

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 21 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550062

研究課題名（和文）重遷移金属元素の協同効果により発現する新規光物性の創出

研究課題名（英文）Development of heavy transition metal complexes showing new photophysical properties arising from cooperative effects between the transition elements

研究代表者

馬越 啓介 (UMAKOSHI KEISUKE)

長崎大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20213481

研究成果の概要（和文）：本研究では、多様な置換基を有するピラゾラト配位子が白金原子と銅，銀，金などの原子を架橋した混合金属錯体の開発を行った。本研究により，3種類の遷移金属元素からなる混合金属錯体ならびに（ジイミン）白金ユニットと11族金属イオンからなるZ型混合金属錯体の合成に成功した。また，混合金属錯体の発光エネルギーに与える白金イオンに配位した塩化物イオンの影響を明らかにすることにも成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have succeeded in the syntheses of luminescent heteropolynuclear complexes containing three transition elements, which exhibit synergetic effect of the three transition elements. Various (diimine)Pt complexes containing 3-*t*-butylpyrazole reacted with group 11 metal ions to give Z-shaped luminescent heteropolynuclear complexes. We have also succeeded in elucidating the influence of chloride ligands coordinated to Pt atom on the emission energy of heteropolynuclear complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：重遷移金属元素，白金，11族元素，多核錯体，発光，光物性

1. 研究開始当初の背景

多核遷移金属錯体や混合金属錯体には，金属原子間の協同効果により発現する多様な物性や反応性が存在し，これらの化合物は錯体合成分野の研究者だけでなく，物性，触媒，理論など多くの研究者の興味を集めている。研究代表者らは，これまで，白金やパラジウムとピラゾールおよびその誘導体との反応により多核金属錯体や混合金属錯体を合成

し，金属原子間の協同効果により発現する様々な物性や機能，反応性を系統的に調べて来た。これらの研究過程で，3,5-ジメチルピラゾールを用いて白金-銀および白金-銅からなる混合金属錯体を合成したところ，これらの化合物が紫外光の照射により，固体状態でそれぞれ水色および橙色の強い発光を示すことを見出した。そして，このことが，異種金属原子間の相互作用の違いにより異なる

るエネルギーの発光を示す化合物群の開発を重点的に推進する契機となった。

2. 研究の目的

本研究では、当初、2つの課題を設定した。

1つ目の課題は、有機 EL 素子の発光材料への応用を目指した「白金と 11 族元素からなる混合金属錯体」の開発である。本研究では、多様な置換基を有するピラゾラト配位子が白金原子と銅、銀、金などの原子を架橋した混合金属錯体を合成して発光特性を調べ、より発光量子収率の高い化合物を開発することを目的としている。この化合物群の特徴は、全ての金属イオンの p 軌道が結合性相互作用をしている軌道が LUMO になっている点にある。単独の元素では発現できない新たな特性が、複数の元素の相乗効果により発現する機構の解明という目標に加え、次世代ディスプレイの発光材料の開発という応用面での明確な目標もあわせ持つ点が本課題の特徴である。

2つ目の課題は、発光をプローブとして多核ユニット間の相互作用に関する知見を得ようとするものであった。配位子の π^* 軌道が関与する MLCT 状態からの発光を示す単核錯体を、ターピジン誘導体やアルキン類などの π 電子系配位子で連結した分子の発光挙動が最近報告されはじめているが、比較的孤立した分子軌道が発光に関与する多核ユニットを連結した新たな巨大分子を構築した場合、どのような発光特性を示すのか大変興味を持たれる。

1つ目の課題は当初の計画通りに進行し、多くの成果を得ることができた。また、この課題を遂行中に予期せぬ生成物が得られ、この化合物を原料として、新たな化合物群の構築にも成功した。一方、2つ目の課題は、様々な条件で合成を試みたが、期待通りの反応が進行せず、研究期間内に十分な成果を得るには至らなかった。以下では、1つ目の課題ならびに本研究から派生した大変興味深い化合物群に関する研究成果について報告する。

3. 研究の方法

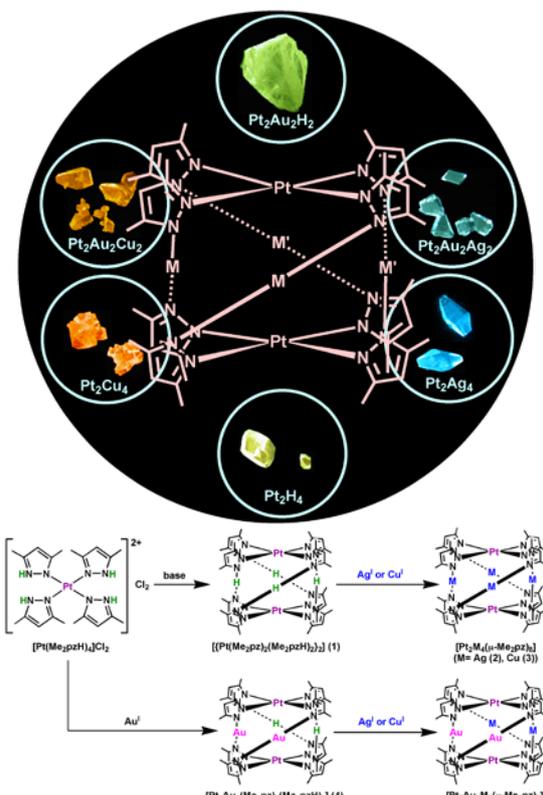
本研究では、(1) 3 種類の金属イオンからなる混合金属錯体、(2) 異なるピラゾラト配位子を分子内に含む混合金属錯体、(3) 高い置換基を有し非対称な構造のピラゾラト配位子を用いた混合金属錯体の合成を行い、それらの光物理的性質を調べた。

4. 研究成果

(1) 3 種類の金属イオンからなる混合金属錯体

置換基を持たないピラゾールを架橋配位子に用いた場合、白金二量体の水素結合に関

与しているプロトンを Ag^{I} イオンに置換すると白金—銀からなる無色の混合金属錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-pz})_8]$ ($\text{pzH} = \text{pyrazole}$) が生成するが、この化合物はブラックライトを照射しても発光を示さない。一方、類似錯体を 3,5-ジメチルピラゾール (Me_2pzH) を用いて合成すると、水素結合により安定化された白金二量体 $[\{\text{Pt}(\text{Me}_2\text{pz})_2(\text{Me}_2\text{pzH})_2\}_2]$ (**1**) は黄色に発光する。さらに、水素結合に関与している



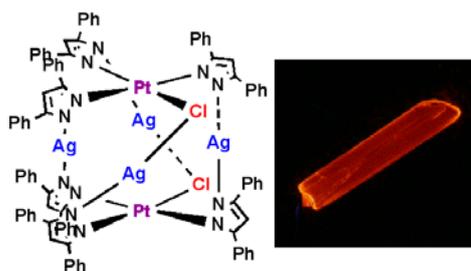
プロトンを Ag^{I} イオンに置換すると、固体状態で水色に強く発光する無色の混合金属錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_8]$ (**2**) が生成し、 Cu^{I} イオンに置換するとオレンジ色に発光する錯体 $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_8]$ (**3**) が生成する。しかし、**2**、**3** に対応する Pt_2Au_4 錯体はこれまでのところ得られていなかった。本研究では、原料錯体である $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{pzH})_4]\text{Cl}_2$ に Au^{I} を反応させると $[\text{Pt}_2\text{Au}_2(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_6(\text{Me}_2\text{pzH})_2]$ (**4**) が生成することを明らかにした。

X線構造解析により、錯体 **4** 中で Au 原子は *cis* に配置 ($\text{Pt}_2\text{Au}_2\text{H}_2$ がつくる八面体場を考えた場合の配置) していることが分かった。そして、**4** にさらに Ag^{I} イオンや Cu^{I} イオンを作用させることで $[\text{Pt}_2\text{Au}_2\text{M}_2(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_8]$ ($\text{M} = \text{Ag}$ (**5**), Cu (**6**)) の合成に成功した。**5**、**6** は **4** の立体配置を保持しており、異性化は見られなかった。また、**5**、**6** は、分子内に Au^{I} イオンを含むことにより、**2**、**3** とは異なるエネルギーの発光を示した。これら混合金属錯体は、導入する 11 族元素の違いにより発光エネルギーを制御できるという特徴を有し、**5**、**6** のように

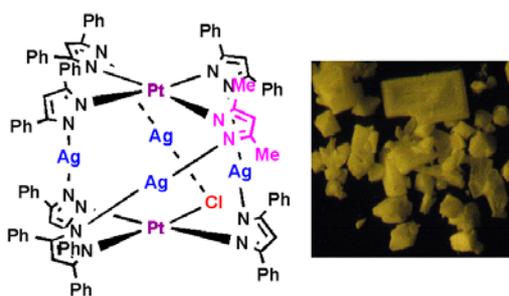
分子内に3種類の金属イオンを含む場合には、**2, 3**のような2種類の金属イオンで構成されている錯体よりも細かい発光エネルギーの制御が可能となることが明らかになった。

(2) 混合金属錯体の発光エネルギーに与える白金イオンに配位した塩化物イオンの影響

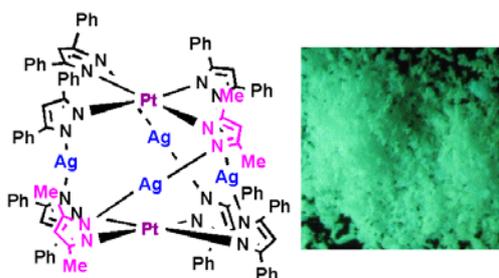
ピラゾール誘導体の塩基性は主として3位と5位に導入する置換基の種類に依存している。3位に、あるいは3位と5位にアルキル基を有するピラゾールと白金イオンとの反応では、白金イオンにピラゾールが4つ配位した単核錯体 $[\text{Pt}(\text{LH})_4]\text{Cl}_2$ (LH=アルキルピラゾール) が得られるのに対し、3,5-ジフェニルピラゾール (Ph_2pzH) を用いた場合には、ジフェニルピラゾールを3つ、塩化物イオンを1つ含んだ単核錯体 $[\text{PtCl}(\text{Ph}_2\text{pzH})_3]\text{Cl}$ (**7**) が生成する。これらの単核錯体を原料として、塩基で処理した後銀イオンと反応させると、前者では $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4\text{L}_8]$ が生成し、後者では分子内に塩化物イオンを2つ有する錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_6]$ (**8**) が生成すること



$[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_6]$ (**8**)



$[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Me}_2\text{pz})(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_6]$ (**11**)



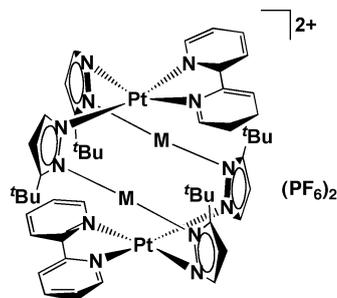
$[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_6]$ (**10**)

が分かっている。固体状態で $\text{Pt}_2\text{Ag}_4\text{L}_8$ 錯体が青～緑色の発光を示すのに対し、**8**は赤橙色の発光を示す。このような発光エネルギーの変化が、ピラゾート配位子の置換基にフェニル基を用いたことにより生じたのか、塩化物イオンが白金イオンに直接配位しているために生じたのかを実験的に解明するために、塩化物イオンを含まないジフェニルピラゾート錯体の合成を試みた。

白金イオンに過剰量のジフェニルピラゾールを反応させても $[\text{PtCl}(\text{Ph}_2\text{pzH})_3]\text{Cl}$ (**7**) が生成するが、**7**を塩基で処理した後、3,5-ジメチルピラゾールのカリウム塩を反応させることにより、白金イオンに配位している塩化物イオンをジメチルピラゾート配位子に置換することができた。さらに、単離した単核錯体 $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{pz})_2(\text{Ph}_2\text{pzH})(\text{Me}_2\text{pzH})]$ (**9**) と銀イオンを反応させることにより混合金属錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_6]$ (**10**) が得られ、**7**と**9**を混合し、銀イオンを作用させることで分子内に塩化物イオンを1つ有する $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_6]$ (**11**) が得られた。 $\text{Pt}_2\text{Ag}_4\text{Cl}$ 錯体**11**は、固体状態でオレンジ色の発光を示した。白金イオンに配位している塩化物イオンの数を2, 1, 0と順に変化させることで、発光エネルギーが短波長側に規則的に変化することより、 $\text{Pt}_2\text{Ag}_4\text{Cl}_2$ 錯体**8**が赤橙色の発光を示すのは、白金原子に塩化物イオンが配位しているためであることが明らかになった。

(3) (ジイミン)白金ユニットと11族金属イオンからなるZ型混合金属錯体

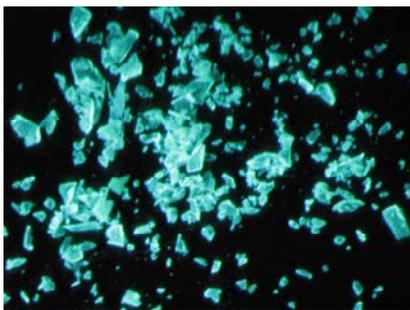
(ジイミン)白金ユニットを適切な配位子と反応させると、発光性錯体が生成することが知られている。本研究では、2,2'-ビピリジン (bpy), 2,2'-ビピリジン (bpy), 及びそれらの誘導体がキレート配位したジクロロ白金錯体と3-*t*-ブチルピラゾールの反応により、単核錯体 $[\text{Pt}(\text{bpy})(3\text{-}^t\text{BupzH})_2](\text{PF}_6)_2$ が生成することを見出した。この単核錯体では、3-*t*-ブチルピラゾールがプロトンを解離することなく配位している。そこで、この錯体に塩基存在下、 Ag^{I} イオン、 Au^{I} イオン、 Cu^{I} イオンをそれぞれ作用させることにより、混合金属



$[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{L})_2(\mu\text{-3-}^t\text{Bupz})_4](\text{PF}_6)_2$

(L = bpy, bpy, 4,4'-dmbpy, 5,5'-dmbpy; M = Ag, Au, Cu)

錯体 $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{L})_2(3\text{-}^1\text{Bupz})_4](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$; $\text{L}=\text{bpym}, \text{dmbpym}, \text{bpy}, \text{dmbpy}$)の合成・単離に成功した。 Pt_2Ag_2 錯体および Pt_2Au_2 錯体は固体状態で青～緑色の発光を示し、発光スペクトルも室温で振動構造を示す場合が多いことが分かった。発光スペクトルが室温で顕著な振動構造を示さない場合でも、測定温度を下げるにつれて振動構造が顕著になった。一方、 Pt_2Cu_2 錯体はオレンジ色の発光を示した。これら一連の混合金属錯体の中では、 Pt_2Ag_2 錯体が最も強い発光を示したが、その理由については、今後詳細に検討する必要がある。



$[\text{Pt}_2\text{Ag}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-}3\text{-}^1\text{Bupz})_4](\text{PF}_6)_2$ の発光

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- (1) "Pyrazolato and 3,5-dimethylpyrazolato bridged dinuclear platinum(II), palladium(II), and their mixed-metal complexes of 2,2'-bipyrimidine. Syntheses, structures, and luminescent properties"
K. Umakoshi, K. Kimura, Y. H. Kim, Y. Tsukimoto, Y. Arikawa, M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, 83, 1504-1510. (査読有り)
- (2) "Theoretical Study of Excited States of Pyrazolate- and Pyridinethiolate-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complexes: Relationship between Geometries of Excited States and Phosphorescence Spectra"
K. Saito, Y. Nakao, K. Umakoshi, S. Sakaki, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8977-8985. (査読有り)
- (3) "Luminescent Heteropolynuclear Complexes of 3,5-Dimethylpyrazolate $[\text{Pt}_2\text{Au}_2\text{M}_2(\text{Me}_2\text{pz})_8]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$) Showing Synergistic Effect of Three Transition Elements in the Excited State"
K. Umakoshi, K. Saito, Y. Arikawa, M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakaki, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4238-4242. (査読有り)

〔学会発表〕(計 46 件)

- (1) 馬越啓介, 金属間相互作用により発現する白金および混合金属錯体の興味深い物性, 高分子学会 09-1 有機 EL 研究会, 2009 年 7 月 17 日, 東京大学 (招待講演)
- (2) 馬越啓介, ピラゾラト配位子が架橋した混合金属錯体の発光特性, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010 年 11 月 6 日～7 日, 熊本大学 (依頼講演)
- (3) 馬越啓介, 白金-貨幣金属原子間の相互作用を利用した新規リン光材料の開発, 第 61 回錯体化学討論会, 2011 年 9 月 17 日～19 日, 岡山理科大学 (招待講演)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

- (1) 名称: 金属錯体, 発光素子, 表示装置
発明者: 馬越啓介, 栗原嵩明, 大西正義, 石坂昌司, 喜多村昇
権利者: 国立大学法人長崎大学/住友化学株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2010-54999
出願年月日: 2010 年 3 月 11 日
国内外の別: 国内
- (2) 名称: 金属錯体, 発光素子, 表示装置
発明者: 馬越啓介, 金松泰範, 石坂昌司, 喜多村昇
権利者: 国立大学法人長崎大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-50726
出願年月日: 2011 年 3 月 8 日
国内外の別: 国内
- (3) 名称: 金属錯体, 発光素子, 表示装置
発明者: 馬越啓介, 金松泰範
権利者: 国立大学法人長崎大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-179979
出願年月日: 2011 年 8 月 19 日
国内外の別: 国内
- (4) 名称: 金属錯体, 発光素子, 表示装置
発明者: 馬越啓介, 東谷阿美, 木村和豊, 石坂昌司, 喜多村昇
権利者: 国立大学法人長崎大学
種類: 特許
番号: PCT/JP2011/071156
出願年月日: 2011 年 9 月 15 日
国内外の別: 外国

○取得状況 (計 3 件)

- (1) 名称: PALLADIUM METAL COMPLEX
発明者: 馬越啓介, 木村和豊, 大西正義, 石坂昌司, 喜多村昇, 三上智司

権利者：国立大学法人長崎大学／住友化学株式会社
種類：米国特許
番号：US 8,124,784 B2
取得年月日：2012年2月28日
国内外の別：外国

(2)名称：METAL COMPLEX, LIGHT-EMITTING DEVICE AND DISPLAY

発明者：馬越啓介，斉藤慶三，大西正義，石坂昌司，喜多村昇
権利者：国立大学法人長崎大学
種類：米国特許
番号：US 7,973,167 B2
取得年月日：2011年7月5日
国内外の別：外国

(3)名称：METAL COMPLEX, LIGHT-EMITTING DEVICE AND DISPLAY

発明者：馬越啓介，赤津誠二，大西正義，石坂昌司，喜多村昇
権利者：国立大学法人長崎大学
種類：米国特許
番号：US 7,893,611 B2
取得年月日：2011年2月22日
国内外の別：外国

[その他]

ホームページ等

<http://www.ch.nagasaki-u.ac.jp/coo/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

馬越 啓介 (UMAKOSHI KEISUKE)
長崎大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20213481

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし