

動的金属錯体イオン集積体を利用したオンデマンド型発光センサーの創製

大阪大学大学院基礎工学研究科
鈴木修一

1. はじめに

近年、発光性金属錯体は、発光材料、センシング材料、光機能材料などへの応用を背景として学際的に研究されている。特に金や白金などの金属錯体は、金属-金属相互作用や配位子間相互作用を介して多様な集積構造を形成し、それに伴って発光特性が大きく変化することから注目を集めている。一方で、従来のイオン性金属錯体系では、固体状態において構造が比較的固定化されており、外部刺激に応答した動的な集積構造変換や可逆的な機能変換を実現することは容易ではなかった。本研究では、この課題に対して、液状化可能なイオン性金属錯体を利用することで、固体-液体相転移近傍において動的な集積構造形成を誘起し、その結果として発光特性が変化する新規発光システムの開拓を目的とした。特に、同符号イオン間に働く金属-金属相互作用、 π - π 相互作用、および静電相互作用等の競合に着目し、比較的近いエネルギー状態をもつ複数の集積構造を形成可能な分子系の構築を検討した。いくつかの分子系について検討を行った中で、本報告書では特に、カチオン性金(I)錯体とビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン (Tf_2N^-) からなる液状化可能な金属錯体塩を対象とし、液体状態を経由した集積構造形成と発光特性変換の相関について報告する。本研究により、液体状態での保持条件に応じて異なる集積構造が形成され、それに伴い励起波長依存的な発光特性が発現することを見出した。これらの成果は、動的金属錯体イオン集積体を利用した刺激応答型発光材料やオンデマンド型発光センサー創製に向けた基盤的知見となる。

2. 液状化可能な金(I)錯体塩の作成方法

対象化合物として、 N,N' -ジメチルイミダゾリリデンおよびシクロヘキシルイソシアニドを配位子として有するカチオン性金(I)錯体の Tf_2N^- 塩、 $1^+ \cdot \text{Tf}_2\text{N}^-$ 、を合成した (図 1)。我々の研究グループでは、 Tf_2N^- イオンが金属錯体塩全体の流動性や集積構造形成に大きな影響を与えることを明らかにしており、 N,N' -ジメチルイミダゾリリデンを二つ有するカチオン性金(I)錯体の Tf_2N^- 塩が比較的低温で融解すること、さらに、得られた液体から形成される固体が通常の溶液再結晶により得られる固体状態とは異なる集合様式を有することを見出していた。また、その状態に針刺激を与えることで、秒単位で溶液再結晶由来の固体状態へ変化すると同時に、UV 照射下で強発光化する挙動を示すことも明らかとなっていた¹⁾。

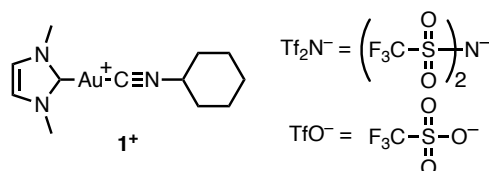


図 1. カチオン性金(I)錯体の化学構造

本研究では、金(I)錯体塩 $1^+ \cdot \text{Tf}_2\text{N}^-$ が加熱により液状化し、冷却によって再び固体化する性質に特に着目した。そこで、加熱融解後に液体状態を一定時間保持し、その後室温まで冷却す

ることで、液体状態を経由した集積構造形成を行った。特に、90 °C 付近での保持時間を変化させることで、動的挙動に由来する異なる集積構造形成を誘起できる可能性について検討した。さらに、得られた固体試料に対して紫外可視吸収測定、発光測定、および X 線結晶構造解析を行い、発光特性と集積構造との相関を評価した。加えて、励起波長依存発光挙動を調査することで、多様な集積状態に由来する発光種の形成について検討した²⁾。

3. 結果と考察

カチオン性金(I)錯体塩 $1^+ \cdot Tf_2N^-$ を 130 °C 以上に加熱することで液状化し、その後 90 °C に保持した後に室温まで冷却することで固体試料を得た。特に、90 °C における保持時間を変化させることで異なる発光特性を示す固体状態が得られた。90 °C で 7 日間保持した後に室温まで冷却して得られた固体試料 (Solid-A) は、励起波長に応じて大きく異なる発光色を示した。例えば、320 nm 励起下では青紫色発光を示すことに対して、380 nm 励起下では赤色発光を示し、励起波長の変化に伴って発光色が大きく変化することを見出した (図 2)。Solid-A の発光スペクトル測定の結果、370 nm、430 nm、および 650 nm 付近に由来する複数の発光バンドが存在し、励起波長によってそれらの寄与比が変化していることが明らかとなった (図 3)。特に長波長励起条件では 650 nm 付近の発光成分が優勢となり、赤色発光が観測された。これらの結果は、試料中に複数の異なる集積状態が共存しており、それぞれ異なる発光準位を有していることを示唆している。

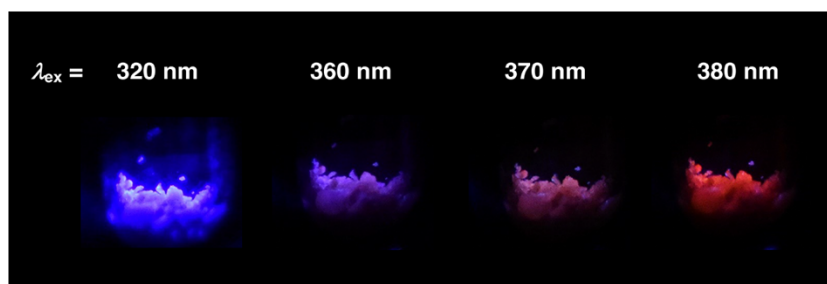


図 2. Solid-A の励起光に依存した発光色

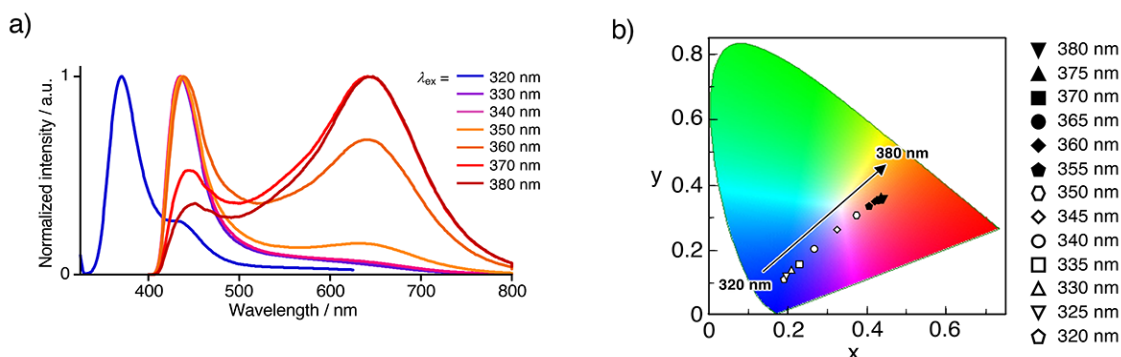


図 3. Solid-A の a) 発光スペクトルおよび b) CIE 色度の変化 (320–380 nm 励起)。330–380 nm 励起による発光スペクトルは、紫外線領域の散乱および発光帯を除去するためにロングパスフィルター (L42) を用いて観測した。

発光特性の起源を明らかにするため、結晶構造解析を行った。その結果、カチオン性金(I)錯体塩 $1^+ \cdot Tf_2N^-$ の結晶中では金(I)-金(I)相互作用を有するダイマー構造が形成されていることが明らかとなった。この結晶状態は励起光に依存した発光色を示さず、270–320 nm 励起で 370 nm の発光バンドが観測された。比較対象として測定したトリフルオロメタンスルホン酸塩 $1^+ \cdot TfO^-$ の結晶では、金(I)原子とイミダゾリウム環との間に Au- π 相互作用を有するカラム状構造が形成されていた。この結晶は 320 nm 励起において 427 nm に発光バンドが観測された。これらの結果から、370 nm 付近の発光は金(I)-金(I)相互作用を有するダイマー構造に由来し、430 nm 付近の発光は Au- π 相互作用を有する集積構造に由来していると考えられる。

さらに、90 °C における保持時間を変化させた試料について検討したところ、短波光励起ではほとんど同じ発光色を示していたが、長波長励起の際には保持時間が長い試料ほど長波長発光成分が増大する傾向が確認された (図 4)。例えば、保持時間が 3 日間の Solid-B、24 時間の Solid-C、12 時間の Solid-D、5 分間の Solid-E は 320 nm 励起において 370 nm 付近と 430 nm 付近の発行バンドが観測されることに対して、365 nm 励起においては、620 nm (Solid-B)、600 nm (Solid-C)、530 nm (Solid-D)、475 nm (Solid-E) に発光バンドが観測された。このような発光スペクトル結果は実際の発光色の違いに顕著に観測された (図 5)。これまで長波長の発光性を示す金錯体においては逐次的な金(I)-金(I)相互作用を有する大きな集積構造の形成が確認されていることから、これらの結果は、液体状態において時間とともにより大きな金(I)-金(I)相互作用を有する集積構造が形成され、その構造が冷却後も部分的に保持されていることを示唆している。

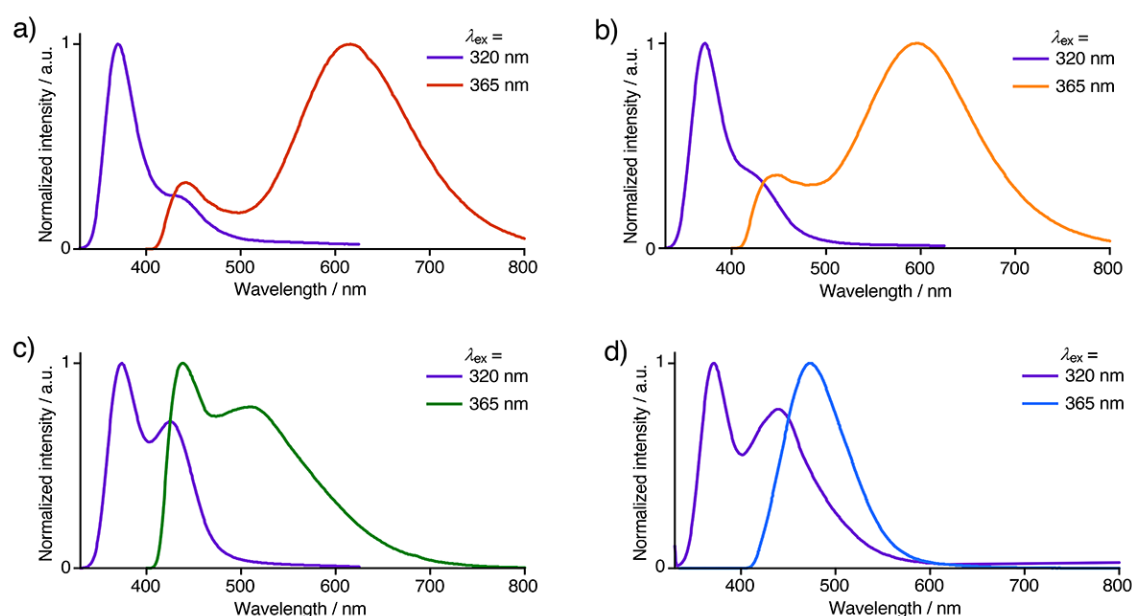


図 4. 320 nm および 365 nm 励起における a) Solid-B、b) Solid-C、c) Solid-D、d) Solid-E の発光スペクトル。紫外線領域の散乱および発光帯を除去するためにロングパスフィルター (L42) を用いて観測した。

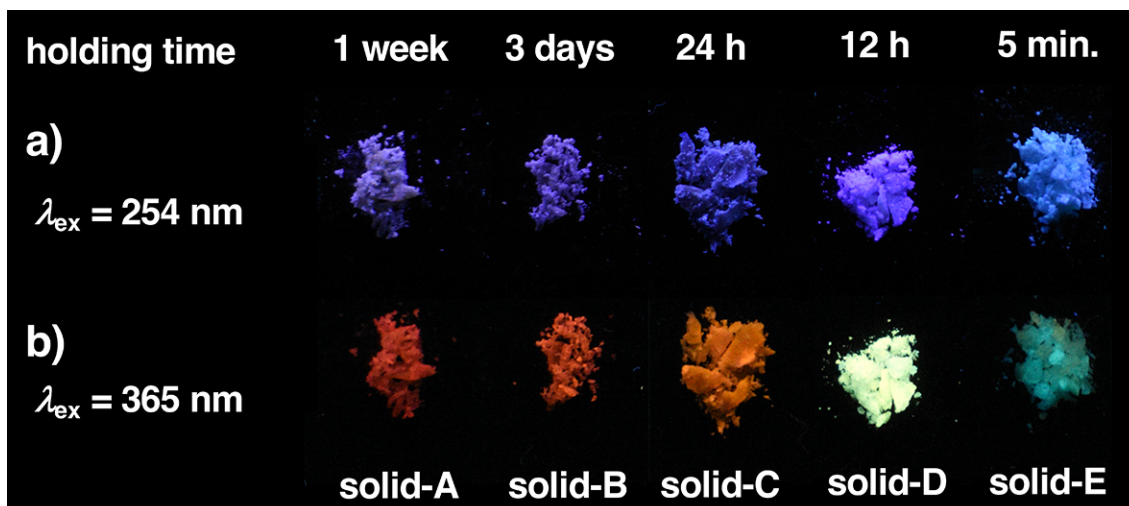


図 5. Solid-A-E の a) 254 nm および b) 365 nm 励起光下における写真

本研究で観測された励起波長依存発光は、単一の発光種ではなく、異なる集積構造由来の複数の発光種の共存によって発現していると考えられる。特に、液体状態での保持時間に応じて発光挙動が変化したことは、液体状態において集積構造が動的に再編成されていることを示唆している。従来の金属錯体集積体では、固体状態において構造が固定化されるため、集積構造変換を利用した発光制御は容易ではなかった。一方、本研究では、液状化可能なイオン性金属錯体を利用することで、比較的低エネルギーで動的な集積構造形成と発光機能変換を実現できることを示した。

4. まとめ

本研究では、液状化可能なカチオン性金(I)錯体塩 $1^+ \cdot Tf_2N^-$ を用いることで、液体状態を経由した動的集積構造形成と、それに伴う発光特性変換について検討した。その結果、液体状態での保持条件に応じて異なる集積構造が形成され、励起波長依存的な発光特性が発現することを明らかにした。特に、金(I)-金(I)相互作用および $Au-\pi$ 相互作用を有する複数の集積構造が共存することで、青紫色から赤色までの大きな発光色変化が実現されることを見出した。また、液体状態での保持時間に応じて長波長発光成分が増大することから、液体状態において動的な集積構造再編成が進行していることが示唆された。本成果は、液状化可能な金属錯体イオン集積体を利用することで、多様な集積状態に基づく新規発光機能を実現できることを示すものであり、今後の刺激応答型発光材料やオンデマンド型発光センサー創製に向けた基盤的知見になると考えられる。

さらに、本研究で得られた液状化可能なイオン性集積体の設計指針および集積構造制御に関する知見をもとに、ラジカルイオン塩を用いたイオン性開殻分子系においても動的集積構造制御を達成している³⁻⁷⁾。これらの系では、集積構造変化に伴って近赤外光吸収特性や磁気特性が大きく変化することを見出しており、発光系と同様にオンデマンド型機能変換システムへの展開が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) D. Zhang, S. Suzuki, T. Naota, “Rapid Luminescent Enhancement Triggered by One-shot Needlestick-stimulus Using a Liquescent Gold(I) Salt” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19701.
- 2) S. Suzuki, D. Hishikawa, N. Ando, S. Kawamorita, T. Naota, “Excitation-Dependent Luminescent Properties with Wide Range of Color Changes Using a Liquescent Cationic Gold(I) Complex” *ChemPhotoChem* **2025**, *9*, e202500035.
- 3) S. Suzuki, T. Ezaki, M. Kuratsu, A. Nagata, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, M. Kozaki, “Synthesis and Structures of Oxygen-Bridged Triphenylamine in Neutral, Radical Cation, and Dication States” *Asian J. Org. Chem.* **2025**, *14*, e202500264.
- 4) S. Suzuki, S. Uno, T. Murata, Y. Morita, S.-i. Kato, D. Dekura, T. Akutagawa, S. Kawamorita, T. Naota, “Synthesis and Near-Infrared to Infrared Absorption Properties of a Hexabenzocoronene Radical Cation with a Double-Concave Structure” *ChemistryEurope* **2025**, *3*, e202500089.
- 5) R. Shu, T. Naota, D. Shiomi, S. Suzuki, “Multistage control of near-infrared and magnetic properties via π -dimer modulation in TCNQ radical anion salts” *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 17021.
- 6) R. Shu, T. Naota, M. Kozaki, D. Shiomi, S. Suzuki, “Room-Temperature Paramagnetic-to-Diamagnetic Switching Behavior in an Open-Shell Ionic Liquid with a Tetracyanoquinodimethane Radical Anion Salt” *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e01449.
- 7) R. Tanaka, S. Kawamorita, T. Naota, D. Shiomi, Y. Tanaka, K. Sato, N. Yoshinari, S. Suzuki, “Synthesis and properties of dimethyldihydrophenazine radical cation with camphorsulfonate ion” *Chem. Lett.* **2025**, *54*, upaf210.