

りん光性 Ir 錯体を組み込んだ発光性多孔質材料の合成および発光特性評価

Synthesis and luminescent properties of porous materials containing phosphorescent Ir complexes

応用化学専攻 新井 喜代美
ARAI kiyomi

1. 緒言

りん光性 Ir 錯体は配位子の選択により発光特性の制御が可能であることが知られている。この発光性 Ir 錯体をリンカーとする有機-金属構造体 Metal-organic framework (MOF) は多孔性で高表面積を持つ材料であるので、空孔内に小さな分子を取り込むことが可能であることから、ガス吸着やセンサー、触媒などへの応用が期待される。しかしながら発光性 Ir 錯体を組み込んだ MOF の報告例はまだ少ない。これまでに $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (ppy = 2-phenylpyridine) を基本骨格とした Ir 錯体を用いた MOF^[3] を用いた酸素センサーが報告されている。

同様に規則的な多孔性を有する材料として有機メソポーラスシリカ Periodic Mesoporous Organosilica (PMO)^[4] がある。これは界面活性剤を鋳型としてシリカによって作られたナノスケールの円柱状空孔を持つ材料である。

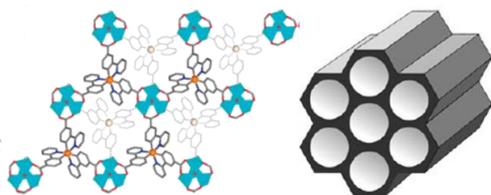


Fig.1 多孔質材料 MOF(左)と PMO(右)

本研究では、発光性 Ir 錯体の配位子上のアンカー基により、MOF や PMO 表面を修飾して、発光性多孔質材料を合成することを目指した。ここでは、カルボキシル基を末端にもつ Ir 錯体の合成とその錯体ユニットを埋め込んだ多孔性かつ発光性を有する MOF および PMO の作製、特性評価を検討した。

2. 実験及び考察

2.1 Ir 錯体の合成と発光特性評価

剛直な構造をもつビス(ベンズイミダゾリル)ピリジン三座配位子の側鎖に、金属イオンと配位

結合可能なカルボキシル基を末端に導入した Ir 錯体 **1-COOH** を合成した。単結晶 X 線構造解析より両端のカルボキシル基が直線上に位置していることが明らかになった。この Ir-COO⁻ 錯体が金属イオンを結ぶリンカーとして構造体を形成した場合には軸方向の対称性を保持できる。**1-COOH** は脱プロトン体 **1-COO⁻** との間に溶液中でプロトン移動平衡が存在する。それぞれの発光特性を Table 1 にまとめた。

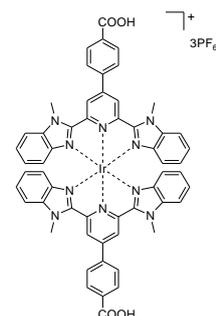


Fig.2 Ir 錯体 **1-COOH** の構造

Table 1 MeOH 中での Ir 錯体の発光特性

Complex	λ_{em} (nm)	τ (μs)	Φ
1-COOH	554, 598(sh), 660(sh)	4.5	0.70
1-COO⁻	545, 590(sh), 648(sh)	2.7	0.48
1-COOMe	552, 598(sh), 650(sh)	2.9	0.53
$[\text{Ir}(\text{Mebip})_2]^{3+}$	547, 590(sh), 646(sh)	4.9	0.21

1-COOH は量子収率 0.7 の高発光性を示したが、脱プロトン化状態ではその量子収率は約 2/3 に減少した。同様に、発光寿命も脱プロトン化により約 2/3 に減少した。また基本骨格である $[\text{Ir}(\text{Mebip})_2]^{3+}$ と錯体 **1** を比較すると、安息香酸基の導入により発光波長の長波長シフトおよび量子収率の向上が見られた。

2.2 Ir-Zr-MOF の合成と発光特性

リンカー基となる **1-COO⁻** を用いて ZrCl_4 を金属イオンのノードとして、DMF・酢酸中で混合懸濁液を加熱したところ、赤橙色固体 Ir-Zr-MOF を得た。Ir-Zr-MOF の PXRD 測定結

果より、得られた固体は結晶性を持つことがわかった。しかし、これまでのところ、完全な固体の構造解析までには至っていない。固体のSEM像から1~3 μm の微細針状結晶であることが明らかになった。

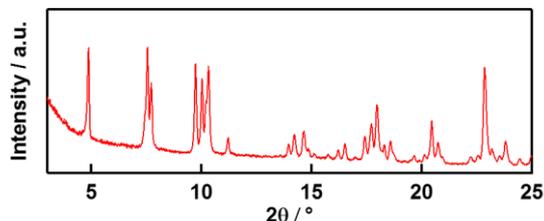


Fig.3 Ir-Zr-MOF の PXRD

合成した Ir-Zr-MOF と原料の錯体 **1-COO** の発光特性を比較した。Ir-Zr-MOF の発光極大波長は元の錯体ユニットのものよりも約 20 nm 長波長シフトしていた。また発光量子収率および発光寿命を比較すると、Ir-Zr-MOF は量子収率の減少・発光寿命の短寿命化が見られた。これは MOF の周期構造中に Ir 錯体が組み込まれたことで Ir 錯体同士の距離が近くなり、T-T 消滅過程で失活が速くなったためだと考えられる。

Table 2 Ir 錯体と Ir-Zr-MOF の
固体状態での発光特性

Solid	λ_{em} [nm]	Φ	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]
1-COO	560, 586, 644 sh	0.033	66.2 (61.8%)	327 (38.2%)	-
Ir-Zr MOF	583 sh, 607, 692 sh	0.007	10.6 (73.9%)	44.2 (20.8%)	272 (5.3%)

2.2 Ir-PMO の合成

Ir-PMO の合成のために、Ir 錯体と構造体との結合方法として 2 つの異なる合成法を試みた。Ir 錯体末端のカルボキシル基にシランカップリング剤 APTES を結合させ、PMO のシリカ壁中に Ir 錯体を組み込む方法で合成した (Ir-PMO 1 とする)。第 2 の方法として、MCM 空孔内部に露出したアミノ基を持つ NH₂-MCM^[5] を合成し、空孔内部でのアミド結合形成により Ir 錯体を結合させる方法で合成した (Ir-PMO 2 とする)。

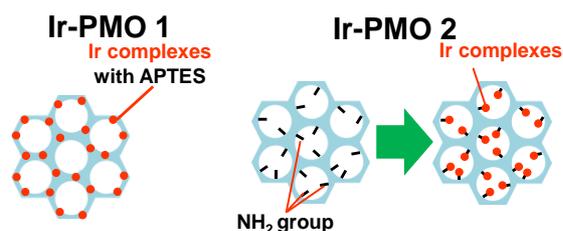


Fig.4 Ir-PMO1・2 の合成法

3.2 Ir-PMO の構造と発光特性

Ir-PMO 1 の XRD 測定より $2.72^\circ = 32.4 \text{ \AA}$ にピークが見られ、これが空孔の直径であると推測した。また Fig.5 に示した TEM 観察から、実際に球状の Ir-PMO 1 表面に約 30 \AA の空孔があることが確認できた。Ir 錯体を含まない MCM-41 では 400 nm 以降に発光は現れなかったが、Ir-PMO1 では 555 nm に発光極大を持つ **1-COO** 由来の発光が観測された。Ir-PMO の発光特性を固体状態の **1-COO** と比較すると Ir-PMO 1 では量子収率が約 10 倍、Ir-PMO 2 でも約 7.5 倍に向上した。これは凝集していた **1-COO** が PMO 内および表面上に分散して存在しているために、発光が効率的に起きたと考えられる。

Table 3 Ir 錯体および Ir-PMO の
固体状態での発光特性

Solid	λ_{em} [nm]	Φ	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
1-COO	560, 586, 644 sh	0.033	66.2 (61.8%)	327 (38.2%)
Ir-PMO 1	555, 595, 656 sh	0.33	648 (63.6%)	3962 (36.4%)
Ir-PMO 2	555, 589, 653sh	0.25	462 (84.1%)	2183 (15.9%)

3. 結論

両末端にカルボキシル基を持つビス 3 座配位型りん光性 Ir 錯体を用いて Zr 塩と共に MOF の合成が可能であることを明らかにした。また Ir 錯体を PMO と組み合わせることで、りん光性多孔質材料の合成に成功した。これらはその多孔性を応用することで、発光センサーとしての利用が期待できる。

引用文献

- [1] S.Obara, M.Haga, *et.al.*, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45 (22)
- [2] T.Yutaka, M. Haga, *et.al.*, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44 (13)
- [3] Z. Xie *et al.*, *JACS*, **2010**, 132, 922.
- [4] C.T.Kresge *et al.*, *Nature*, **1992**, 359, 22, 710.
- [5] A.Wada *et al.*, *J. AM. CHEM. SOC.* **2009**, 131, 5321.

対外発表

- (1) 6st ACCC, Australia (2017, July)
他ポスター発表 2 件、口頭 1 件