連載 高分子科学最近の進歩

高分子錯体光化学

金子 正夫

Masao Kaneko, 理化学研究所

1. はじめに

高分子の光化学や光物理過程は、フォトレジストや光記録材料に利用され、エレクトロニクスの中核的役割を果たしてきた。近い将来の技術社会を支えると考えられているフォトンクスにおいても、新しい光機能材料の開発が鍵であることは間違いない^{1)~6)}。錯体、特に金属錯体は、光機能を担う化合物として極めて興味深い特性を示すが、これまで実用化された例は多くはない。しかしながら、新しい光機能化合物を開発するにあたっては、錯体が有力な候補として浮び上がってくる^{6),7)}。本稿では、高分子と相互作用する金属錯体の光化学について、励起状態からの発光や電子移動に関する最近の基礎的研究と応用を紹介する。錯体以外の光化学については、他の解説など^{1)~5)}を参照いただきたい。

2. 光励起状態の化学

光励起状態から起こる電子遷移の概略を図1に示した。化合物の光励起により、基底状態 (S_0) から励起一重項状態 ($S_1 \sim S_n$) に遷移した電子は、無輻射的な内部転換によりまず最低励起一重項状態 (S_1) となる。 S_1 からは無輻射的に S_0 にもどるか、けい光を放つてもどるか、または適当な電子受容体が共存すれば電子移動が起こって自身は酸化される。または空いた S_0 に他の電子供存体から電子移動が起こると、自身は還元される。 S_1 から励起三重項状態 (T_1) に遷移すると (項間交差)、ここから同様な過程が起こる。ただし T_1 からの発光はリン光とよばれる。このほか、励起状態から異性化や分解反応などが起こる場合もある。

る。励起状態からの電子移動は、光合成系などの光エネルギー変換にとって重要な過程である。これによってフォトルミネッセンス (けい光またはリン光) が消光するほか、他分子へのエネルギー移動によっても消光現象が起こる。励起状態からの無輻射遷移は、媒体や環境により大きく影響され、これは発光の変化として現われる。したがって、発光の強度や寿命から、共存する他分子や周囲の環境についての情報を得ることができる。発光寿命は、レーザー閃光分解法や単光子計測法で得られる発光減衰曲線から求められる。

トリス (2,2'-ビピリジン) ルテニウム (II) 錯体 (以下 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と略す) は可視部に吸収 (極大値約 450 nm) と発光 (極大値約 600 nm) を示し、またその光励起状態 (中心金属から配位子への電荷移動) は電子移動活性に富むので、発光プローブや光触媒として多くの研究が成されてきた⁸⁾。これを中心に、ポルフィリンやフタロシアニンの錯体についても触れる。

3. 発光プローブ

前述したように、励起状態からの発光は周囲の環境や共存分子に影響されるので、発光プローブとして有用である。例えば、プローブの分子運動性が高分子マトリックスで束縛されると、励起状態からの無輻射的失活 (図1参照) が抑制され、発光強度や寿命が増大する。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ からのリン光寿命は、水溶液中では 589 ns (20°C) であるが、これを高分子ペンダント型にすると 790 ns 程度まで増大する⁹⁾。また $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ をセルロース紙に吸着分散した固相状態では 1010 ns、ナフィオン膜中で 1340 ns⁹⁾、絹膜中では 1700 ns にも達する。このような高分子系では通常、200~500 ns の短い寿命成分が 10~30% 程度共存するが、これが隣接分子間の濃度消光によるものか、高分

金子正夫 理化学研究所 (351-01 和光市広沢 2-1) 副主任研究員、工博

1970年早大大学院博士課程修了。1970年早大高分子研究室助手、1971年~1973年西独ベルリン自由大留学、1975年理研研究員、1985年より現職。専門は高分子化学、光エネルギー変換。

<趣味>旅行、散歩、読書

図 1 光励起状態からの電子遷移

子との相互作用により失活しやすい部分が生ずるのかはまだ明らかでない。

$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (ただし phen は 1,10-フェナントロリン) は二重らせん DNA にインターカレートすると発光強度が増し、寿命は 2000 ns となる。結合は立体選択的なので、ヘリックス構造に関する情報も得られる。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (1) (ただし dppz は dipyr-

ido [3,2-a:2',3'-c] phenazine) は水溶液中では発光しないが、二重らせん DNA 共存下ではインターカレートして、強く発光するので、もっと優れたプローブである¹⁰⁾。

オスミウム錯体 ($[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を電気化学的に酸化すると、シュウ酸共存下で $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ (励起状態) を生成し、発光する。DNA に結合するとこの発光は弱まるので、DNA の電気化学的発光プローブに利用できる¹¹⁾。

2

フォトルミネッセンスが、ビオロゲンなどの電子受容体により顕著に電子移動消光を起こすことを利用すると、高分子マイクロドメインや分子集合体の状態、あるいはこれらと発光プローブや受容体の相互作用に関する情報が得られる。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ フォトルミネッセンスのアルキルビオロゲン (2) による消光は、アセトニトリル溶液中ではアルキル鎖長によらないが、水溶液中ポリスチレンスルホン酸ナトリウム共存下では、アルキル鎖長が長いほど消光効率は減少した¹²⁾。これは、高分子ドメインに静電的に取り込まれた錯体とビオロゲンの反応が、ビオロゲンと高分子の疎水的相互作用が強いほど阻害されることを示している。一方では、ポリアニオンに導入した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のメチルビオロゲン (MV^{2+} ; 2 で $\text{R} = -\text{CH}_3$) による消光においては、高分子ドメインへのビオロゲン取り込みが反応を著しく加速することがわかっており、拡散律速で起こる動的消光機構と、相互作用状態から起こる静的消光機構とを組み合わせたモデルで説明された¹³⁾。

末端にカルボキシレートアニオン基をもつスターバースト樹枝状高分子 (dendrimer) の形状転位が、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と MV^{2+} の吸着にともなう消光を利用して調べられた¹⁴⁾。SDS ミセル系で、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 発光のフェロシアナイドやドキシルステアリン酸などによる消光から、錯体は対イオンとしてより、疎水領域に存在することが明らかにされた¹⁵⁾。このほか有機高分子ではないが、Zirconium phosphate sulfo-

図2 シリコンゴム膜に分散した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ からのフォトルミネッセンスの酸素による消光の Stern-Volmer プロット (22°C)

phenylposphonate ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$) 層間化合物に取り込まれた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 発光の MV^{2+} による消光は、動的機構と静的機構両方で起こった¹⁶⁾。ゼオライトや粘土¹⁷⁾ への $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の吸着が多数報告され、発光挙動から吸着サイトが議論されている。

ポルフィリン錯体も発光プローブとして注目されている。テトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体 (ZnTPP) のけい光とリン光は、共存高分子の割合が少ないときは濃度消光により減少する¹⁸⁾。長鎖アルキル置換基をもつ ZnTPP をリポソームに包埋した系では、外部水相に共存させた MV^{2+} は寿命の長いリン光のみを消光したが、ベンゾキノンがリポソーム内部にも取り込まれるため、寿命の短いけい光も消光した¹⁹⁾。発光強度と寿命の検討から、ほぼ完全な静的機構で消光が起こっており、Perrin モデルで取り扱われている。発光プローブ周囲の消光圏へのベンゾキノンの分布が、Poisson 式から求められた¹⁹⁾。

このような消光反応の分析への応用が最近注目されている²⁰⁾。消光が動的機構で起こる場合は、発光の相対強度 (I_0/I ; ただし I_0 は消光剤 $Q=0$ の場合) は消光剤濃度 $[Q]$ に比例して Stern-Volmer 式 (1) 式に従う。

$$I_0/I = 1 + k_{sv}[Q] \quad (1)$$

ただし k_{sv} はスターン・ボルマー定数したがって検量線を作っておけば、発光強度の測定から $[Q]$ が求まる。これは電極などによらず光で分析を行う新しい方法として興味深い。発光プローブを高

分子膜に分散して用いると、光学ファイバー自身をセンサー化できる。酸素はポリピリジン金属錯体の励起状態から効率よく電子を受容して消光するので、このような錯体は酸素分析の発光プローブとして使える。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ をナフィオン膜に吸着した系では、気相、水相とも、Stern-Volmer 式は酸素濃度に対して一次となった²⁰⁾ が、シリコンゴム膜に分散した系では上に凸の曲線 (図2) となった²¹⁾。Stern-Volmer プロットが曲線となるのはしばしば静的消光が関与する場合で、前述の Perrin モデルでは下に凸の曲線となる。しかしこの $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /シリコン系では、静的消光のためではなく、プローブ環境の不均一性で説明されている。

4. 電子移動モデル

近年注目されている生体系や分子凝集系の電子移動は、しばしば ns~ps より短い時間で起こる速い反応なので、これを研究するために、ns~ps~fs の短いレーザー閃光を照射して生成する励起状態からの電子移動がモデルとして取り扱われる。チトクロム c やミオグロビンの中心金属を Zn に変え、分子表面のヒスチジンイミダゾールに Ru イオンを配位させた系で、Zn ポルフィリン励起状態から Ru への分子内電子移動が調べられた²²⁾。電子移動速度 (定数 k_{et}) はポリペプチド骨格に沿った距離には依存せず、2点間の空間距離 R に対しては、 $-\ln k_{et} \propto R$ の関係に従った。すなわち、このような系では空間的に近い経路を通して電子移動が起こる。Ru の配位構造を変えて、速度に及ぼす反応の自由エネルギー変化を調べた結果、溶媒の再配向エネルギーの寄与が大きかったことがわかった²³⁾。溶媒のない条件では電子移動速度は著しく増加すると考えられた。タンパク質の電子移動は中間の芳香環や疎水性領域を経て進むという報告もあるが、これは今後に残された課題である。

このような生体系の電子移動とは別に、光合成を意識した光化学エネルギー変換法における光電荷分離モデルとして、高分子錯体 (中でも $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) 励起状態の電子移動が研究されてきた^{1), 2), 6)}。その多くは、犠牲的還元剤として EDTA やトリエタノールアミンを用いた MV^+ の光生成や、さらに白金触媒を加えた系での水素発生である。詳細は省略する。bpy 配位子を導入したポリスチレンから合成した $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 型高分子は、4-メトキシベンゼンジアゾニウム塩を犠牲的酸化剤として、アセトニトリル溶液中の光照射で $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+}$ に酸化され蓄積した²⁴⁾。増感剤自身がレドックス反応を受けて電荷が蓄積する数少ない例の一つである。酸化された Os^{III} 錯体による

Os^{III*} の分子内消光は極めて遅いために電荷蓄積が可能となっている。金属ポルフィリンペンダント型の水溶性高分子を光触媒とした Fast Red A やベンゾキノンの光還元が報告された²⁵⁾。

5. その他

電極に被覆した高分子錯体膜励起状態から、その上の二層目あるいは溶液相に存在する電子受容体(MV²⁺ など)に電子移動が起こると、光電流応答が得られる^{1),6)}。金属フタロシアニン分散高分子膜被覆電極は、液相中の酸素を電子受容体としてカソード光電流を生ずる²⁶⁾。[Ru(phen)-(bpy)₂]²⁺ ペンダント型ポリスチレン膜被覆電極では、アセトニトリル溶液中に MV²⁺ と犠牲的還元剤としてトリエタノールアミンを共存させた系でアノード光電流を得ている²⁷⁾。膜中で錯体励起状態の MV²⁺ による酸化的消光が起こって MV⁺ と Ru^{III} が生成し、Ru^{III} はトリエタノールアミンで還元され、MV⁺ が電極に電子を与えてアノード光電流を生ずる機構による。分解する犠牲的試薬を用いる系は、光電荷分離のモデル研究という意味と、分析や他分野への応用という観点から興味もたれる。光電変換効率は無機半導体電池に遠く及ばないが、最近フタロシアニン(p型)とペリレン誘導体(n型)二層膜固体素子で1%近い変換効率が得られており²⁸⁾、発展が楽しみな分野である。

このほか、高密度記録への利用が期待されている光化学ホールバーニング(PHB)においては、アモルファス高分子中に分散する色素として、ポルフィリン、フタロシアニンなどが注目されている。亜鉛テトラベンゾポルフィリン/ポリビニルヒドロゲンフタレート系、20 Kで、色素、Ar 両レーザー同時照射により約2倍深さのホールが観測された²⁹⁾。

6. おわりに

高分子金属錯体の光化学について、発光プローブ、光励起状態の電子移動、光電気化学的系を中心に、最近の研究を紹介した。消光反応の機構はまだ確立されたものではないが、いろいろなモデルが提案されている。それらは概略を述べたにとどまった。金属錯体は多様性に富み³⁰⁾、その光励起状態の化学はまだ奥行きが深い。将来の光技術の時代を担う新しい材料が、この中から登場することを確信するしだいである。

文 献

- 1) 高分子学会編、高分子機能材料シリーズ第6巻：光機能材料、共立出版(1991)
- 2) 中平隆幸：高分子，**39**，624 (1990)

- 3) 堀江一之，三田 達：高分子，**38**，342 (1989)
- 4) 吉野勝美編著：電子・光機能性高分子，講談社(1989)
- 5) 野間直樹，城田靖彦：高分子，**39**，362 (1990)
- 6) 金子正夫：光エネルギー変換有機材料，冬樹社(1989)
- 7) 戸嶋直樹，金子正夫，関根光雄：高分子錯体，共立出版(1990)
- 8) 金子正夫：高分子錯体アニュアルレビュー1990，高分子錯体研究会編(1991) p.5
- 9) 石地 徹，金子正夫：高分子論文集，**47**，869 (1990)
- 10) A.E. Friedman, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, N.J. Turro, J.K. Barton: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4960 (1990)
- 11) M. Rodriguez, A.J. Bard: *Anal. Chem.*, **62**, 2658 (1990)
- 12) T. Miyashita, M. Matsuda: *Macromolecules*, **23**, 2598 (1990)
- 13) M. Kaneko, H. Nakamura: *Macromolecules*, **20**, 2265 (1987)
- 14) M.C. Moreno-Bondi, G. Orellana, N.J. Turro: *Macromolecules*, **23**, 910 (1990)
- 15) J.T. Kunjappu, P. Somasundaran, N.J. Turro: *J. Phys. Chem.*, **94**, 8464 (1990)
- 16) J.L. Colón, C.-Y. Yang, A. Clearfield, C.R. Martin: *J. Phys. Chem.*, **94**, 874 (1990)
- 17) V.G. Kuykendall, J.K. Thomas: *J. Phys. Chem.*, **94**, 4224 (1990)
- 18) A.M. Crouch, CH. Langford: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **52**, 55 (1990)
- 19) M. Kaneko, E. Tsuchida, Y. Imai: *J. Chem. Soc. Faraday Tr.*, **87**, 83 (1991)
- 20) 金子正夫：計装，**33**，17 (1990)
- 21) E.R. Carraway, J.N. Demas, B.A. DeGraff, J.R. Bacon: *Anal. Chem.*, **63**, 337 (1991)
- 22) a) M.J. Therien, M. Selman, H.B. Gray: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2420 (1990), b) D.N. Beratan, J.N. Onuchic, J.N. Betts, B.E. Bowler, H.B. Gray: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7915 (1990)
- 23) H.B. Gray, B.G. Malmstrom: *Biochemistry*, **28**, 7499 (1989)
- 24) L.A. Worl, G.F. Strouse, J.N. Jounathan, S.M. Baxter, T.J. Meyer: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7571 (1990)
- 25) H. Kamogawa, S. Minoura, S. Miyama: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 1435 (1990)
- 26) D. Schlettwein, M. Kaneko, A. Yamada, D. Wöhrle, N.I. Jaeger: *J. Phys. Chem.*, **95**, 1748 (1991)
- 27) N.A. Surridge, J.T. Hupp, S.F. McClanahan, S. Gould, T.J. Meyer: *J. Phys. Chem.*, **93**, 304 (1989)
- 28) M. Hiramoto, Y. Kishigami, M. Yokoyama: *Chem. Lett.*, **1990**, 119
- 29) S. Machida, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, A. Furusawa: *Polym. Prepr. Jpn.*, **39**, 505 (1990)
- 30) 土田英俊編著：高分子錯体，学会出版センター(1991)