

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550062

研究課題名 (和文) 光応答性超分子錯体の対称性と光誘起電子移動の配向制御

研究課題名 (英文) Symmetrical property of photoactive supramolecular complexes and the orientational control of photoinduced electron transfer

研究代表者

塩塚 理仁 (SHIOTSUKA MICHITO)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：70293743

研究成果の概要 (和文)：本研究では、光機能性超分子ルテニウム(II)–金(I)複合錯体におけるエチニルフェナントロリン配位子骨格の違い (対称構造体と非対称構造体) により生じる光励起状態下の電子移動過程の差異について解明することを目的とした。そこで数種の超分子金属錯体の対称構造体と非対称構造体を新規に合成し、電気化学的及び光物理的測定を行い、超分子の構造と光誘起電子移動過程との相関性について解明した。

研究成果の概要 (英文)：We made the synthesis of ruthenium(II)-gold(I) supramolecular complexes with symmetric or asymmetric ligands of several ethynylphenanthrolines and were exploring the photoinduced energy transfer process and the electron population under the photo-excited state in these supramolecular complexes. The correlation between the structures and the photophysical process under photo-excited state in the symmetric and asymmetric supramolecular complexes was reported.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：錯体化学、超分子化学、光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ルテニウム錯体・金錯体・超分子金属錯体・りん光・光誘起電子移動・過渡吸収スペクトル

1. 研究開始当初の背景

学術研究分野では、ナノマテリアルの開発は既知物質の改良ではなく新規機能性物質の創造が必要であるとの考え方が主流で、ボトムアップ法による機能性素子 (分子デバイス) に関する研究が展開されている。そして、この分子デバイス研究はより高次に組織化された超分子デバイスへと進化し、複数の機能性分子を特定の方向へ配向させた複合体

による連鎖的な動作原理に基づく超分子モデルが報告され始めた。

申請者は、このような研究背景の中で、錯体光化学と超分子化学にその基礎を持つ複合的な動作原理からなる光機能性超分子を創造したいと思い描いた。そして、有望な二つの光応答性錯体群としてルテニウム(II)ポリピリジル錯体ユニットとジエチニルフェナントロリン金(I)錯体ユニットを用いた緩

やかに一次元架橋した導線骨格を有する光機能性超分子 Ru(II)-Au(I)複合錯体の合成法と光物性を第一弾として研究報告した。

しかしながら、分子導線骨格を成す金(I)エチニルフェナントロリン錯体自身に関する光物性の解明がまだ不十分であり、2005年には Castellano らからフェナントロリンのエチニル置換位置が異なるだけの類似の金(I)錯体に関する研究結果が報告され、申請者は自身の研究成果との類似性と相違点に驚き、と同時にある種の発想が芽生えた。それは、「フェナントロリン内のエチニル置換位置により発光のエネルギーレベル（即ち、超分子での電子伝導帯レベル）が制御できるのではないか。」と言う仮説である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、我々が先に報告した対称型 Ru(II)-Au(I)複合錯体と今回合成を目指す非対称型 Ru(II)-Au(I)複合錯体の光励起後の物理過程における差異を解明し、分子構造に由来する特徴的な電子移動及び光励起電荷分離状態の存在を証明することにある。そこで、3位と5位にエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を用いてルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成し、金(I)錯体ユニットを組み込み、

(1) 光機能性超分子 Ru(II)-Au(I)複合錯体におけるエチニル置換位置の効果について明らかにすることを第一の研究目的とした。次に、フェナントロリンの3, 8位と3, 6位に二つのエチニル置換基を持つ配位子による

(2) Au(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体に対する分子構造の対称性と光物性に関する研究を行った。

更に、非対称型 Ru(II)-Au(I)-Ru(II)複合錯体と対称型 Ru(II)-Au(I)-Ru(II)複合錯体との光励起電子移動過程における差異についても考察を行った。

また、4位にエチニル基を持つフェナントロリン配位子を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成し、3種類のエチニルフェナントロリン配位子内における置換位置の差異が作り出すルテニウム(II)錯体の光物性の変化を包括的に解明することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 光機能性超分子 Ru(II)-Au(I)複合錯体におけるエチニル置換位置の効果

まずは、3位と5位にそれぞれエチニル置換基を持つフェナントロリンを配位子として有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成し、更に金(I)トリフェニルホスフィン錯体ユニットを連結した光機能性超分子 Ru(II)-Au(I)複合錯体を合成した。そして、これら4種のルテニウム錯体について3位と

5位とのエチニル置換位置の差異が光物理過程に与える影響について電気化学測定及び光物理測定を行い、比較検討した。

(2) Au(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体に対する分子構造の対称性と光物性

フェナントロリンの3, 6位と3, 8位に二つのエチニル置換基を持つ配位子を含むルテニウム(II)ポリピリジル錯体ユニットに二つの金(I)トリフェニルホスフィン錯体ユニットが連結した光機能性超分子 Au(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体を合成し、上述の Ru(II)-Au(I)複合錯体の光物性も含めてジエチニルフェナントロリンの対称性が発光過程に与える影響について解明するために様々な物性測定とそのデータ解析を行った。また、解析の精度向上に必要なサンプル数を増やす目的で、複合錯体合成の前駆体であるルテニウム(II)錯体及びその類似錯体も含めた多くの測定データを用いて解析を行った。

実際の物性計測及び解析としては、全ての Ru(II)-Au(I)複合錯体について、電子スペクトル、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定し、発光量子収率及びフランクコンドン解析法を用いたスペクトル解析を行った。更に、電気化学測定の結果から酸化還元電位を求め、フランクコンドン解析による発光エネルギーとの一次相関性を導き出した。そして、Ru(II)-Au(I)複合錯体内の異なる金属錯体ユニット間におけるエネルギー移動及び後続電荷分離状態に関するより詳細な知見を得るために、ナノ秒過渡吸収及び過渡蛍光測定を富山大学大学院理工学研究部野崎教授（連携研究者）の研究室で行った。

超分子錯体の合成及び精製に関しては、逆相カラムを用いた分取カラムクロマトグラフィ法を用いて、電子スペクトルにより確認した目的物の分画を集めることによって達成した。また、今回得られた全ての新規なルテニウム錯体はESI-MASS測定や¹H-NMR測定より同定を行っており、元素分析および赤外スペクトル測定結果からも目的の分子構造が支持されている。

(3) 4位エチニル置換体も含めた包括的なルテニウム(II)錯体の光物性解明

更に、4位にエチニル基を持つフェナントロリン配位子を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成し、三種のエチニル置換位置の差異が作り出すルテニウム(II)錯体の光物性の変化を議論することを試みた。そして、この研究の過程において4位にトリメチルシリルエチニル基を持つフェナントロリン配位子を有するルテニウム(II)錯体を得ることができ、3位及び5位にエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を有す

るルテニウム(II)錯体との光物性を比較検討することができた。

4. 研究成果

(1) 光機能性超分子 Ru(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体におけるエチニル置換位置の効果

まず、3位と5位にそれぞれエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を合成し、この配位子を一つ含む前駆体となるルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成した。更に、それぞれのルテニウム錯体と金(I)トリフェニルホスフィン錯体との反応により Ru(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体を合成した。

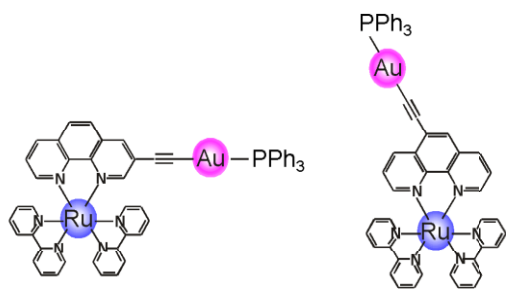


図1. 3位-置換位置 (左) 及び5位-置換位置 (右) Ru(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体

(図1参照) 電子スペクトルに関しては、前駆体であるルテニウム(II)ポリピリジル錯体は非常に類似したスペクトルを与え、Ru(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体も比較的類似のスペクトルを示した。これら4つの錯体の発光スペクトルに関しても、室温溶液状態及び77Kガラス状態での測定結果より3重項MLCTからのリン光発光であることが推定できた。また、5位にエチニル基を有する錯体群が3位にエチニル基を有する錯体群より高エネルギー(短波長)での発光を示すことも判明した。この結果は、電気化学測定より得られた酸化電位と還元電位との電位差(エネルギーギャップ)と良い相関を示した。

次に、ルテニウム錯体を含まない形の3位と5位にそれぞれエチニル置換基を持つ金(I)エチニルフェナントロリン錯体を新たに合成し、その光物性を比較した。その結果、ルテニウムに配位していない金(I)錯体では光吸収後のわずかな時間で3重項LC($\pi-\pi^*$)状態へと大部分が移行し(一部は1重項状態から蛍光発光)、その励起状態からリン光発光することが判明した。この発光において5位にエチニル基を有する金(I)錯体は3位にエチニル基を有する錯体より低エネルギー(長波長)で発光しており、先のRu(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体の結果とは逆の結果を示した。

これらの結果から Ru(II)-Au(I)ヘテロ2

核錯体は類似の3重項MLCTからのリン光を示すが、3位と5位にエチニル基を持つ両錯体が、3重項MLCT励起状態においてどのような電荷分離状態にあるのか疑問が生じた。金(I)エチニルフェナントロリン錯体の発光スペクトルの結果を踏まえると電子移動過程が異なる可能性が示唆された。

(2) Au(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体に対する分子構造の対称性と光物性

フェナントロリンの3,6位と3,8位に二つのエチニル置換基を持つ配位子を合成し、この配位子を一つ含む前駆体となるルテニウム(II)ポリピリジル錯体を合成した。更に、それぞれのルテニウム錯体と2等量の金(I)トリフェニルホスフィン錯体との反応により非対称及び対称構造のAu(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体を合成した。(図2参照)そして、上述のRu(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体を含む8種のルテニウム錯体(計12種類)についての室温及び77Kにおける発光スペクトル測定及び電気化学測定を行い、発光スペクトルを用いたフランクコンドン解析より得られた様々なパラメータと電気化学測定より得られたエネルギーギャップについてその相関性について検討した。

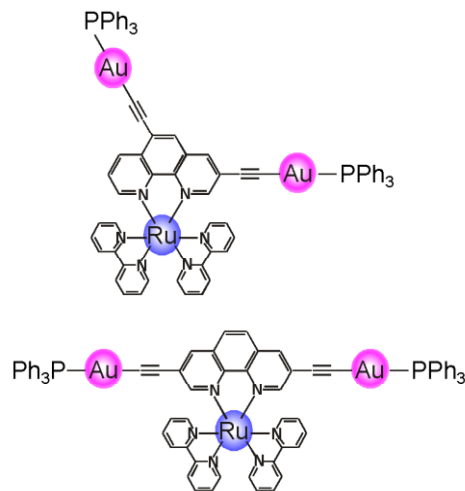


図2. 非対称型(上)及び対称型(下)超分子 Au(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体

フランクコンドン解析より得られた3重項MLCT励起状態と基底状態とのエネルギー差(発光0-0エネルギー)は、酸化還元電位より求められたエネルギーギャップと良い一次相関を示した。(図3参照)更に、5位にエチニル基を有する Ru(II)-Au(I)ヘテロ2核錯体(5-RuAu)は、Ru(bpy)₃(PF₆)₂及び Ru(phen)(bpy)₂(PF₆)₂と同様にこの一次相関関数より若干外れた位置になった。また、この3種のルテニウム錯体では、フランクコンドン解析より得られる Huang-Rhys パラメ

一々の値が1より大きな値を示し、他の9種のルテニウム錯体と明確な差異も確認できた。これらの結果より少なくとも2核錯体5-RuAuでは、Ru(bpy)₃(PF₆)₂と同様に光励起状態においてルテニウム中心からピピリジン配位子へ電子移動していることが推定できた。

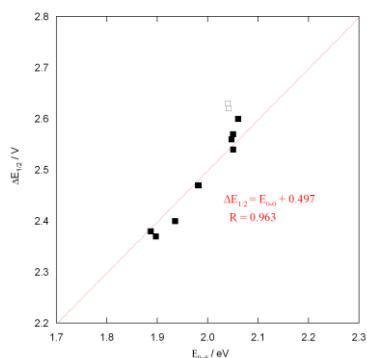


図3. 発光エネルギーと電気化学的エネルギーギャップの相関図

この推定の妥当性を更に確認するために、超分子金属錯体についてナノ秒過渡吸収及び過渡蛍光測定を行った。特に、ナノ秒過渡吸収差スペクトルの結果から光励起状態において5-RuAu錯体を除く超分子金属錯体では光機能性分子導線として想定しているフェナントロリン配位子への電子移動が確認できた。

(3) 4位エチニル置換体を含めた包括的なルテニウム(II)錯体の光物性解明

4位にエチニル基を持つフェナントロリン配位子の合成は現時点では成功していないが、トリメチルシリルエチニル基を持つフェナントロリン配位子を一つ含むルテニウム(II)ポリピリジル錯体の合成に成功した。

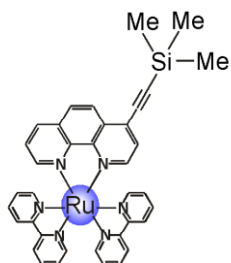


図4. 4位にトリメチルシリルエチニル基を持つルテニウム(II)錯体

(図4参照) この錯体と3位と5位にそれぞれエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を一つ含むルテニウム(II)ポリピリジル錯体について電子スペクトル、励起スペクトル、発光スペクトルを比較検討した。そ

の結果、Torらにより最近報告された結果と同様に、4位エチニル置換体のルテニウム錯体は3位と5位エチニル置換体のルテニウム錯体と比較して長波長側(低エネルギー側)にMLCT吸収帯及び発光帯を示していた。特に、発光スペクトルにおける発光帯の長波長シフトは30nm以上である。(3位:636nm 4位:670nm 5位:617nm)かなり低エネルギー側に観測されることから4位エチニル置換体のルテニウム錯体は、3位エチニル置換体のルテニウム錯体と同様に光励起状態においてルテニウム中心からフェナントロリン骨格への電子移動が推定できる。しかしながら、Torらの報告によると、この4位エチニル置換体のルテニウム錯体は2成分の発光(デュアルエミッション)を示している様である。明確な理論的解釈は得られていないが、この特異な光物性は、我々の期待する光機能性超分子による分子導線の開発にはマイナスの効果であると考えられる。それは、光励起状態下において準安定な二つのかなり近いエネルギーレベルの励起状態が存在することは、電子移動過程を止める効果やエネルギー失活経路の多様化による励起状態の短寿命化を引き起こす効果があることに起因する。これらの考察結果より、3位におけるエチニル置換基の導入が本研究コンセプトである超分子導線には最適であると推定できた。

(4) 得られた結果より推察される置換位置と対称性が与える光物性への影響

フェナントロリン配位子におけるエチニル置換位置がルテニウム(II)ポリピリジル錯体の光励起状態下の物理過程に与える影響については、

①3重項MLCT励起状態において、3位(8位)エチニル置換体がルテニウム中心からフェナントロリン配位子への電子移動を最も効率良く進行させ、その状態が準安定状態である。

と言う結論を得ることができた。また、先の考察も含めて光機能性超分子Au(I)-Ru(II)-Au(I)複合錯体の光物性から、②超分子細線を構築する上では、一次元直鎖的な構造上の優位性だけでなく、電子移動過程も考慮して3, 8位に二つのエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を用いたルテニウム(II)ポリピリジル錯体が最も適している。

と言う結論が導き出せた。

更に、3, 8位に二つのエチニル置換基を持つフェナントロリン配位子を用いたルテニウム(II)ポリピリジル錯体を金(I)イオンで連結させた3核錯体や白金(II)錯体ユニットで連結させた超分子複合錯体についても合成し、最近その光物性を明らかにした。そ

の結果よりこれらの複合錯体でも光吸収後の準安定な励起状態は3重項MLCT状態であり、過渡吸収スペクトルの結果よりルテニウム中心から分子導線として想定しているフェナントロリン配位子へと電子移動していることが確認できた。

今後の展開としては、超分子5核錯体等の更に連結した超分子複合錯体の合成及び単離を行い、最終的には10ナノメートル程度離れた金属基盤間に連結した光機能性超分子導線の創造を目指す。そのために、金属基板へのSAM法を用いたルテニウム錯体の導入及び配列方法の確立を目指して現在も研究を進めている。

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 Michito Shiotsuka, Yasushi Tsuji, Kazutoshi Keyaki, Koichi Nozaki
Photophysical Properties of Ruthenium(II) Polypyridyl-Gold(I) Ethynyl Dyads and Triads Containing Mono- or Diethynyl-phenanthroline Incorporated into Gold(I) Triphenylphosphine Organometallics
Inorganic Chemistry, 49 (2010), 4186-4193
査読あり

② Michito Shiotsuka, Naoki Nishiko, Yasushi Tsuji, Noboru Kitamura, Satoru Onaka, Katsuya Sako
Synthesis and photophysical properties of luminescent mononuclear and dinuclear gold(I) complexes with ethynyl-substituted phenanthrolines
Transition Metal Chemistry, 35 (2010), 129-135 査読あり

③ Michito Shiotsuka, Naoki Nishiko, Kazutoshi Keyaki, Koichi Nozaki
Construction of a photoactive supramolecular system based on a platinum(II) bis-acetylide building block incorporated into a ruthenium(II) polypyridyl complex
Dalton Transactions, 39 (2010), 1831-1835
査読あり

[学会発表] (計7件)

① Michito Shiotsuka, Synthesis and photophysics of ruthenium(II) polypyridyl supramolecular complexes linked with gold(I) or platinum(II) organometallics, PACIFICHEM2010、2010年12月18日、ホノルル (アメリカ)

② Michito Shiotsuka, Photophysical and Theoretical Study of Ruthenium(II)

Polypyridyl - Gold(I) Ethynyl Supramolecular Complexes、60th JSCC Symposium、2010年9月27日、大阪国際交流センター (大阪)

③ 塩塚理仁、ルテニウム(II)ポリピリジル-金(I)エチニル超分子金属錯体の光物理、2010年光化学討論会、2010年9月10日、千葉大学

④ 塩塚理仁、ルテニウム(II)-白金(II)-ルテニウム(II)超分子金属錯体の光励起状態、第22回配位化合物の光化学討論会、2010年8月4日、立山国際ホテル (富山)

⑤ 西子直希・塩塚理仁、ルテニウム(II)-白金(II)超分子錯体の合成と光物性、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学

⑥ Michito Shiotsuka, Position effect of the substitution on Gold(I) ethynylphenanthroline unit incorporated into ruthenium(II) polypyridyl complexes、18th ISPPCC、2009年7月5日、ガトーキングダム (北海道)

⑦ 塩塚理仁、ルテニウム(II)-金(I)複合金属錯体の構造と光物性、第58回錯体化学討論会、2008年9月20日、金沢大学

[その他]

ホームページアドレス

<http://Chem.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩塚 理仁 (SHIOTSUKA MICHITO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70293743

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

喜多村 昇 (KITAMURA NOBORU)
北海道大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50134838
野崎 浩一 (NOZAKI KOICHI)
富山大学・理工学研究部・教授
研究者番号：20212128