光した。その発光特性は、含まれるレニウムの核数と架橋リン配位子の種類によって劇的に変化することが分かった。リング状錯体のモデル化合物となる単核及び直鎖状二核錯体と比較して、発光量子収率がほとんど変化しないものから、5倍程度強く発光するリング状多核錯体も存在した。例として、PPh₂-CH₂-CH₂-PPh₂で架橋した錯体の発光スペクトルを図3に示す。リング状錯体は3、4核共にモデル錯体より強く発光したが、3核よりも4核のほうがより強く発光した。発光寿命は2成分で解析され、発光量子収率が大きいほど、長寿命の成分の割合が増加する傾向にあった。X線結晶構造解析の結果より、環の内部がかなり込み合っているリング状錯体の場合、強く発光することが分かった。立体障害によりビピリジン配位子と、リン配位子に

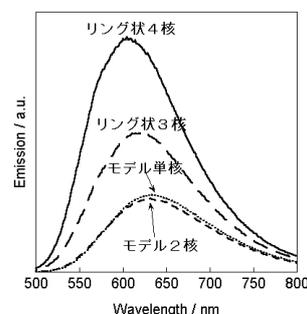
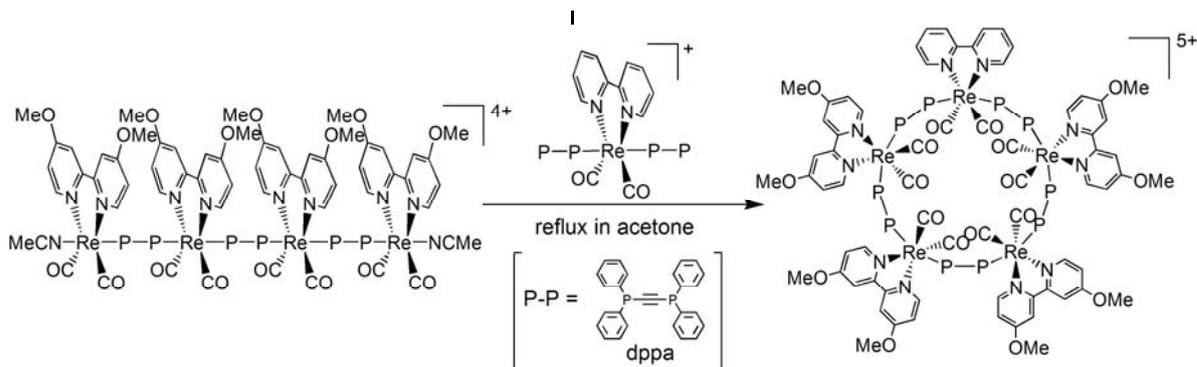


図3 400 nmの吸光度で規格化した発光スペクトル

【強発光性リング状錯体の創製】

2,2'-ビピリジン(bpy)と4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(4-dmb)、5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(5-dmb)を有し、dppe配位子で架橋したリング状レニウム3核、4核錯体を合成し、それらの光物性を比較することで、ジイミン配位子がリング状錯体の発光特性に与える影響について明らかにした。

アセトニトリル中におけるこれら錯体の発光量子収率を、単核モデル錯体のものと共にTable 1に示す。5-dmb配位子を有するレニウム単核錯体は、bpy配位子を持つ錯体と比べて、約5倍強く発光した。リング状錯体となることで、その効果はさらに顕著となり、リング状3核錯体では約10倍強く発光するようになった。4核錯体も、5-dmb配位子を持つ錯体は強発光性を示したが、その発光量子収率は、bpy配位子を持つ4核錯体と比べて5倍程度であった。このように、5-dmb配位子を有する錯体では、いずれも高い発光量子収率を示し、それは、リング状3核錯体のときに最も顕著であった。一方、4-dmb配位



スキーム 2. 異種ユニットで構成されたリング状レニウム(I) 多核核錯体の合成

子を有する錯体は、bpy 配位子を有する錯体と比べて、発光量子収率はわずかに向上するのみであり、核数による違いも bpy 配位子を有する場合と同程度であった。

Table 1 各錯体のアセトニトリル中における発光量子収率^a。

	ジイミン配位子		
	bpy	5-dmb	4-dmb
単核モデル錯体	0.011	0.057	0.018
リング状 3 核錯体	0.023	0.27	0.033
リング状 4 核錯体	0.037	0.16	0.042

^a 励起波長 400 nm, Ru(bpy)₃ の発光量子収率を 0.062 として計算。

リング状レニウム錯体の発光特性を決定するのは、リン配位子に結合したフェニル基とジイミン配位子の間に働く π - π 相互作用である。そのため Table 1 の結果は、bpy 配位子上の置換基の位置が、リング状錯体内で発現する π - π 相互作用に大きな影響を与えていることを示唆している。

【異種ユニットで構成されたリング状錯体の発光特性】

異種ジイミン配位子を有する **3** の発光は、MeObpy 配位子だけで構成されたリング状 3 核錯体 (**M1**) よりも強かったが、bpy 配位子だけを持つリング状 3 核錯体 (**M2**) より弱かった。**M1** 及び **M2** からの発光スペクトルにそれぞれ 2/3 と 1/3 を掛けたものを合算したスペクトルと比べて、**3** はより強く発光していた。このシミュレーションと、発光の形状及び寿命測定の結果から、Re(MeObpy) ユニットから Re(bpy) ユニットへ励起エネルギーが約 80% 移動していることがわかった。

異種ジイミンを有するリング状 4 核、5 核錯体 **4** 及び **5** においても、同様のエネルギー移動が起こるが、その効率は 14%、26% と **3** と比べて低かった。このように、リングを構成するユニット数に依存して励起エネルギーの集約効率が異なることがわかった。

【光触媒特性】

光触媒反応は、錯体を含む DMF-トリエタノールアミン (5:1 v/v) 溶液に、CO₂ 雰囲気下、溶液フィルターを装着した高圧水銀灯を用いて 330 nm 以上の光を照射することにより行った。その結果、いずれのリング状レニウム(I) 4 核錯体を用いても CO₂ が CO へ選択的かつ触媒的に還元されることがわかった。しかし、その光触媒特性は架橋配位子に大きく依存した

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 3 件)

- ① Yamamoto, Y.; Sawa, S.; Funada, Y.; Morimoto, T.; Falkenstrom, M.; Miyasaka, H.; Shishido, S.; Ozeki, T.; Koike, K.; Ishitani, O., Systematic Synthesis, Isolation, and Photophysical Properties of Linear-Shaped Re(I) Oligomers and Polymers with 2–20 Units, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 14659–14674, 2008, 査読有
- ② Takeda, H.; Koike, K.; Inoue, H.; Ishitani, O., Development of An Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2023–2031, 2008, 査読有
- ③ Sato, S.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Ishitani, O.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Vlček, A. Jr.; Unno, T.; Koike, K., Photochemical Ligand Substitution Reactions of fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] and Derivatives, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3531–3540. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 石谷治, 金属錯体を中核とした人工光合成システムの開発, 第 4 回筑波大学学際物質科学研究センター機能性分子シンポジウ

- ム、2008年12月20日、茨城県（招待講演）
- ② 石谷治、超高機能二酸化炭素還元光触媒の開発、日本化学会東海支部講演会、2008年10月9日、長野県（招待講演）
 - ③ 船田裕佑、山本洋平、森本樹、小池和英、石谷治、種々の二座リン配位子で架橋された光捕集リング状レニウム多核錯体の合成と光物性錯体化学討論会、2008年9月20日-22日、石川県
 - ④ 石谷治、Architecture of highly efficient photocatalysts for reduction of carbon dioxide、錯体化学討論会、2008年9月20日-22日、石川県（招待講演）
 - ⑤ 石谷治、金属錯体を中核とした光反応化学および光触媒化学に関する研究、2008年光化学討論会、2008年9月11-13日、大阪府（光化学会賞受賞講演）
 - ⑥ 森本樹、伊藤めぐみ、小池和英、石谷治、分子内芳香環相互作用による金属錯体の光物性制御、2008年光化学討論会、2008年9月11-13日、大阪府
 - ⑦ 上村直弥、小池和英、石谷治、直鎖状レニウム(I)多核錯体における分子内光励起電子移動の制御、2008年光化学討論会、2008年9月11-13日、大阪府
 - ⑧ 船田裕佑、山本洋平、森本樹、小池和英、石谷治、異種ジイミン配位子を導入した新規リング状レニウム(I)多核錯体の合成と光捕集能、第21回配位化合物の光化学討論会、2008年8月5-7日、神奈川県
 - ⑨ 上村直弥、保坂大祐、小池和英、石谷治、レニウム(I)多核錯体における方向性を制御した光励起エネルギー及び電子移動、第21回配位化合物の光化学討論会、2008年8月5-7日、神奈川県
 - ⑩ 石谷治、光エネルギーを用いたCO₂還元、第50回マテリアルズ・テラリング研究会プログラム、2008年7月24-26日、長野県（招待講演）
 - ⑪ 石谷治、光機能性レニウム錯体の開発、分子機能研究会、2007年12月5日、愛知（依頼講演）
 - ⑫ 山本洋平、小池和英、石谷治、直鎖状及び環状レニウム(I)ビピリジン多核錯体の合成とその光物性、光化学討論会、2007年9月26日-28日、長野
 - ⑬ 船田裕佑、山本洋平、小池和英、石谷治、光捕集機能を有する新規リング状 Re(I)多核錯体の合成と光物性、光化学討論会、2007年9月26日-28日、長野
 - ⑭ 上村直弥、小池和英、石谷治、対称レニウム(I)二核錯体内で起こる分子内光電子及びホール移動に与えるリン架橋配位子の影響、第57回錯体化学討論、2007年9月25日-27日、愛知
 - ⑮ 関広貴、山本洋平、小池和英、石谷治、リ

- ング状 Re(I)多核錯体の光化学的合成とそのCO₂還元光触媒能、第57回錯体化学討論、2007年9月25日-27日、愛知
- ⑯ 船田裕佑、山本洋平、小池和英、石谷治、異種ジイミン配位子を分子内に導入した新規リング状 Re(I)多核錯体の合成と光物性、第20回配位化合物の光化学討論会、2007年8月7日-9日、兵庫
 - ⑰ 関広貴、西浦千晶、山本洋平、小池和英、石谷治、リング状レニウム(I)4核錯体の光化学的合成、第20回配位化合物の光化学討論会、2007年8月7日-9日、兵庫
 - ⑱ 山本洋平、小池和英、石谷治、Ru(II)錯体と直鎖状 Re(I)多核錯体の複合系における光エネルギー移動、第20回配位化合物の光化学討論会、2007年8月7日-9日、兵庫
 - ⑲ 上村直弥、小池和英、石谷治、二核錯体で起こる光励起分子内電子及びホール移動反応におけるリン架橋配位子の影響、第20回配位化合物の光化学討論会、2007年8月7日-9日、兵庫
 - ⑳ 石谷治、西浦千晶、小池和英、HIGHLY EMISSIVE RING-SHAPED Re(I) MULTINUCLEAR COMPLEXES、第1回アジア錯体化学会議、2007年7月30日-8月2日、愛知

〔図書〕（計 1 件）

- ① 佐々木陽一、石谷治 共編著、三共出版、金属錯体の光化学、2007、360 ページ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石谷 治 (OSAMU ISHITANI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：50272282

(2) 研究分担者(2007年度)

森本 樹 (TATSUKI MORIMOTO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40452015

(3) 連携研究者(2008年度)

森本 樹 (TATSUKI MORIMOTO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40452015