

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750034
 研究課題名 (和文) 超長寿命電荷分離を目指した電子ドナー・アクセプター
 導入型白金錯体の合成研究
 研究課題名 (英文) Synthetic Studies on Donor-Platinum-Acceptor Triad Systems
 for Efficient Photoproductions of Long-Lived Charge-Separated States
 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・助教
 研究者番号：80433291

研究成果の概要 (和文): 本研究ではスピン状態制御による電荷分離状態の長寿命化を目指して、光増感部として常温燐光発光錯体である白金錯体に電子ドナー部と電子アクセプター部を連結した分子システムを設計・合成した。その結果、1 μ s 以上の寿命を有する電荷分離状態を高効率発生 (量子収率 95% 以上) する白金錯体の合成に成功した。また、時間分解 EPR 測定においてスピン制御された電荷分離状態 (スピン相関ラジカル対) の発生が確認された。

研究成果の概要 (英文): We report a efficient charge separation triad systems where triphenylamine (D) and naphthalenediimide (A) are linked to the platinum complex moiety (Pt) through highly twisted phenylene ethynylene linkages. The quantum yields for the formation of the charge-separated states were determined to be nearly unity. The lifetimes of the full charge separated state (D^+-Pt-A^-) were approximately 1 μ s at room temperature and much longer at low temperature. The spin-correlated radical ion pair was directly observed by means of time-resolved EPR spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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が判明している。通常の化学種は光励起では励起一重項状態を生成し、そこからの電子移動により生じるイオン対は一重項状態にある。その状態はスピン許容な逆電子移動により高速で失活してエネルギーは失われる。もし励起一重項状態が高速で励起

三重項状態に項間交差するような化学種を励起し、電子移動が起これば、三重項イオン対が選択的に発生する。その状態から基底一重項状態へ失活はスピン禁制であるため遅く、長寿命になると予測される。

光励起により高速で項間交差し三重項励起状態を生成する常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。これまでに常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)。このことは、金属上に電荷を有する中間状態からの逆電子移動が原因とされている。また、電荷分離状態のスピン状態は明らかにされていない。

2. 研究の目的

本研究では常温燐光発光錯体を光増感部として用い、電子ドナー部と電子アクセプター部を連結した新たな分子システムにより、スピン制御法による電荷分離状態の長寿命化、ならびに発生の高効率化を検討した。本研究で設計した分子システムの光物理過程を図 1 に示した。①常温燐光発光錯体部 T-SENS を光励起することで高速で三重項励起状態が生成し、②続く電子ドナー (D) からの電子移動により三重項ラジカルイオン対が生成、さらに、③T-SENS から電子アクセプター (A) へもう一段階電子を移動することで、D および A にラジカルイオン対の存在する電荷分離状態が生成する。②と③の過程は、T-SENS から A への電子移動が先に起こり、続いて D から T-SENS への電子移動が起こってもよい。これらの過程で、T-SENS 上に電荷・スピンが存在する中間体においてはスピン軌道相互作用が強く働き、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。そのため、三重項電荷分離状態を効率良く得るためには、中間体からの二段階目の電子移動がより高速で起こることが重要と考えた。

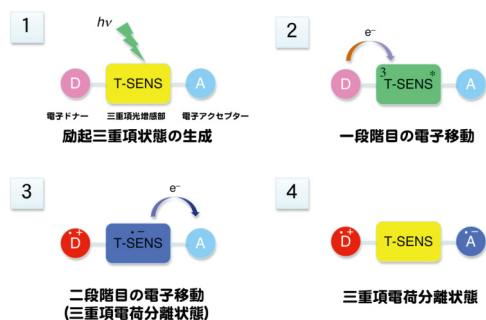


図 1. 本研究で提案した分子システムとその光物理過程

3. 研究の方法

本研究では T-SENS として常温燐光発光白金錯体 (Pt) を用いた。図 2 に合成した一部の代表的な電子ドナー・アクセプター導入型白金錯体の具体的な構造を示した。

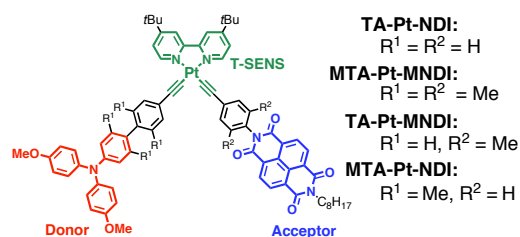


図 2. 合成した主な白金錯体

ジメトキトリフェニルアミン (TA または MTA) を電子ドナーとして、ナフタルジイミド (NDI または MNDI) を電子アクセプターとして用いた。これらに対応するラジカルカチオンおよびラジカルアニオン種の紫外可視吸収スペクトルが異なる波長にモル吸収係数の比較的大きい吸収を有することから、過渡吸収測定による電荷分離状態の観測が容易であると考えた。また、白金錯体とこれらの電子ドナーまたは電子アクセプターを結ぶスペーサーは剛直な π 系スペーサーを用いた。 π 系スペーサーを用いることで初期に生成する白金錯体に電荷を有する状態から電子ドナーおよび電子アクセプターへ電荷を有する状態へ素早く変化すると考えた。以上の白金錯体を合成し、可視紫外吸収スペクトル、発光スペクトル、サイクリックボルタモグラムによる電気化学測定により分子システムの電子構造の詳細を明らかとした。さらに、過渡吸収スペクトルおよび時間分解 EPR 法により光電荷分離状態を観測した。

4. 研究成果

(1) 電子ドナー・アクセプター連結白金錯体の合成

設計した電子ドナー・アクセプター連結白金錯体は対応する電子ドナー・アクセプター連結アセチレンを合成し、ピリジン・塩化白金錯体とアミンおよび触媒量のヨウ化銅の存在下、ジクロロメタン中で攪拌することで得られた。同時に生成する電子ドナーのみまたは電子アクセプターのみからなる対称的な白金ジアセチリド錯体とはカラムクロマトグラフィーにより容易に精製することが可能であった。

(2) 酸化還元特性と吸収・発光特性

サイクリックボルタモグラム測定において、TA および NDI に由来する可逆な酸化または還元波が観測された。可視紫外吸収ス

ペクトルにおいて、合成した白金錯体は白金錯体部に由来する吸収が長波長部 (400–600 nm) に観測された。このことは白金錯体部の選択励起が可能であることを示している。このとき、電子ドナーと白金錯体部を結ぶ π スペーサーが捻れていないとき ($R^1 = H$)、白金錯体部の吸収が参照とするピピリジン・ビス(フェニルアセチリド)白金錯体と比較して若干長波長シフトして観測された。また、捻れている系 ($R^1 = Me$) においては、モデル錯体と同様な吸収が観測された。一方、電子アクセプター側のスペーサーの捻れを変化させても吸収スペクトルにほとんど変化はなかった。すなわち基底状態において、白金部はドナー側と相互作用を有していることが分かった。このことは TA の HOMO が連結部に比較的大きな係数を有するのに対し、NDI の HOMO、LUMO は窒素上に係数を持たないためと考えられる。白金錯体部を選択励起した発光スペクトルにおいては、モデルとなるピピリジン・ビス(フェニルアセチリド)白金錯体が室温で強い発光を示すことと対照的に、合成した電子ドナー・アクセプター連結白金錯体はどれも発光を示さず、NDI または TPA への電子・ホール移動が起こっていることが示唆された。

(3) 過渡吸収スペクトル

ピコ秒およびナノ秒過渡吸収スペクトルの測定によって光電荷分離状態の生成が確認された。MTA-Pt-MNDI に関して以下に具体的に説明する (図 3)。トルエン中でのピコ秒過渡吸収スペクトル (400 nm 励起) において、励起直後に白金部の励起三重項に由来する吸収 (650 nm) が観測され、1 ns 後にはその吸収が消失して MNDI⁻ (470, 610 nm) および MTA⁺ (750 nm) に由来する吸収が観測された (図 3a)。興味深いことに、MNDI⁻ に由来する吸収が MTA⁺ のそれよりもわずかながら速く生成することが観測された。これは、光励起後に ①Pt から MNDI への電子移動、②MTA から Pt⁺ への電子移動、の過程が段階的に起きていることを示唆している。一方極性溶媒中ではエネルギー順位の変化により、①MTA から Pt への電子移動、②Pt から MNDI への電子移動、の過程が段階的に起きていることが過渡吸収スペクトルの解析から分かった。

ナノ秒過渡吸収スペクトルから (355 nm 励起)、トルエン中における電荷分離状態の寿命は 839 ns であった (図 3b)。このときの量子収率はほぼ定量的 ($\Phi_{CS} = 0.96$) であり、これまでない高効率で電荷分離状態が生成していることが明らかとなった。さらに MTA-Pt-NDI は、トルエン中における電荷分離状態の寿命が 1.3 μ s と長寿命であり、また量子収率も同様に高いことが分かった

($\Phi_{CS} = 0.97$)。この高い量子収率の達成は、剛直な π 系スペーサーを利用したことで、中途に生成する白金錯体部の電荷を素早く電子ドナーあるいはアクセプター部に移動した結果と考える。また、MTA-Pt-MNDI の時間分解 ESR 測定において、三重項前駆体、交換相互作用が正 ($J = +0.05$ mT) として妥当なスピン相関ラジカル対に由来する信号が観測され (図 3c)、確かにスピン制御されていることも示され、このことが長寿命化と関係していると考えている。

さらに、MTHF 中低温ガラス状態 (90 K) においては、100 μ s 以上の寿命を有する電荷分離状態の観測にも成功した。

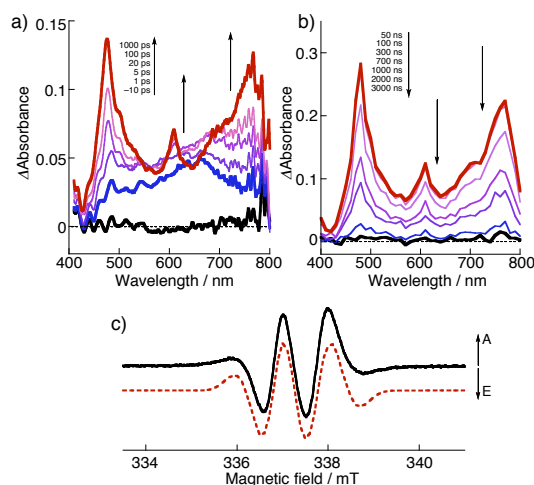


図 3. トルエン中での MTA-Pt-MNDI の (a) ピコ秒および (b) ナノ秒過渡吸収スペクトル。(c) MTHF 中における時間分解 EPR スペクトル。実測を実線で、スピン相関ラジカル対としてのシミュレーションを示した。

(4) π 系スペーサーの効果

表 1 に各白金錯体の室温下トルエン中における電荷分離状態の寿命をまとめた。

表 1. 各白金錯体の電荷分離状態の寿命

TA-Pt-NDI	211 ns
MTA-Pt-MNDI	839 ns
TA-Pt-MNDI	250 ns
MTA-Pt-NDI	1340 ns

これらの結果から、電子ドナー側にメチル基を導入して捻ることで電荷分離状態が長寿命化すること、電子アクセプター側にメチル基を導入してもその効果は小さいことが分かった。すなわち、メチル基導入による π 共役の遮断効果はドナー側の方が有効であると言える。これは、NDI はカルボニル基により隣接するフェニル基と捻れていること、さらに NDI の HOMO と LUMO は窒素上に係数を持たないこと、の二つが関係していると考えられる。

(5) 研究のまとめ

今回の研究で申請者は、ドナー・アクセプター連結白金錯体を用いてスピン制御された長寿命光電荷分離状態の高効率発生に成功した。本実験結果により、白金錯体の三重項励起状態を用いることで超長寿命の電荷分離状態を有する分子システムの一般的構築法を確認することが出来たと考えている。また、本系におけるスピン制御型の電荷分離発生錯体は、スピントロニクスにおけるユニットとしての応用可能性を秘めている。今後、電子ドナー・電子アクセプターの選定、 π スプーサーの検討、磁場効果の検討を行い、電荷分離状態の生成を定量的に保ったままさらに長寿命な分子システムを構築したい。

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6件) すべて査読あり

- ① Suzuki, S.; Sugimura, R.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Akiyama, K.; Okada, K. "Highly Efficient Photoproduction of Charge-Separated States in Donor-Acceptor-Linked Bis(acetylide) Platinum Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10374–10375.
- ② Suzuki, S.; Takeda, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Okada, K., "Pyrene-Dihydrophenazine Bis(Radical Cation) in a Singlet Ground State" *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2816–2818.
- ③ Masuda, Y.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hosokoshi, Y.; Lan, X.-Z.; Miyazaki, Y.; Inaba, A.; Okada, K. "New Ferrimagnet Based on a Radical-substituted Radical Cation Salt" *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4670–4673.
- ④ Masuda, Y.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. "Preparation and magnetic properties of verdazyl-substituted dihydrophenazine radical cation tetrachloroferrate salts" *Polyhedron* **2009**, *28*, 1950–1954.
- ⑤ Kawauchi, H.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K.; Islam, D.-M. S.; Araki, Y.; Ito, O.; Yamanaka, K. "Photoinduced Charge-Separation and Charge-Recombination Processes of Fullerene[60] Dyads Covalently Connected with Phenothiazine and Its Trimer" *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5878–5884.
- ⑥ Takahashi, S.; Nozaki, N.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Keyaki, K.; Ichimura, A.; Matsushita, T.; Okada, K. "Photoinduced Electron Transfer of *N*-[(3- and 4-Diarylamino)phenyl]-1,8-Naphthalimide Dyads: Orbital-Orthogonal Approach in a Short-linked D-A System" *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2533–2542.

[学会発表] (計18件)

- ① 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, 秋山公男, 岡田恵次, BODIPY・電子ドナー連結白金錯体の光電荷分離に対するスプーサー効果, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26~29日, 近畿大学, 口頭発表.
- ② 杉村亮治, 鈴木修一, 小寄正敏, 槻 和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, フェノチアジン及びナフタルジイミド連結型ビピリジン・ジアセチリド白金錯体の光電荷分離, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26~29日, 近畿大学本部キャンパス, ポスター発表.
- ③ 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, フェノチアジン-アントラキノン連結ビシクロ[2.2.2]オクタンの光電荷分離, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26~29日, 近畿大学, ポスター発表.
- ④ 堀越敬史, 鈴木修一, 杉村亮治, 小寄正敏, 槻 和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, トリフェニルアミン, ナフタルイミド部を酸化還元部位とするペンダント型白金錯体の光電子移動, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26~29日, 近畿大学, ポスター発表.
- ⑤ Sugimura, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Akiyama, K.; Okada, K., Studies on Effects of Linkers on the Photoinduced Electron Transfer Triad System D-Pt-A, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2009年11月15~18日, 兵庫・淡路, ポスター発表.
- ⑥ Suzuki, S.; Sugimura, R.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Akiyama, K.; Okada, K., Photoinduced Electron Transfer of Donor/Acceptor-Linked Bis(acetylide) Platinum Complex, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2009年11月15~18日, 兵庫・淡路, 招待講演.
- ⑦ 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, ジアセチリド白金を三重項光増感部とする電子ドナー・アクセプター連結錯体のスピン制御光電子移動, 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月28~30日, 桐生, ポスター発表.
- ⑧ 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, ドナー・アクセプター連結ジアセチリド白金錯体のスピン制御型光電荷分離, 2009年光化学討論会, 2009年9月16~18日, 桐生, 口頭発表.
- ⑨ 鈴木修一, 内藤隆博, 小寄正敏, 槻 和俊,

- 野崎浩一, 池田憲昭, 岡田恵次, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16~18 日, 桐生, ポスター発表.
- ⑩鈴木修一, 川内秀仁, 狩俣 歩, 小寄正敏, 池田憲昭, 槻 和俊, 野崎浩一, 秋山公男, 岡田恵次, ビシクロ[2.2.2]オクタンを架橋部とするフェノチアジン・アントラキノン連結分子の光電子移動反応, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16~18 日, 桐生, ポスター発表.
- ⑪Suzuki, S.; Sugimura, R.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Akiyama, K.; Okada, K. Spin-Controlled Photoinduced Electron Transfer of Platinum Complex Linked with Triphenylamine and Naphthaldiimide Moieties, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2009 年 7 月 19~24 日, Luxembourg, ポスター発表.
- ⑫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, ジアセチリド白金を三重項光増感部とするトリフェニルアミン・ナフタルジイミド連結錯体の光電荷分離, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27~30 日, 日本大学, 口頭発表.
- ⑬内藤隆博, 鈴木修一, 小寄正敏, 槻 和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, BODIPY・トリフェニルアミン連結型ビピリジンジアセチリド白金錯体の合成と光電子移動反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27~30 日, 日本大学, ポスター発表.
- ⑭川内秀仁, 鈴木修一, 小寄正敏, 槻 和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, 剛直な架橋部を有するフェノチアジン-アントラキノン連結体の光電子移動反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27~30 日, 日本大学, ポスター発表.
- ⑮Suzuki, S.; Sugimura, R.; Kozaki, M.; Okada, K. Spin-Controlled Photoinduced Electron Transfer System Based on Platinum-Diimine-Diacetylde Chromophore International Workshop “Spring Workshop between Lyon and Osaka”, 2009 年 3 月 19 日, 大阪大学, 招待講演.
- ⑯Sugimura, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Okada, K. Studies on Photophysical Properties of Bipyridine-Diacetylde Platinum Complexes Linked with Electron Donor and Acceptor Moieties, The 13th Osaka City University International Symposium on Topological Supramolecules, 2008 年 12 月 3 日, 大阪市立大学, ポスター発表.
- ⑰杉村亮治, 鈴木修一, 小寄正敏, 槻 和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, 白金ジアセチリド錯体をスペーサーとした電子ドナー・アクセプター連結体の光電荷分離, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3~5 日, 大阪大学, ポスター発表.
- ⑱杉村亮治, 鈴木修一, 小寄正敏, 槻 和俊, 野崎浩一, 岡田恵次, トリフェニルアミンとナフタルジイミドを連結させたジアセチリド白金錯体の光誘起電子移動, 2008 年光化学討論会, 2008 年 9 月 11~13 日, 大阪府立大学, ポスター発表.

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・助教

研究者番号：80433291

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし