

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 7 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05816

研究課題名(和文)d10金属を含む新規発光性励起種の探索

研究課題名(英文)Development of new emissive species containing d10 metal in the excited states

研究代表者

坪村 太郎 (Tsubomura, Taro)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：70188621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、さまざまなd10電子配置を有する新規発光性金属錯体を合成した。銅1価錯体とその中心であり、三配位でありながらかさ高い置換基をもつことで安定な銅錯体、拡張共役系をもつことで長波長側の発光を指向した銅錯体、そして酸素、イオウ、セレンのカルコゲニド元素を配位元素とする銅錯体、さらにカルベン配位子を含む銅錯体など多くの新規発光性錯体を合成することができた。

また一連の0価パラジウム錯体の研究が大きな成果である。発光性パラジウム錯体は極めて珍しいが、さまざまな色の発光を示す錯体が得られることが分かった。

さらにこれらの錯体の発光機構を量子化学計算によって明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薄型ディスプレイ用の材料として、また各種センサや光触媒・光アップコンバージョンの材料として、発光性の金属化合物が求められており、多数の金属錯体が研究されてきた。その中において私は最も早い時期から銅錯体の発光に注目してきた一人として、これまでさまざまなタイプの錯体を提案することを本研究の目的とし、それを達成することができたと考えている。銅のみならず、パラジウム化合物を含めて、今後の発光材料になり得る化合物を多数提供でき、量子化学計算の結果もあわせて発光性錯体のデザイン上の指針を得ることができたと考えている。さらに、円偏光発光や光触媒の増感剤など当初予定していなかった応用面も見いだすことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel luminescent metal complexes with various d10 electron configurations were synthesized. Many types of monovalent copper complexes have been studied; they include stable three-coordinated copper complexes bearing a bulky ligand, some copper complexes having an extended  $\pi$ -conjugated system which should capture the long-wavelength light. We have also succeeded in synthesizing many novel luminescent complexes such as copper complex containing chalcogenide elements, i.e. oxygen, sulfur and selenium as donor atoms to the metal, and a series of copper complexes containing carbene ligand.

In addition to the copper complexes, a series of zero-valent palladium complexes has been successfully prepared. Emissive palladium complexes are extremely rare, but it has been found that our complexes emit light of various colors.

Furthermore, we were able to clarify the luminescence mechanism of these complexes by quantum chemical calculations.

研究分野：金属錯体の光化学

キーワード：金属錯体 発光 銅錯体 パラジウム錯体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

発光性の錯体種として以前は、Ru(II)、Re(I)などの d 軌道に電子を 6 つ有する d<sup>6</sup> 錯体が従来多く研究され、d<sup>10</sup> 錯体ではわずかな例が知られているのみであったが、近年特に d<sup>10</sup> 種である銅(I)種は非常に多くの研究が行われるようになってきている。申請者は、Cu(I)、Ag(I)、Pd(0)などの d<sup>10</sup> 金属種で長い励起状態寿命、強い発光強度を示す錯体の開発に取り組んできた。特に室温の溶液中でも 40% 近い発光量子効率を示す Pd(0)錯体を見いだして(Inorg. Chem. 2008)以来、力を入れて発光性 Cu(I)や Ag(I)、Pd(0)錯体の研究を行っている。その結果安定でかつ発光材料としてもイリジウムや白金に代わる高性能な材料となりうる d<sup>10</sup> 錯体が得られるようになってきた。

発光性 d<sup>10</sup> 金属種の中で金(I)錯体は独自に発展を遂げてきた。特に金(I)錯体の場合は金属間相互作用が発光性発現の鍵の一つとされている。N-複素環カルベン配位子を有する強発光性の銅(I)二核錯体は銅 - 銅間の相互作用が発光特性と大きくかかわっていることを私共は示した。一般に金以外の d<sup>10</sup> 金属種における励起状態の性質と金属間相互作用のかかわりはまだはっきりはしていないが、この関係を調べることも本研究の研究対象の一つである。

発光性錯体は単に発光関連物質として重要なだけではない。発光性であることはとりもなおさず励起状態の寿命がある程度長いことを意味しており、光化学反応関連の材料としての利用価値も高いということは特に申請者が強調したいことである。これからますますさまざまな分野で使われていくであろうエネルギー移動を志向した光増感剤や、電子移動を志向した光レドックスメディエータとしての新たな錯体が求められているということも背景として挙げておくべきことであろう。

### 2. 研究の目的

近年多くの発光性金属錯体が開発されてきたが、発光デバイス構築用として高性能な発光種がまだまだ強く求められている。また、発光性金属種は長い励起状態寿命を有することから、人工光合成を初めとするさまざまな光機能系における光エネルギー吸収種または光レドックス反応源としても極めて有用である。比較的安価な d<sup>10</sup> 金属を用いていくつかの配位子と金属種の組み合わせで系統的に新規金属錯体を合成することとし、新たな長寿命励起種を複数提案することを目的とする。金属種としては銅(I)、銀(I)、Pd(0)を中心とする。さらに分光学的な手段により錯体の発光特性を解明する。配位子と金属の組み合わせによって得られる発光特性をまとめ一般的な法則を得ることが目標である。d<sup>10</sup> 金属錯体の励起状態はリン光や遅延蛍光などバラエティに富んでいる。これらの解明のために DFT と TD-DFT 法を用いて発光機構の解析を行う。

### 3. 研究の方法

[各種の配位子を含む d<sup>10</sup> 遷移金属錯体の系統的な合成]

Cu(I)、Ag(I)、Pd(0)金属種を含み、O-O、P-P、C-C、N-N のキレート配位子(例えば O-O 配位子は酸素ドナー原子を 2 個含むキレート配位子を表す)のホモレプティック錯体、または 2 種配位した混合配位錯体を合成する。これまでに、[Cu(N-N)(P-P)]<sup>+</sup>、[Ag(P-P)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、[Pd(P-P)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>などの長寿命励起状態を有する錯体種を合成してきたが、まだ配位子と金属の組み合わせとして試していないものを中心に、錯体を合成した。特にホスフィンオキシド配位子を含む銅(I)錯体で極めて強い発光を示すものが容易に合成できることが分かったため、第一にはホスフィンジオキシドを含む銅(I)や銀(I)錯体を中心に検討を行った。銅錯体の場合はテトラキス(アセトニトリル)銅(I)錯体を原料に、配位子を加える方法で合成を行った。

また、N-ヘテロ環カルベン部を二つ有する配位子を用いると二核銅(I)錯体[Cu<sub>2</sub>(C-C)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>が生成することを見いだしている。これについては金属間距離が異なるものをいくつか合成しているがサンプル数がまだ少ないため N-複素環カルベン部の窒素原子上の置換基やカルベン部間の架橋炭素数を変更した配位子などを用いて系統的な合成を行った。この場合は該当のカルベン配位子を含む銀二核錯体をまず合成し、それにヨウ化銅を加えて金属置換を行う方法で合成した。

パラジウム(0)錯体については、多くの場合ビス(トリス(o-トリル)ホスフィン)パラジウム(0)に、各種の単座ホスフィンを加えて反応させる方法で、単座ホスフィンを含む単核パラジウム(0)錯体を得た。再結晶の条件を様々に工夫することで、ホスフィン配位子が 3 つ配位した錯体と 4 つ配位した錯体を作り分けることに成功した。

[各種分光測定]

目視によって発光性が強いことが判明した錯体を中心に以下の測定を行った。溶液中の吸収スペクトル、発光スペクトル、ナノ秒レーザー励起による発光減衰曲線測定、発光量子効率測定に加え、固体状態での発光スペクトル、発光減衰曲線、発光量子効率を得た。これらから励起状態に関する基本的な速度パラメータ(放射速度定数や無放射速度定数など)を求め、励起状態の基礎データとした。これらの錯体は酸素による消光が見られ、脱気下での測定を行った。発光の温度依存性を測定することで発光の機構(リン光か遅延蛍光か)についても考察を行った。また、発光量子効率を正確に求めるには発光スペクトルの感度補正が重要であり、今回はその目的で高精度の分光放射データ付標準光源を購入し、正確な感度補正曲線を得た。

#### [密度汎関数法による解析]

Gaussian09 ソフトウェアによって密度汎関数法そして時間依存密度汎関数法を用いて、基底状態および三重項励起状態の最適化構造を求め、それぞれの構造における電子遷移のエネルギーや遷移確率を求めた。これと実測値を比較しながら各錯体の吸収および発光について考察を行った。さらに前述の経験的に得られる結果、特にどのような配位子の組み合わせが発光強度が高いのか、発光波長のトレンドはどうなるのかという結果と計算結果をつきあわせ、 $d^{10}$  金属錯体における一般的な法則に関して子細に検討を行った。

#### 4. 研究成果

##### [発光スペクトルと発光量子効率測定の高精度化]

計画通りタングステン標準電球とその電源を購入し、標準電球のエネルギー分布の測定を専門業者に依頼した。その光源を用いることで、発光スペクトル測定装置のスペクトル特性を 250-900 nm の範囲で高精度に得ることが可能となった。別途購入した積分球とあわせ、固体と溶液状態の発光量子効率を正確に求めることができるようになった。

##### [発光性錯体の合成]

###### 1) 銅(I)錯体。

1,10-フェナンスロリン配位子を有する銅錯体が十分な強さの発光を示すためにはフェナンスロリン配位子の 2,9-位に置換基を導入して四配位錯体とし、励起状態における錯体の構造変化を防ぐことが必須であるとされてきた。しかし、今回非常にかさ高い配位子を用いることで、三配位銅(I)錯体を合成し、これが溶液中で比較的強く、長寿命の発光を示すことを見いだした。具体的には、フェナンスロリン配位子(phen)と非常にかさ高い配位子(JohnPhos = (2-Biphenyl)di-tert-butylphosphine)を用いることで、三配位錯体[Cu(phen)(JohnPhos)]BF<sub>4</sub> を合成した。これが溶液中で 2 $\mu$ s という長寿命の発光を示すことを見いだした。類似のいくつかの単座ホスフィンを用いても同様の発光性錯体を得られることを示した。

また、ジホスフィンジオキソ配位子とジホスフィン配位子を有する発光性二核銅(I)錯体を新たに得た。ビス(ジフェニルホスフィノアミド)ジオキソとリン原子間が原子1個で架橋しているジホスフィン配位子(ビス(ジフェニルホスフィノメタン))を用いた場合は2核の銅(I)錯体を作ることを発見した。さらに、酸素以外のイオウ、セレンといったカルコゲニド元素をドナー原子とする配位子 dppaX<sub>2</sub> と不斉ジホスフィンを有する錯体を合成し、これらが円偏光発光を示すことも明らかにした。

以前私共は2座カルベン配位子を有する銅錯体(銅原子を2個含む)を合成し、すでに2報の論文としてまとめていたが、本研究ではさらにカルベン配位子の置換基を変更することで新しいタイプの錯体を得ることができた。2つのN-複素環カルベン部分をトリメチレン基で架橋し、さらに両末端のN-複素環カルベン部位に様々な置換基が結合した配位子を合成し、二核銅(I)錯体を合成した。そのうちキシリル基が配位子の両末端に結合した錯体のコンホメーションは従来の8の字型やO字型とは異なるものであった。また、イソプロピル基が結合した錯体はメタノール中で40 $\mu$ sとくわめて長い発光寿命を有していることが判明した。これらのカルベン錯体の一部の固体が興味深いメカノクロミズム現象を起こすことも見いだした。

錯体を光化学反応の増感剤として使用するためには励起状態の寿命が長いこと共に、長波長側の光まで吸収する性質が望ましい。そこで配位子の $\pi$ 共役系を拡張し、その配位子を含む銅錯体の合成を行ったところ、吸収波長が長波長化し、励起状態の非常に長寿命な錯体を得ることができた。その中には拡張 $\pi$ 共役系をもつdipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine誘導体配位子を有する銅錯体や、2つのリン原子間を1,8-ナフチレン基で結合したジホスフィン配位子を含む錯体がある。これらの新規発光性銅錯体を合成し、リン原子間の結合部の共役系サイズが銅錯体の発光特性に及ぼす影響を明らかにした。

なお、実際に一部の銅錯体を増感剤として用いてレニウム錯体と共に二酸化炭素の光還元触媒反応を試したところ、実際に銅錯体が増感剤として機能し、光還元が進行することも見いだした。

###### 2) 銀(I)錯体

上記で述べたジホスフィンジオキソ配位子とジホスフィン配位子を有する発光性二核銅(I)錯体と同様な構造が期待される銀(I)錯体を合成した。これは興味深い緑色発光を示すことを明らかにした。

###### 3) パラジウム(0)錯体。

単座ホスフィンを含むパラジウム(0)錯体は有機合成の触媒としては非常によく知られているが、発光性はほとんど報告されていない。以前 binap に代表されるビアリルホスフィンを有するPd(0)錯体が溶液中で比較的強い発光を示すことを報告していたが、各種の単座ホスフィンを用いて新たな発光性錯体を合成し、発光寿命などの光物理学的パラメータを求めた。配位子の置換基によってさまざまな色の発光を示す錯体を得られることが分かった。

##### [分光測定と発光機構の解明]

交付申請書にも記載したとおり分光測定結果と錯体構造から発光機構について考察を行った。まず得られた錯体の分光学的な測定を行い、光物理パラメータを求めた。得られた錯体の構造と発光デー

タをまとめ、金属と配位子の組み合わせが発光特性に与える影響に関して考察を行った。また二核錯体については実験的に得られたデータから金属間距離が発光特性に与える影響を考察した。

さらに量子化学計算を行い、その励起状態の解明を行った。用いた計算手法は密度汎関数法と時間依存密度汎関数法である。これにより、銅錯体のみならず、極めて珍しいパラジウム錯体の発光現象についてその理由を明らかにすることができた。多くの場合において金属の d または p 軌道と配位リン原子(さらにはイオウが配位している場合は配位イオウ原子の軌道)が HOMO となり、配位子の反結合性軌道が LUMO となっていることが分かった。

#### [まとめ]

研究期間全体を通して、さまざまな  $d^{10}$  電子配置を有する発光性金属錯体を合成することができた。銅 1 価錯体はその中心であり、Jhonphos などかさ高い置換基とフェナンスロリン系配位子を有する 3 配位型銅錯体、拡張  $\pi$  共役系をもつ dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine 誘導体配位子を有する銅錯体、そしてカルコゲニド元素を配位原子とする前述の  $dppaX_2$  配位子を含む銅錯体、さらにカルベン配位子を含む銅錯体など多くの新規発光性錯体を合成することができた。

銅以外の金属種の中では一連のトリフェニルホスフィン誘導体を含む 0 価パラジウム錯体の研究が大きな成果である。

これらの錯体の発光機構は密度汎関数法と時間依存密度汎関数法によって明らかにすることができた。以上の研究によって今後の発光材料になり得る化合物を多数提供でき、また発光性錯体のデザイン上の指針を得ることができたと考えている。さらに、キラルな配位子を持つ錯体が円偏光発光を示すことや、銅錯体が光触媒の増感剤となることを発表できたなど当初予定していなかった応用面も見いだすことができ、今後の利用につながる結果が得られたと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamazaki Yasuomi, Onoda Takayuki, Ishikawa Jun, Furukawa Shota, Tanaka Chinatsu, Utsugi Tomoya, Tsubomura Taro	4. 巻 7
2. 論文標題 Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction Using Various Heteroleptic Diimine-Diphosphine Cu(I) Complexes as Photosensitizers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2019.00288	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Saito Yuma, Nishikawa Michihiro, Tsubomura Taro	4. 巻 43
2. 論文標題 Water-soluble copper(i) complexes bearing 2,2'-bichinchonic acid dipotassium salt with red-light absorption and repeatable colour change upon freezing operation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 277 ~ 283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NJ05147J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tatsuya Nishi and Taro Tsubomura	4. 巻 47
2. 論文標題 A Blue Luminescent Dinuclear Copper(I) Complex Bearing a Diphosphine Dioxide Ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 269-271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.171062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kakizoe Daichi, Nishikawa Michihiro, Fujii Yasuo, Tsubomura Taro	4. 巻 46
2. 論文標題 Photophysical properties of three coordinated copper(i) complexes bearing 1,10-phenanthroline and a monodentate phosphine ligand	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14804 ~ 14811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7DT02938A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 T. Tsubomura
2. 発表標題 CPL spectra of copper complexes and related issues for the measurements
3. 学会等名 International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and the Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Asano, Y. Yasuda, S. Hashimoto, M. Nishikawa, T. Tsubomura, T. Kodama, H. Takeda, and O. Ishitani
2. 発表標題 Spin-polarization in the charge transfer excited state of Copper (I) complexes
3. 学会等名 Spin Chemistry Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taro Tsubomura
2. 発表標題 Photophysics of palladium(0) phosphine complexes
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Kotake, T. Tsubomura
2. 発表標題 Synthesis of emissive heteroleptic copper(I) complexes with extended piconjugate diimine ligands
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Watanabe, S. Yabuhara, T. Tsubomura
2. 発表標題 Synthesis, luminescence and structure of copper(I) complexes bearing bis(N-heterocyclic)carbene
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Yasue, M. Nishikawa, T. Tsubomura
2. 発表標題 Synthesis and photophysical properties of water-stable copper(I) complexes
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西川道弘・齋藤悠馬・坪村太郎
2. 発表標題 水溶性ジイミン銅(I)錯体の合成と凍結による色変化
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺純一、藪原修平、西川道広、坪村太郎
2. 発表標題 N-複素環カルベン配位子を用いた発光性銅(I)二核錯体の合成
3. 学会等名 第29回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣添大地、西川道広、坪村太郎
2. 発表標題 キレートホスフィン配位子を用いたPd(0)錯体のフォトルミネッセンス
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	西川 道弘  (Nishikawa Michihiro)  (60711885)	成蹊大学・理工学部・助教    (32629)	2017年度のみ研究分担者。2018年3月22日異動のため 分担者から削除。