

学位論文題名

Construction of Supramolecular Complexes Composed of Ruthenium(II) Polypyridyl Units and Pyridylporphyrins and Their Energy Migration Processes in the Photo-excited States

((ポリピリジン) ルテニウム(II)とピリジルポルフィリンからなる
超分子錯体の構築と光励起エネルギー移動に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、人工光合成システムの構築、分子レベルでの光応答性スイッチや光学メモリーなど光エネルギーの利用を指向した超分子錯体の研究が活発に行われている。効率の良い光エネルギー変換のためには、光励起エネルギー移動および電子移動の制御が重要となる。このような超分子錯体構築には、光化学活性または酸化還元活性なユニットが用いられている。中でも、ポルフィリンやフタロシアニンなどの有機分子、更に Ru(II)ポリピリジル錯体、Os(II)ポリピリジル錯体、Re(I)カルボニル錯体といった金属錯体ユニットは光化学的にも酸化還元的にも活性であり、多くの錯体中で利用されている。これまでにこれらのユニットを励起エネルギーレベルや酸化還元電位の順に並べることで、エネルギー移動や電子移動を一方向に制御した超分子錯体が合成されている。これに対してユニット間でエネルギーレベルが近接しているポルフィリンと Ru(II)錯体や Os(II)錯体を組み合わせた系では複雑な光励起エネルギー移動および電子移動が起こることが知られている。

本研究ではこのようなエネルギーの近接したユニットの組み合わせに着目した。励起エネルギーの近接した系では、エネルギー準位の小さな変化によってもエネルギー移動過程に変化が起こり、スイッチやデバイスとして利用できる可能性がある。このため、励起エネルギーの近接したユニットを組み合わせた新規超分子錯体を合成し、その光励起エネルギー移動および電子移動の解明と温度や金属イオンなどの外部刺激によるエネルギー、電子移動過程の変化の解明を目的とした。組み合わせる2つのユニットとして、Ru(II)ポリピリジル錯体($\{Ru\}$)とピリジルポルフィリン($\{MPor\}$, $M = H_2$ または Zn)を選択し、ピリジル基によって結合した $\{Ru\}$ - $\{MPor\}$ 複合型超分子錯体の構築を行った。 $\{Ru\}$ には、2,2'-bipyridine (bpy)や2,2':6',2''-terpyridine (trpy)が配位した $\{Ru(bpy)(trpy)\}^{2+}$ 、 $\{Ru(bpy)_2\}^{2+}$ 、 $\{Ru(trpy)\}^{2+}$ ユニットを用い、ポルフィリンユニットとしては、モノピリジルポルフィリン(H_2PyT_3P)およびテトラピリジルポルフィリン(H_2TPyP)を用いた。これらのユニットを用いることにより、ユニットの数、ポリピリジル配位子、ポルフィリン配位子の異なる $\{Ru\}$ - $\{H_2Por\}$ 複合型錯体、 $[\{Ru(bpy)(trpy)\}_4(H_2TPyP)](PF_6)_8$ (**4:1- H_2**)、 $[Ru(bpy)(trpy)(H_2PyT_3P)](PF_6)_2$ (**1:1- H_2**)、 $[Ru(bpy)_2(H_2PyT_3P)_2](PF_6)_2$ (**1:2- H_2**)、 $[Ru(trpy)(H_2PyT_3P)_3](PF_6)_2$ (**1:3- H_2**)と $[RuCl_2(H_2PyT_3P)_4]$ (**1:4Cl- H_2**)を合成した。また、ポルフィリンの励起状態のエネルギーを変化させるために、ポルフィリンユニットに Zn^{2+} イオンを導入した $\{Ru\}$ - $\{ZnPor\}$ 複合型錯体 **4:1-Zn**、**1:1-Zn**、**1:2-Zn** および **1:4Cl-Zn** の合成も行った。図1に例として **4:1-M** と **1:2-M** ($M = H_2$ または Zn)の構造模式図を示す。合成した

錯体について吸収・発光スペクトル、発光寿命に加え、酸化還元電位や構造を詳細に調べることにより、励起エネルギーの変化に伴うエネルギーおよび電子移動過程の変化について検討した。

本論文は全7章から構成されている。

第1章では序論および、本研究の目的、構成について述べた。

第2章では{Ru}-{MPor}複合型超分子錯体の合成について述べた。

第3章では4:1-H₂と1:1-Znの結晶構造について述べた。これらの錯体では、錯形成の際には、各々のユニットの構造変化が起こっていないことを明らかにした。

第4章では各錯体の酸化還元電位について述べた。サイクリックボルタンメトリーの測定の結果、{Ru}-{MPor}錯体は各ユニットのモデル錯体と同じ電位を示し、錯形成をしてもユニット毎の電子状態は保たれていることがわかった。また、それぞれの電位から電荷分離状態(CS)のエネルギーを見積もった結果、CSが各々のユニットの最低励起状態に近接していることがわかった。

第5章では{Ru}-{MPor}錯体の吸収、発光スペクトルについて述べた。吸収スペクトルでは{Ru}-{MPor}錯体は{Ru}ユニットと{MPor}ユニットの両方に特徴的なバンドを示した。4:1-H₂を除く{Ru}-{H₂Por}錯体は、励起波長や温度に依存せず{H₂Por}の蛍光のみを示した。{Ru}ユニットの励起によっても{H₂Por}ユニットの発光が観測されたことは、{Ru}から{H₂Por}へのエネルギー移動が起こっていることを示している。4:1-H₂は室温では他の錯体と同様に{H₂Por}の蛍光のみを示したが、低温では{H₂Por}の蛍光に加え、{H₂Por}のりん光と{Ru}のりん光を同時に示した(図2)。低温では溶媒の再配向によるCSの安定化が無いが、このわずかな変化により4:1-H₂ではエネルギー移動過程に大きく影響が現れることが示された。4:1-Zn、1:1-Zn、1:2-Znでは、{ZnPor}を励起すると、{ZnPor}の蛍光と{Ru}のりん光を示したのに対し、{Ru}を励起すると、{Ru}のりん光のみを示した(図3)。この結果、{Ru}-{ZnPor}錯体では亜鉛イオン導入によって{Ru}から{ZnPor}へのエネルギー移動は起こらず、{ZnPor}から{Ru}へのエネルギー移動が起こることがわかった。これらの観測結果よりZn²⁺の導入により、エネルギー移動の方向が逆転することが示された。

第6章では{Ru}-{MPor}複合型錯体の光励起エネルギー移動、電子移動の過程についてエネルギーダイアグラムを用いて考察した。{Ru}-{H₂Por}錯体では{H₂Por}の励起状態(¹H₂Por)に比べ{Ru}の励起状態(³MLCT)は不安定であり、{Ru}から{H₂Por}への効率的なエネルギー移動が起こるために{H₂Por}の蛍光のみが観測されたと考えられる(図4(a))。更にCSも励起状態に近接しているため電子移動消光も起こっていることが示唆される。4:1-H₂が低温で{Ru}と{H₂Por}のりん光を示したのは、無輻射失活速度定数の変化と、CSの不安定化によって電子移動が起こりにくくなったためであると考えられる(図4(b))。また、{Ru}-{ZnPor}複合型錯体では亜鉛イオン導

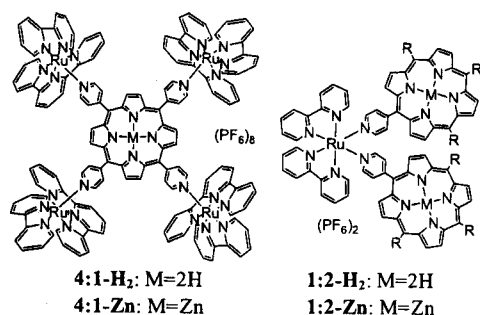


図1 4:1-Mと1:2-Mの構造

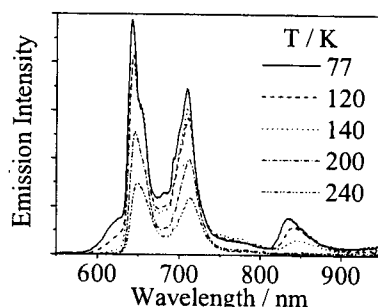


図2 4:1-H₂の発光スペクトル

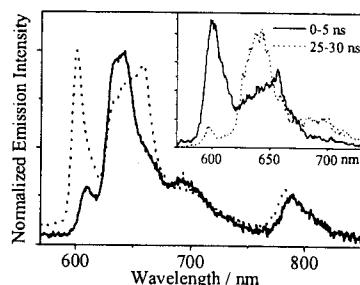
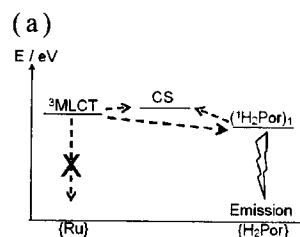


図3 1:2-Znの77 Kの発光スペクトル、実線: 450 nm 励起、点線: 420 nm 励起、挿入図: 420 nm 励起における時間分解発光スペクトル



入により、 $^1\text{ZnPor}$ のエネルギーが $^3\text{MLCT}$ に比べわずかに高くなり $\{\text{ZnPor}\}$ から $\{\text{Ru}\}$ へのエネルギー移動が起こるようになったため、 $\{\text{Ru}\}$ のりん光が観測されたと考えられる (図 4(c))。本研究により、各ユニットの励起状態が近接した系では、溶媒の凝固や、亜鉛イオン導入による 0.1 eV 程度のエネルギーの不安定化といった小さな変化によって、CS の変化による発光性の制御や、エネルギー移動の方向の制御が可能であることが示された。

第 7 章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べた。

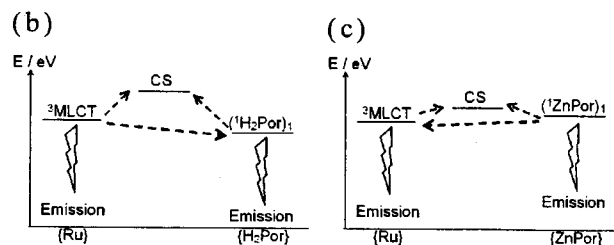


図 4 (a) $\{\text{Ru}\}$ - $\{\text{H}_2\text{Por}\}$ 錯体の室温のエネルギー準位
(b) $4:1\text{-H}_2$ の低温のエネルギー準位、(c) $1:2\text{-Zn}$ のエネルギー準位

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 加 藤 昌 子
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 喜 多 村 昇
副 査 教 授 澤 村 正 也

学 位 論 文 題 名

Construction of Supramolecular Complexes Composed of Ruthenium(II) Polypyridyl Units and Pyridylporphyrins and Their Energy Migration Processes in the Photo-excited States

((ポリピリジン) ルテニウム(II)とピリジルポルフィリンからなる
超分子錯体の構築と光励起エネルギー移動に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

近年、人工光合成システムの構築、分子レベルでの光応答性スイッチや光学メモリーなど光エネルギーの利用を指向した超分子錯体の研究が活発に行われている。中でも、光化学的にも酸化還元的にも活性なポルフィリンやルテニウム-ポリピリジル錯体は、重要な超分子錯体ユニットとして様々な角度から活発に研究が行われているが、ユニット間の複雑な光エネルギー移動や電子移動の解明と制御に向けては、系統だった基礎研究がいつそう必要とされている。

本論文はこのような視点から、エネルギーの近接したユニットを組み合わせる新規超分子錯体を合成し、その光励起エネルギー移動や電荷移動状態の効果の解明に取り組んだものである。具体的には、ルテニウム(II)ポリピリジル錯体とピリジルポルフィリンをユニットとして、組成比の異なる一連の複合型錯体の合成に成功した。これらの錯体について、吸収・発光スペクトル、発光寿命に加え、酸化還元電位や構造を詳細に調べることで、励起エネルギーの変化に伴うエネルギーおよび電子移動過程の変化について検討し、興味ある結果を見出している。

本論文は全7章から構成されている。第1章の序論に続いて、第2章では、複合型錯体の合成について述べている。綿密な合成条件の検討により、一連の複合型錯体の合成に成功したことは高く評価できる。この種の複合型錯体は、通常、結晶化が困難と予想されるが、本

研究では、2種の錯体について単結晶の作製に成功し、第3章において、単結晶 X 線構造解析で決定された構造について述べている。第4章では各錯体の酸化還元電位について調べられている。サイクリックボルタンメトリーの測定の結果、これら複合型錯体は各ユニットのモデル錯体と同じ電位を示し、錯形成（複合化）してもユニット毎の電子状態は保たれていることが見出された。また、それぞれの電位から電荷分離状態(CS)のエネルギーを見積もられ、CS が各々のユニットの最低励起状態に近接していることが明らかにされた。

第5章では錯体の吸収、発光スペクトルについて述べられている。系に依存して特徴的な発光が観測された。すなわち、大部分の複合錯体では、ポルフィリンユニットからの蛍光が観測されるのみであるが、ルテニウム錯体ユニットとポルフィリンユニットの4:1複合体では、各ユニットからの多重発光が観測された。一方、ポルフィリンに亜鉛イオンを導入した系ではルテニウムからの発光が優勢になることが明らかにされた。これらの観測結果より亜鉛イオンの導入により、エネルギー移動の方向が逆転することが示された。この現象は、イオンセンシングの観点からも大変興味をもたれる。

これらの結果に基づいて、第6章では複合型錯体の光励起エネルギー移動、電子移動の過程についてエネルギーダイアグラムを用いて考察している。本研究では、各ユニットの励起状態が近接した系を構築することにより、溶媒の凝固や、亜鉛イオンの導入がもたらすエネルギー状態の小さな変化でも、発光性やエネルギー移動方向を制御することができることを示すことに成功した。第7章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

本論文の内容はすでに2報の学術論文として発表されているが、第1報は、米国化学会の学術雑誌 *Inorganic Chemistry* に掲載され (45, 6875 (2006)), Most-Accessed Articles July-September, 2006 の第20位にランクインした。このことから明らかなように、本研究は、世界中の関連分野の研究者から大いに注目されている。第2報目は亜鉛イオンの効果についての報告で、英国化学会の無機化学専門誌 *Dalton Transactions* にちょうど公表されたところである。今後反響があるものと考えられる。

以上のように、本論文は新しい光機能性複合型錯体の展開と本質の解明に重要な貢献をしており、内容は高く評価できる。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があるものと認める。