アリールホウ素化合物を有するルテニウム (II) およびレニウム (I) 錯体の光化学特性

Photophysical Properties of Ruthenium(II) and Rhenium(I) Complexes Containing Arylborane Units.

作田 絵里*・喜多村 昇 (北海道大学大学院理学研究院)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Eri Sakuda* and Noboru Kitamura

Received February 15, 2011; E-mail: sakueri@sci.hokudai.ac.jp

Abstract. In this topics, we overview the recent research trends on the photophysical properties of ruthenium(II) and rhenium(I) complexes having arylborane charge transfer unit(s). The vacant p-orbital on the boron atom (p(B)) in a triarylborane derivative plays important roles in determining the electronic structure and the excited-state properties of the derivative. Recent studies on the spectroscopic and excited-state properties of arylborane compounds indicated that the characteristic absorption and fluorescence bands were ascribed essentially to the charge transfer (CT) transition between the π -orbital of the aryl group ($\pi(\text{aryl})$) and p(B) : $\pi(\text{aryl})$ -p(B) CT. By utilizing such characteristics of triarylborane derivatives, new approaches toward tuning of the redox, spectroscopic, and excited-state properties of transition metal complexes have been explored through combining the $\pi(\text{aryl})$ -p(B) CT interaction in a triarylborane derivative with the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) state of a transition metal complex.

1. はじめに

ホウ素は原子番号 5 番 (価電子数 3) の典型元素であり、三置換体構造を取るとき、ホウ素原子は空の p 軌道を有する。励起状態のアリールホウ素化合物は周辺の π 電子系であるアリール基 (Ar) からホウ素原子上の空の p 軌道への分子内電荷分離状態 ($\pi(\text{Ar})$ -p(B) CT) をとる (Fig. 1)¹⁻³⁾。また、アリールホウ素化合物に対しアニオン、特に、フッ化物イオンを添加すると、アニオンはホウ素原子に配位結合する。そのため、アニオンを添加することにより、 $\pi(\text{aryl})$ -p(B) CT 由来の吸収帯は消え、アリール基自身の吸収が強くなる⁴⁾。このようにトリアリールホウ素化合物は極めて特徴的な電子構造をもつ。近年、トリアリールホウ素化合物の電荷分

Fig. 1 Structure of a triarylborane Ar : Aryl groups

離状態である $\pi(\text{aryl})$ -p(B) CT を遷移金属錯体の metal-to-ligand CT (MLCT) と組み合わせることにより、新たな発光性金属錯体の創出が可能であると考えられ、このアリールホウ素化合物を置換基とした遷移金属錯体の研究が盛んに行われている。

2006 年、我々は Fig. 2 に示した白金 (II) ターピリジン錯体にアリールホウ素置換基を導入した新規白金 (II) 錯体を報告した⁵⁾。この錯体は、アリールホウ素置換基導入により MLCT 吸収帯のモル吸光係数が増大する。また、一般的に白金 (II) ターピリジン錯体は室温・希薄溶液中では発光を示さないが、アリールホウ素置換基を導入することによりクロロホルム溶液において発光量子収率 (Φ) : 0.02、発光寿命 (τ) : 0.6 μs を示すことを明らかにしている。

この報告以降、白金 (II) を始め⁶⁻⁸⁾ イリジウム (III)⁹⁻¹¹⁾ や銅 (I)^{6,8)} 錯体など、様々な遷移金属錯体にアリールホウ素置換基を導入した化合物の研究が行われている (Fig. 3)。ここでは、アリールホウ素置換基をルテニウム (II) 錯体およびレニウム (I) 錯体に導入した系の光物理化学的な特徴について紹介する。

Fig. 3 Transition metal complexes having arylborane units

2.1. ルテニウム (II) 錯体

ルテニウム (II) 錯体にアリールホウ素置換基を導入した例として、2010 年に Wade らによって報告されたシクロメタレート型配位子を有するルテニウム (II) 錯体の構造を Fig. 4 に示す¹²⁾。これま

Fig. 4 Ruthenium(II) cyclometalated complex¹²⁾
X : F⁻ or CN⁻ Mes : mesityl group

連絡先著者名: 作田 絵里

連絡先: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目
北海道大学大学院理学研究院 化学部門 分析化学研究室
Tel: 011-706-2710 Fax: 011-706-4630

Corresponding Author: Eri Sakuda

Address: Kita-10 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

Keywords: emission, transition metal complex, arylborane compounds, photophysical properties, anion sensing

で報告されているアリールホウ素置換基を有する遷移金属錯体は、フッ化物イオンセンサーとしての応用が中心であったが、このルテニウム(II)錯体の場合、フッ化物イオンだけでなくシアン化物イオンに対しても大きな結合定数を示す。また、アニオンが錯体のホウ素原子上で電荷を持って結合するため、分子内でルテニウム(II)の+とアニオンの-の両方の電荷を有する zwitterionic 錯体を形成するという特徴がある。このルテニウム(II)錯体は 450-625 nm にブロードな MLCT 吸収を示すが、フッ化物イオンやシアン化物イオンを添加することにより、MLCT 吸収帯は長波長にシフトし、近赤外領域の吸収が増大する。また、このアニオン検出は電気化学的にも可能である。錯体の Ru^{II} の酸化電位は $E_{1/2} = 0.051 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+) であり、アニオンを添加すると、この酸化波に加え -0.2 V 付近に新たな酸化還元波が出現する。この新たな酸化還元波に基づき、吸収スペクトル変化と合わせて、より詳細なアニオン検出の検討を行うことができると報告されている。このように、ルテニウム(II)シクロメタレート型錯体にアリールホウ素置換基を導入することで新たなアニオンセンサーの創出に成功している。

一方、我々はアリールホウ素置換基をエチニル基を介してルテニウムポリピリジル錯体に導入した、Fig. 5 のような錯体の合成および光化学物性について報告している¹³⁾。この錯体の吸収・発光スペクトルは $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen: 1, 10-phenanthroline) に比べて MLCT 吸収帯が大きく長波長シフトし、そのモル吸光係数は 1.5 倍に増大するとともに、発光量子収率が増大し、発光極大波長もおおよそ 100 nm 長波長シフトする。また、この錯体の最も大きな特徴の一つとして、発光寿命の長寿命化があげられる。 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ のアセトニトリル溶液中での発光寿命は約 400 ns であるのに対し、本錯体の発光寿命は 12 μs と、MLCT 遷移を示す錯体の中では極めて長い発光寿命を示す。ルテニウム(II)錯体は発光状態である MLCT 励起状態から無発光性の dd^* 励起状態への熱活性化を介して失活するとされている。しかしながら、Fig. 5 の錯体においてはこの dd^* 励起状態経路の失活がないために長寿命となることを発光減衰曲線の温度依存性の実験から明らかにしている。このように、アリールホウ素置換基をエチニル基を用いて導入した $\text{Ru}(\text{II})$ 錯体はこれまでのポリピリジル錯体と大きく異なる発光特性を示すことが明らかとなっている。

Fig. 5 Ruthenium(II) complex¹³⁾

ルテニウム(II)錯体にアリールホウ素置換基を導入した例は限られているが、いずれの錯体においても大変興味深いスペクトル挙動や光物性が報告されている。

2.2. レニウム(I) 錯体

上に示したルテニウム(II)錯体の例のように、これまでに遷移金属錯体にアリールホウ素置換基を導入した例はいくつか挙げられるが、いずれの場合も配位子上の置換基として導

入されている

。2009 年、これに対し、Lam らはレニウム(I)錯体の配位子としてエチニル基を有するアリールホウ素を

Fig. 6 Rhenium(I) Complex¹⁴⁾

導入した Fig. 6 のレニウム(I)錯体を合成し、その構造および光化学物性に関する報告を行っている¹⁴⁾。この錯体では、ポリピリジル配位子にアリールホウ素を導入するのではなく、エチニル基を直接レニウムと配位させて、新たな錯体-アリールホウ素化合物の構築を行っている。これらのレニウム(I)錯体の X 線結晶構造解析の結果から、レニウム原子とエチニル基は他の同系錯体と同じようにほぼ同一直線状に位置することが分かっている。また、370-420 nm に MLCT 吸収帯およびアリールホウ素置換基の分子内 CT に帰属される吸収帯が、420-440 nm には MLCT 吸収帯およびエチニル-ジイミン間の LLCT に帰属される吸収帯を示す。特に、長波長側の吸収帯は溶媒依存性を示し、吸収極大波長は Dimroth の溶媒パラメーターの増大とともに、短波長シフトする。これはレニウム(I)錯体の吸収の溶媒効果の傾向と一致すると報告されている。また、 $^3\text{MLCT}$ と $^3\text{LLCT}$ に由来する発光が 670-730 nm 付近に観測される。このレニウム(I)錯体は、フッ化物イオンを添加するにつれて MLCT/LLCT 由来の吸収帯が長波長シフトし、溶液の色が黄色から赤色へと劇的に変化することが明らかとなっている。これは、フッ化物イオン添加に伴い、アリールホウ素置換基部位が電子受容性から電子供与性の置換基へと変化したためであると報告されている。これまで、アリールホウ素置換基を有する様々な遷移金属錯体に対する、フッ化物イオン添加効果の研究が行われてきたが、溶液の色が黄色から赤色へと大きく変化した例はほとんどない。

このように $\text{Re}(\text{I})$ 錯体にエチニル基を介して直接的にアリールホウ素を導入した錯体では、アリールホウ素部位の電子受容・供与能がより鋭敏にスペクトルに反映さ

れている。

3. まとめと今後の展望

本稿はルテニウム(II)およびレニウム(I)錯体にアリアルホウ素置換基を導入した錯体の光化学物性を中心に紹介した。紹介したように、アリアルホウ素置換基を導入した遷移金属錯体の研究はアニオンセンシングの応用が主流となっており、それ以外の応用例は報告されていない。このような特徴的な典型元素を有する遷移金属錯体系には、発光特性はもちろんのこと、触媒反応系等への応用が十分に期待される。

文献

- 1) N. Kitamura, E. Sakuda, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7429 (2005).
- 2) N. Kitamura, E. Sakuda, T. Yoshizawa, T. Iimori, N. Ohta, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7435 (2005).
- 3) E. Sakuda, K. Tsuge, Y. Sasaki, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22326 (2005).
- 4) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11372 (2001).
- 5) E. Sakuda, A. Funahashi, N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **45**, 10670 (2006).
- 6) Y. Sun, N. Ross, S.-B. Zhao, K. Huszarik, W.-L. Jia, R.-Y. Wang, D. Macartney, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7510 (2007).
- 7) Y. Sun, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **48**, 3755 (2009).
- 8) S.-B. Zhao, T. M^cCormick, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **46**, 10965 (2007).
- 9) A. Ito, T. Hirokawa, E. Sakuda, N. Kitamura, *Chem., Lett.*, **40**, 34 (2011).
- 10) Y. You, S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **20**, 3820 (2008).
- 11) Q. Zhao, F. Li, S. Liu, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, C. Huang, *Inorg. Chem.*, **47**, 9256 (2008).
- 12) C. R. Wade, F. P. Gabba, *Inorg. Chem.*, **49**, 714 (2010).
- 13) E. Sakuda, Y. Ando, A. Ito, N. Kitamura, *Inorg. Chem., A.S.A.P.* (2011).
- 14) S.-T. Lam, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.*, **48**, 9664 (2009).

スピロオキサジンの光キレート化反応制御

Control of photoinduced metal chelation of spirooxazine

錦織 広昌* (信州大学工学部)

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, Hiromasa Nishikiori*

Received February 7, 2011; E-mail: nishiki@shinshu-u.ac.jp

Abstract. Spirooxazines (SOs) exhibit the well-known photochromic reaction of photoinduced interconversion between the original colorless form and the colored merocyanine (MC) form. The MC easily coordinates to specific metal ions (e.g., Zn²⁺) in solvents and forms a fluorescent chelate complex. It is difficult to dissociate the complex in solvents because it is stable to heat and visible light. The control of the interaction between the SO molecule and metal ion is required for the reversible photochromic reaction. For example, MC forms a reversible complex with metal bonding to oxide networks such as silica gel and it is dissociated by visible irradiation because the MC is weakly coordinated to the metal ion. Such photochromic reaction can be control in the sol-gel matrix by organic modification of the silicon due to increasing the pore volume changing the polarity. The elucidation of the formation and dissociation of such metal chelates leads to create novel photofunctional materials.

1. はじめに

光異性化により色が変わるフォトクロミック分子は数多く発見され、多方面で研究されている¹⁾。例えば、無色の分子にその分子が吸収する紫外光を照射すると着色する反応は、着色サングラス等の調光材料に利用することができる。またこの反応は、光学スイッチング素子や光記録材料へ応用することも可能である¹⁻³⁾。分子の光異性化を利用したフォトクロミック反応のほか、光照射により金属イオンとの錯体形成で着色する分子もある⁴⁻⁷⁾。著者は、光により分子が金属イオンと相互作用する構造に異性化し、錯体を形成することによって、着色したり、発光したりする現象に興味をもった。

フォトクロミック分子としてよく知られるスピロオキサジン(SO)類は、ある種の金属イオンを含む溶液中においてSO種の吸収領域である紫外光照射を行うとメロシアンin(MC)へと異性化し²⁾、蛍光性の金属錯体(MC-M)を形成する^{4,5)}。極性溶媒中ではSO種のスピロ環を形成するC-O結合が開裂した構造でMC種とは異なる非平面構造をもつ中間種(X)が存在し、蛍光を発する⁸⁻¹¹⁾。Scheme 1にスピロナフトオキサジン(SNO)の異性化と金属キレート錯体形成の反応を示す。本論文ではこの反応の制御に注目する。

連絡先著者名: 錦織 広昌

連絡先: 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

信州大学工学部環境機能工学科

Tel: 026-269-5536 Fax: 026-269-5550

Corresponding Author: Hiromasa Nishikiori

Address: Wakasato 4-17-1, Nagano, Nagano 380-8553, Japan

Keywords: spirooxazine, photochromism, metal chelation, silica gel, sol-gel method