

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：26402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810040

研究課題名(和文) 発光性遷移金属錯体の光化学物性と光誘起反応挙動の媒体制御

研究課題名(英文) Surrounding Medium Effects on Photophysical Properties and Photoinduced Reaction Behaviors of Emissive Transition Metal Complexes

研究代表者

伊藤 亮孝 (Ito, Akitaka)

高知工科大学・環境理工学群・講師

研究者番号：20708060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：微小球状イオン交換媒体を中心として、周辺媒体との相互作用を積極的に利用した金属錯体の光化学物性および光誘起反応挙動の制御に取り組んだ。固相媒体であるイオン交換媒体内において遷移金属錯体の三重項MLCT励起状態が高エネルギー化かつ長寿命化することを明らかにした。また、媒体内外の別の化学種との光誘起反応の発現を達成し、特に媒体内に共担持した際には極めて高効率な反応が起こることを見出した。以上より、周辺媒体とその溶質である金属錯体との相互作用を巧みに利用することにより、望みの光機能を引き出す場として利用できる可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：Surrounding medium effects on the photofunctionalities (i.e., spectroscopic, photophysical and photochemical properties) of the transition metal complexes were evaluated in detail. It was found that the metal-to-ligand charge-transfer excited states of transition metal complexes in the ionic spheres are higher-energy and longer-lived than those in fluid solutions. Photoinduced reaction between the complexes doped in the ionic sphere and the reagent outside or inside the sphere successfully occurred and, especially, highly efficient reaction between the complexes inside the sphere was achieved. The present study demonstrated that the photofunctionalities of the transition metal complexes are controllable by utilizing the surrounding medium effects.

研究分野：光化学

キーワード：遷移金属錯体 MLCT りん光 光誘起反応 時間分解発光 固相媒体 温度依存性

1. 研究開始当初の背景

Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) 型の励起状態をとる遷移金属錯体は可視光領域に強い光吸収を示すと同時に、その多くが長寿命な励起三重項状態からのりん光を発する (Ito, Meyer et al., *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1257 and references therein)。そのため、有機 EL を始めとするエレクトロニクス素子や色素増感太陽電池、人工光合成などの光エネルギーと電気/化学エネルギーとを相互変換する様々な光化学デバイスでの利用・応用が期待されている化合物群のひとつである。これらの化合物においては、中心金属や配位構造、配位子上の置換基などの分子構造に関する要因によって劇的にその電子構造が変化することから、合成化学的な観点からその光機能性 (光吸収・発光などの光物理的性質や光反応などの光化学的性質) を制御する研究がこれまで主として行われてきた。その一方で MLCT 励起状態の物性は、極性や温度、ゲスト分子といった錯体周辺の環境にも応答して変化することが知られている。研究代表者は、2013 年までに周辺媒体のリジッドさにより遷移金属錯体の光機能性を制御する研究を展開してきた。中でも、金属錯体を溶解した状態で媒体を重合させると、極めて長距離かつ長寿命な酸化還元種の分離が達成できることを明らかにしている (Ito et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2012**, 109, 15132)。この例に代表される様に、遷移金属錯体が周辺媒体から受ける効果を巧みに利用することにより、金属錯体の光機能性をこれまで以上に引き出すことができると考えられる。以上の背景から、リジッドな固相媒体を含む周辺媒体により発光性遷移金属錯体の光機能性制御を目指す本研究の着想を得た。

2. 研究の目的

研究代表者のそれまでの研究より、リジッドな固相媒体中における励起エネルギーや電子/正孔の移動/伝搬を巧みに利用することによって、極めて興味深い光化学現象を発現させることができると予想された。しかしながら、これまでに報告されてきた固相媒体では分子運動の抑制により高い反応効率が期待できない。そこで本研究では、金属錯体の光機能性を制御する媒体として球状イオン交換媒体を中心に据え、イオン交換媒体内に導入した発光性遷移金属錯体の光機能性を明らかにすることを目指した。イオン交換媒体への錯体の担持には誘導体化などの特別な化学的修飾を必要とせず様々なイオン性金属錯体を行うことが可能であり、媒体内に導入する錯体の種類や濃度を容易に制御できることから、多様な光機能性発現を目指す上で非常に有用な材料である。また、様々な金属錯体の光機能性に対する温度や極性の効果も併行して評価し、複合的な外的要素による発光性金属錯体の新たな光機能発現に向けて研究を推進した。

3. 研究の方法

これまでに発光性遷移金属錯体を球状イオン交換媒体に担持しその光機能性を詳細に議論した例はほとんどない。そこで本研究では、1. 錯体担持イオン交換媒体の調製条件の決定、2. 担持した錯体の光化学物性評価、3. 光誘起反応の挙動観測および評価という様に段階的に推進した。物性評価の段階では、単に挙動観測に留まらず、スペクトル形状解析などの理論的解析を取り入れることによって錯体の励起状態における電子構造を評価した。またその他の媒体効果として、本プロジェクトでは様々な発光性遷移金属錯体の温度応答性を測定・評価した。

4. 研究成果

市販の強酸性陽イオン交換樹脂 (直径 11 μm 程度) を利用し、トリス (2,2'-ビピリジン) ルテニウム(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を始めとする一連のルテニウム(II)ポリピリジン錯体を導入した。錯体が導入されていく過程を吸収スペクトル変化から追跡し、数分~数時間以内に目的錯体が樹脂内にほぼ定量的に取り込まれること、導入時の条件により樹脂内における錯体の濃度を制御できることを明らかにした。また、イオン交換樹脂内に担持された $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の発光性が、樹脂内の錯体濃度によって変化することを明らかにした (図 1)。



図 1. 室内光 (上) および紫外光照射 (下) における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を担持したイオン交換樹脂試料の写真。

樹脂内に担持されたルテニウム(II)錯体は配位子の構造に関わらず三重項 MLCT 励起状態からの発光を示し、比較対象の溶液状態よりもスペクトルが高エネルギー化するとともに長寿命化した (図 2)。発光の高エネルギー化は、イオン交換樹脂が錯体に対する媒体として機能するために、錯体の三重項 MLCT 励起状態の安定化が抑制されたことによって得られたと考えられる。この励起状態における安定化の抑制は、研究代表者による先行研究と類似の挙動であり、スペクトル形状解析からも支持された。一方、励起状態の長寿命化は当初、発光の高エネルギー化に伴うエネルギーギャップ則によるものと考えられたが、種々のルテニウム(II)錯体に対する同様の物性測定の結果を比較・検討したところ (図 3)、樹脂内部の疎水性が強く寄与していることが明らかになった。すなわち、錯体を担持した樹脂試料は水中に分散させた状態で分光測定を行っているが、樹脂内における錯体近傍の環境は疎水的に保たれてい

ること、またルテニウム(II)錯体の発光寿命を親水性試料内部の疎水環境の評価に利用できることが示唆された。さらに樹脂内に担持されたルテニウム(II)錯体の励起状態から樹脂試料の分散溶媒中に溶解した分子へのエネルギー移動による励起エネルギーの取り出しにも予備的に成功した。

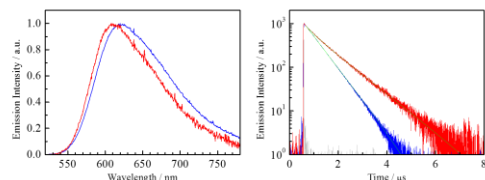


図 2. イオン交換樹脂内に担持された状態 (赤) および水溶液状態における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (青) の発光スペクトル (左) と発光減衰曲線 (右).

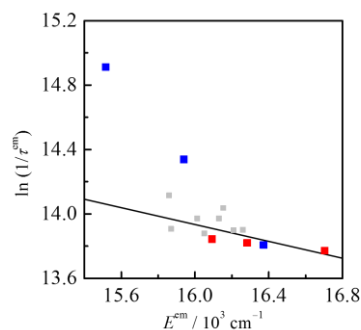


図 3. イオン交換樹脂内に担持されたルテニウム(II)錯体のエネルギーギャッププロット (赤) と、水 (青) および有機溶媒 (灰) 中におけるプロット.

これまで用いていたイオン交換樹脂の直径はおよそ $11 \mu\text{m}$ であり、錯体担持試料に対する分光測定で利用している励起波長よりもはるかに大きい。そのため樹脂表面における励起光の反射を無視できず、実験データを歪めない様な測定系を用いる必要があった。また、マイクロメートルスケールの大きなイオン交換樹脂は分散溶媒である水に沈降するため、測定中は試料分散液を常に攪拌しなければならなかった。そこで、続いてイオン交換媒体の微小化に取り組んだ。励起波長より小さな直径 $200\text{--}300 \text{ nm}$ のサイズを持つ微小球状イオンキャリア (ナノイオンキャリア) とすることによって上記の問題を克服し、簡便に様々な測定に対応できるようになると考えた。対応する単量体および表面保護試薬をラジカル重合させる条件を種々検討し、目的とするナノイオンキャリアを合成した。動的光散乱法による粒径分布測定から、水中に分散させたキャリアの最頻粒径を 200 nm と決定した。さらにこれまでに得られた知見を元に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ などのカチオン性金属錯体を担持したキャリア試料を調製した。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を担持したナノイオンキャリア試料の吸収スペクトルは、 450 nm 付近に極

大を有する $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の一重項 MLCT 吸収帯がキャリアそのもののスペクトルとの足し合わせとして明瞭に観測され、錯体の担持量とともにその吸光度が増大した (図 4)。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の一重項 MLCT 吸収帯は、水溶液のものと比較してわずかに長波長シフトしており、これまでの市販のイオン交換樹脂では強い光の散乱によって困難だった吸収スペクトル測定をナノ粒子化することによって初めて達成し、キャリア内に担持された錯体の電子状態を評価することに成功した。

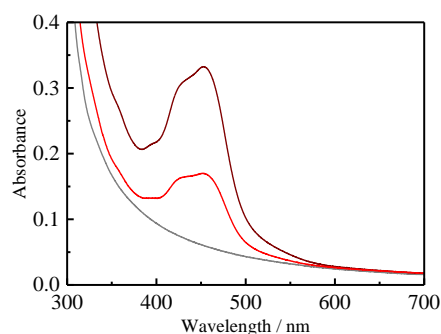


図 4. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 担持ナノイオンキャリア試料 (28 nmol/mg (赤)、 47 nmol/mg (濃赤)) および錯体導入前のナノイオンキャリア (灰) の吸収スペクトル.

また $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 担持ナノイオンキャリア試料は、担持した錯体からの鮮やかな発光を示した。キャリア内に担持された錯体からの発光は、前述のイオン交換樹脂と同様に、水溶液のものよりも高エネルギー化するとともに長寿命化した。ナノイオンキャリアに担持されたトリス (2,2'-ビピリジン) オスミウム(II) ($[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$) も同様の発光の高エネルギー化かつ長寿命化を示し、以上より、これらの発光挙動変化が球状イオン交換媒体内に担持された MLCT 型遷移金属錯体に共通の挙動であることを明らかにした。

さらに $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を共担持したナノイオンキャリア試料を作製し、キャリア内部における光誘起反応の発現を試みた。図 5 に示す通り、ナノイオンキャリア内における $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 担持量増大に伴って $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 由来の橙色発光が弱くなった。この発光の消失は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の励起状態から $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ へのエネルギー移動によるものと考えられる。各共担持試料に対する絶対発光量子収率および発光スペクトル形状から、キャリア内部では最大 96% の効率で励起エネルギー移動反応が起こっていることを明らかにした。既報データを元に、本研究で添加した $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同等の物質量を水溶液状態で添加した際に得られる消光度を見積もると最大でもたった 2% であり、ナノイオンキャリアへの共担持による光誘起反応の高効率化に成功した。さらにこの共担持試料に対して時間分解発光測定を実施し、現在までに $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起 100 ns 後までに励

起エネルギー移動反応がほぼ完結していることを明らかにした。更なる時間分解発光測定・解析の実施により、その詳細を解明できると考える。

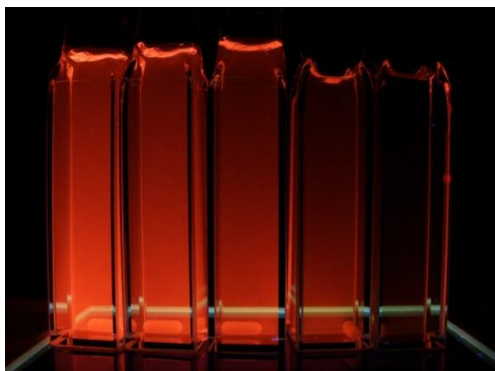


図5. 紫外線 (365 nm) 照射下における共担持ナノイオンキャリア試料 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 290 nmol/mg, $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 0→160 nmol/mg (左→右))。

以上より、ナノイオンキャリアを遷移金属錯体に対する固相媒体として利用することによって、高エネルギーかつ長寿命な励起状態からの発光を示すことや、水分散環境における疎水場の提供、高効率な光誘起反応場、さらには予備的な測定から金属錯体に対する光捕集アンテナとして機能することを明らかにすることができた。今後、さらなる反応系の最適化、非 MLCT 型の励起状態をとる錯体への展開を進めることで、金属錯体から望みの光機能を引き出す場として利用し、発光デバイスや光-エネルギー変換系への適用が可能になると期待される。

また研究代表者は、発光性遷移金属錯体の光化学物性の温度応答性に関する研究を併行して推進してきた。様々な配位構造を有するルテニウム(II)やレニウム(I)、イリジウム(III)錯体に対して発光特性の温度依存性測定を実施し、発光性の三重項 MLCT 励起状態と競合する発光性/非発光性励起状態の間にはたらく相互作用の明らかにし、発光色や発光寿命の制御に成功した。これらの研究から得た知見は、上述のナノイオンキャリアにより金属錯体の光機能性を制御する際の重要な指針になるだけでなく、複数の媒体環境を組み合わせることで新たな光機能を発現させる契機となり得ると考える。

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 7 件)

1. "Characteristic Spectroscopic and Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Multiple Arylborane Charge Transfer Units", Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda and N. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*(5), 574–585. DOI: 10.1246/bcsj.20160398 (査読有)

2. "Remarkably Intense Emission from Ruthenium(II) Complexes with Multi-Borane Centers", A. Nakagawa, E. Sakuda, A. Ito and N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*(21), 10287–10295. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01626 (査読有)
3. "Diimine Ligand Structure Effects on Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units", Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda and N. Kitamura, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2015**, *313*, 107–116. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.05.034 (査読有)
4. "Molecular-Engineered $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{Mepic})]$ towards Efficient Blue-Emission", K. P. S. Zaroni, A. Ito and N. Y. Murakami Iha, *New J. Chem.*, **2015**, *39*(8), 6367–6376. DOI: 10.1039/C5NJ01352F (査読有)
5. "Dual Emissions from Ruthenium(II) Complexes Having 4-Arylethynyl-1,10-phenanthroline at Low Temperature", E. Sakuda, C. Matsumoto, Y. Ando, A. Ito, K. Mochida, A. Nakagawa and N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*(7), 3245–3252. DOI: 10.1021/ic502843x (査読有)
6. "Rigid Medium Effects on Photophysical Properties of MLCT Excited States of Polypyridyl Os(II) Complexes in Polymerized Poly(ethylene glycol)dimethacrylate Monoliths", A. Ito, T. E. Knight, D. J. Stewart, M. K. Brennaman and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*(45), 10326–10332. DOI: 10.1021/jp5019873 (査読有)
7. 「リジッドな環境下における遷移金属錯体の光化学物性」、伊藤亮孝, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2014**, *63*, 46–48. DOI: 10.4019/bjsc.63.46 (査読有)

[学会発表] (計 18 件)

1. 「発光性化合物の光化学物性に対する周辺環境の効果」、伊藤亮孝、平成 29 年広島地区分析技術講演会 (広島大学東広島キャンパス (広島県東広島市)、2017/03/31)。
2. "MLCT Excited States of Polypyridyl Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes in Ionic Nanospheres", A. Ito, *252nd American Chemical Society National Meeting & Exposition* (Philadelphia (USA), 2016/08/21–25)。
3. "MLCT Excited States in Spherical Ion Carriers", A. Ito, *3rd International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems* (Maui (USA), 2015/12/12–14)。
4. 「遷移金属錯体の光化学物性に対する周辺媒体効果」、伊藤亮孝、平成 27 年度 錯体化学若手の会北陸支部勉強会 (金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)、2015/11/

21).

5. "MLCT Excited States of Transition Metal Complexes under Rigid Environments", A. Ito, *Eleventh International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments* (Ritsumeikan University (Kusatsu, Japan), 2015/05/29–31).
6. 「イオン交換樹脂中におけるルテニウム(II)ポリピリジン錯体: 導入挙動と光化学物性」、伊藤亮孝・岸田憲明・手木芳男、*日本化学会第95春季年会* (日本大学工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)、2015/03/26–29)
7. "Rigid Medium Effects on MLCT Excited States of Transition Metal Complexes", A. Ito, *The 18th Osaka City University International Conference "Frontiers in Material Science"* (Osaka City University (Osaka, Japan), 2015/03/09).

その他本研究の内容に関する国内学会、国際会議における発表 (一般講演) 11件。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 亮孝 (ITO, Akitaka)

高知工科大学 ・ 環境理工学群 ・ 講師

研究者番号：20708060