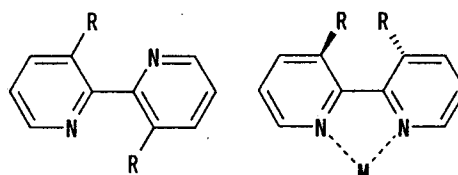


ルテニウム (II) ポリピリジル錯体を用いた イオン認識過程の光化学検出に関する研究

学位論文内容の要旨

トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)錯体は周囲の微環境の変化に対して鋭敏に応答し、その光化学挙動が変化することが知られており、その類縁体の合成と励起状態物性は広汎に研究されてきた。一方、イオン・分子認識化学の分野においては、様々なカチオンや分子を、特に最近ではアニオンやりん酸を選択的に捕捉するセンサーの開発が盛んに研究されているが、これまでの認識の測定手段としては NMR や電気化学測定が主であり、ダイナミクスを含めた分光学的手法による認識過程についての研究例は限られている。分光学的解析は高感度・省サンプルであるだけでなく、発光寿命測定などから認識過程のメカニズムについての詳細を明らかにすることが出来るものと考えられる。そこで、本研究ではルテニウム(II)錯体に着目し、認識の光化学検出及び認識過程を分光学的に理解することを最大の目的として研究を行った。

クラウンエーテル部位を導入した 2,2'-ビピリジン (bpy) を有するルテニウム(II)錯体に基づくカチオン認識はいくつか報告されているが、本研究では配位子自身及び錯体構造の「歪み」を利用する試みを行った。



即ち、3,3'-置換 bpy(3,3'-R₂-bpy)に金属を配位させた

場合には、置換基間の立体障害により bpy が平面構造を取り得ず「歪む」ことが予想される(上図)。

さらに 3,3'-位にクラウンエーテル部位を導入した場合には、カチオン認識前後において配位子自身及び錯体構造に大きな変化が現れるはずである。これを光化学的に検知することでイオン認識過程を追跡可能であると考えた。はじめに、3,3'-位にクラウンエーテル部位を有するビピリジン (CE-bpy) を配位子としたルテニウム(II)錯体(Crown-Ru)を合成した。¹H-NMR 測定を行ったところ、錯体中の CE-bpy は種々のコンフォメーションを持つために(クラウン部分の flexibility のため)、bpy に比べてプロトンピークが平均化されてブロードに観測された。しかし、低温下及び、室温下で Na⁺を添加した際には、類似の微細な分裂パターンを示した。この結果から、イオン認識前においては CE-bpy が大きく歪んでいるが、イオンを認識することにより配位子の構造が固定されることを明らかにした。イオン認識による CE-bpy 及び錯体構造の変化が、錯体の分光学的特徴にどのように反映されるかを発光測定より検討した。アセトニトリル中における Crown-Ru の発光量子収率(4.3 × 10⁻⁴)は、Ru(bpy)₃²⁺(0.061)に比べて小さい。これは CE-bpy 自身の構造的な flexibility、及び「歪み」による錯体構造の O_h対称性からのずれによる無輻射失活速

度の増大によるものと考えられる。一方、 Na^+ を認識することにより発光強度は増加したが、これは、 $\text{CE}\cdot\text{bpy}$ が固定され、無輻射失活が抑制されてMLCT状態からの発光が起こりやすくなったものと考えられる。他のカチオン(K^+ 、 Li^+)存在下においても同様の結果を得た。これは構造変化を利用してイオン認識を分光学的に捉えた初めての例である。さらに発光寿命測定を行ったところ、イオン認識前のCrown-Ruは4 nsの寿命成分を示した。一方、イオンの添加に伴い約20 nsのイオン認識した際の減衰成分が現れ、この成分の寄与の増大とともに、短寿命成分の割合は徐々に減少した。長寿命成分の割合に対するイオン濃度依存性を解析することにより結合定数を決定したところ、その値は発光強度から求めた値と一致した。発光スペクトルから認識成分と非認識成分を分割して議論することは難しいが、発光ダイナミクスを行うことにより、イオン認識しているCrown-Ruの成分比を直接的に決定できる。イオン認識の研究において発光ダイナミクス測定がきわめて重要であることを示すものである。

カリックス[n]アレーンは、その構造上の特徴から種々のイオンや分子を認識することが知られているが、化合物自身は可視域に吸収を持たないとともに発光を示さない。これまで様々な誘導体化が試みられてきたが、合成は必ずしも容易ではない。きわめて簡便なカリックスアレーンの発光誘導体化のアプローチとして、本研究ではカリックス[4]アレーンテトラスルホン酸(Calix-S4)に着目した。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は2価のカチオンであり、Calix-S4は4価のアニオンであることを利用して、対アニオン交換反応により $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} : \text{Calix-S4} = 2 : 1$ の無機・有機ハイブリッド錯体(Calix-Ru)を調製した。元素分析、X線構造解析などから、結晶状態では電荷のバランスを保つために、1分子のCalix-S4に対して2つの $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が対称的に配置する特徴的な構造を持つことがわかった。メタノール中におけるCalix-Ru錯体の発光収量は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ に比べ若干小さな値を示した。ハイブリッド錯体中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ はCalix-S4の大きな静電場の影響を受けて消光されているものと考えられる。一方、Calix-Ruにカチオンを添加すると、ハイブリッド錯体中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ からの発光強度は増大した。発光強度の増大はイオンの価数に依存して大きくなり、 Na^+ に対する結合定数は約 5000 M^{-1} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} に対しては約 60000 M^{-1} となりイオンサイズには依存しない。イオン添加前におけるハイブリッド錯体の発光減衰は約390 nsと720 nsの2成分で解析でき、長寿命成分はメタノール中における $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の発光寿命と一致したことから、720 nsの成分はCalix-S4の静電場を離れて溶液中で解離している $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の発光寿命であり、短寿命成分はCalix-S4と強く相互作用している $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ に対応するものと考えられる。イオン添加に伴い、短寿命成分の成分比は減少し、長寿命成分の割合が増加した。錯体に対して2500倍のイオンを添加すると720 nsの成分のみとなった。以上の結果は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の対アニオンとしてのCalix-S4が添加カチオンと交換することにより、フリーの $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ としての挙動になるものとして合理的に理解できる。このようにCalix-Ruハイブリッド錯体を用いてイオン認識を光化学的に検知できることを示すことが出来た。

以上の様に、本研究ではポリピリジルルテニウム(II)錯体に基づいたイオン認識光化学の研究を合成化学的及び分光学的な見地から展開し、特に発光ダイナミクスの測定を通してイオン認識過程の詳細を明らかにした。本研究においてはカチオン認識を取り上げたが、同様な研究のアプローチはアニオンや種々の分子認識に応用可能であると考えている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 下 村 政 嗣

副 査 教 授 中 村 博

(北海道大学大学院地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

ルテニウム (II) ポリピリジル錯体を用いた

イオン認識過程の光化学検出に関する研究

トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)錯体は周囲の微環境の変化に対して鋭敏に応答し、その光化学挙動が変化することが知られており、その類縁体の合成と励起状態物性は広汎に研究されてきた。一方、イオン・分子認識化学の分野においては、様々なカチオン、アニオンなどを選択的に捕捉するセンサーの開発が盛んに研究されてきた。しかしながら、これまでの認識の測定手段としては NMR や電気化学測定が主であり、ダイナミクスを含めた分光学的手法による認識過程についての研究例は限られている。分光学的解析は高感度・省サンプルであるだけでなく、発光寿命測定などから認識過程のメカニズムについての詳細を明らかにすることが出来るものと考えられる。

本研究は、発光性のルテニウム(II)錯体に着目し、イオン認識の光化学検出に関する新規な着想に基づき、新規錯体の合成と認識の光化学検出及び認識過程の解明を目指した研究について述べたものである。

第1章では、これまでのイオン認識化学の背景について概観している。また、ルテニウム(II)錯体が正八面体構造をとること、及び2価のカチオンであることを利用した新たなイオン認識の光化学的検出の着想について詳細に論じている。

第2章では、2,2'-ビピリジン(bpy)配位子の3,3'位にクラウンエーテル部位を有するルテニウム(II)錯体に基づくカチオン認識について述べている。特に、本研究では配位子自身及び錯体構造の「歪み」を利用する試みを行っている。即ち、3,3'-置換 bpy(3,3'-R₂-bpy)に金属を配位させた場合には、置換基間の立体障害により bpy が平面構造を取り得ず「歪む」ことが予想される。さらに3,3'-位にクラウンエーテル部位を導入した場合には、カチオン認識前後において配位子自身及び錯体構造に大きな変化が現れるはずである。これを光化学的に検知することでイオン認識過程を追跡可能である。はじめに、3,3'位にクラウ

ンエーテル部位を有するピピリジン (CE-bpy) を配位子としたルテニウム(II)錯体 (Crown-Ru) を合成した。錯体の X 線構造解析やイオン存在/非存在下の $^1\text{H-NMR}$ 測定から、イオン認識前においては CE-bpy は大きく歪んでいるが、イオン認識により配位子の構造が固定されることを明らかにしている。更に、錯体構造の変化が分光学的特徴にどのように反映されるかを検討した結果、イオンを認識することにより錯体の発光強度が増加することを示した。これは、CE-bpy が固定され、無輻射失活が抑制されて MLCT 状態からの発光が起こりやすくなったものと考察している。これは構造変化を利用してイオン認識を分光学的に捉えた初めての例である。さらに発光寿命測定を行い、錯体とイオンとの結合定数を決定するとともに、イオン認識の研究において発光ダイナミクス測定がきわめて重要であることを述べている。

第 3 章では、4 価のアニオンであるカリックス[4]アレーンテトラスルホン酸 (Calix-S4) と 2 価のカチオンである $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ に着目し、対アニオン交換反応により調製した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} : \text{Calix-S4} = 2 : 1$ の無機・有機ハイブリッド錯体 (Calix-Ru) によるカチオン認識の光化学的な検出について述べている。ハイブリッド錯体の元素分析、X 線構造解析などから、結晶状態では 1 分子の Calix-S4 に対して 2 つの $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が対称的に配置する特徴的な構造を持つことを示した。一方、Calix-Ru にカチオンを添加すると、ハイブリッド錯体中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ からの発光強度は増大し、その解析からイオン認識結合定数は Na^+ に対して約 5000 M^{-1} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} では約 60000 M^{-1} となることを明らかにした。更に、ハイブリッド錯体の発光減衰を詳細に解析した結果、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の対アニオンとしての Calix-S4 が添加カチオンと交換することにより、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が遊離することによりイオン認識を光信号として検出する機構を提唱した。

第 4 章では、以上の研究結果を総括するとともに、イオン認識光化学ともいえるべき新たな研究の展望について述べている。

これを要するに、本研究ではポリピリジルルテニウム(II)錯体に基づいたイオン認識光化学の研究を合成化学的及び分光学的な見地から展開し、特に発光ダイナミクスの測定を通してイオン認識過程の詳細を明らかにしている。本研究においてはカチオン認識を取り上げたが、研究の着想とアプローチはアニオンや種々の分子の認識に応用可能であることから、本研究結果のみならず、イオン・分子認識一般を扱う医療分析や環境分析の分野にも重要な貢献を果たすものである。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。