

## 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 6 月 11 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550067

研究課題名（和文） 金属錯体の円偏光発光分光による励起状態構造の研究

研究課題名（英文） Study on the structure of metal complexes in the excited states by circularly polarized luminescence.

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

研究成果の概要(和文):従来よりも高感度に測定するために円偏光発光分光装置の改良をおこない、それを用いて初めて 0 価パラジウム、0 価白金、1 価銅錯体の円偏光発光スペクトルを得ることに成功した。この結果と CD スペクトルの結果、さらに計算によって求めた値と合わせて励起状態の構造を考察した。また三座配位子を有するユウロピウム錯体でも非常に強い円偏光発光スペクトルを得ることができた。

研究成果の概要(英文):Sensitivity of the circularly polarized luminescence instrument has been enhanced. CPL spectra of some palladium(0), platinum(0), and copper(I) complexes were observed for the first time using the instrument. The structures of the complexes have been discussed based on the results of the CPL spectra as well as the CD spectra of the complexes, and the results of quantum chemical calculations. Very strong CPL signal has been obtained for a europium complex bearing tridentate ligands.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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:金属錯体化学・光化学

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者のこれまでの研究概要

① 金属錯体の円偏光発光(CPL)分光 1986 年から 90 年代前半にかけて申請者は金属錯体の円偏光発光分光の研究を行っており、以下のような研究結果を報告している。[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Ag<sup>+</sup>系におけるエクサイプレックス生成 (*Chem. Lett.*, 1992)、CD では検知が困難な不斉希土類

錯体の f-f 円偏光発光 (*Inorg. Chem.*, 1992)、[Rh(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体の励起状態における構造変化 (*Inorg. Chem.* 1995)。

② d<sup>10</sup>錯体の発光 Pt(0)やPd(0)の錯体は空気下では不安定なことが多いが、不斉触媒で有名な binap 配位子を含む [Pt(binap)<sub>2</sub>] が比較的安定であり、かつ溶液中紫外線照射下で明るいホトルミネッセンスを示すことを研究の過程で見いだした (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995)。そ

の後この錯体が、興味深い光化学反応を示すこと(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003)、この発光は主として一重項MLCT励起状態からの発光であること(*Inorg. Chem.*, 2004)など、大変興味深い素材であることを明らかにしてきた。また、対応するパラジウム錯体は、さらに強い発光を示す(最大量子効率38%)ことを最近見だし(*Inorg. Chem.*, 2008)、それらが有機EL発光素子用の発光材料としても使用可能なことも企業との共同研究によって判明した(特願2005-235141)。また、銅(I)錯体についても系統的な研究を行っている(*Inorg. Chem.*, 2005, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006など)。中でもアルキルジホスフィン架橋の二核銅(I)錯体の研究は、英国化学会の雑誌の表紙を飾った(*Dalton Trans.*, 2006)。最近ではホスフィンやカルベン等を配位とし、溶液中でも強く発光する銅(I)錯体と銀(I)錯体の研究も行っている。また、偶然発光メカニズムを示す錯体を見だし、その機構についても研究中である。

## (2) 国内外の研究動向

強発光性の錯体の研究は有機EL素子の発展とともに急激に増加している。その中において $d^{10}$ 電子配置を持つ金属錯体の研究も注目されつつある。特に銅(I)錯体や金(I)錯体が多く研究されており、近年では高い発光量子効率を持つ錯体も珍しくない状況となってきた。

これらの錯体の発光効率を上げ、また半値幅を狭めて色純度を高めるには、励起状態における構造変化を防ぐことが重要なポイントとされるようになってきた。これらの錯体の励起状態における構造変化は計算や超高速分光の手法で研究がなされているが、まだまだ不明な点が多い。

円偏光発光分光は、励起状態の構造を反映する分光手段であり、金属錯体に関しては特に希土類の発光について80年代以降多くの研究報告がなされ、最近も再び論文が散見されるようになった(例えば *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 13814)、遷移金属錯体の研究例はきわめて少ない。

$d^{10}$ 錯体の発光は多くの場合MLCT励起状態から生じると考えられる。一般に $d^{10}$ 遷移金属錯体のMLCT状態においては、中心金属は $d^9$ 電子配置と見なされるので、四面体よりはむしろ平面四配位構造が安定となるため、励起状態においては構造の平面化歪みが生じる。平面化歪みは銅(I)

錯体について最もよく研究されているが、銀(I)、パラジウム(0)、白金(0)などの $d^{10}$ 金属錯体に共通しているように思われる。この構造変化については、2008年度までの科研費での研究によって、発光の媒体効果を観測することによって多くの情報を得た。

配位子が不斉な構造の場合、正四面体配置では錯体全体としての不斉が表れにくい。励起状態になり平面化歪みが生じると、錯体全体のキラリティーがよりはっきり現れるようになると考えた。つまり励起状態の不斉構造を反映する円偏光発光スペクトルの強度は、吸収過程のCDよりも大きくなるのではないかと考えたことが着想のきっかけである。そこで以前私の研究手段としていた円偏光発光を用いて不斉の情報を観測すれば、さらに多くの知見が得られると考えた。特に私共が最も初期に研究したのは不斉ジホスフィンである binap 錯体であり、これまでの多くの錯体がジホスフィン配位子を有していることから容易に不斉な錯体を題材とすることができる。

## 2. 研究の目的

主に不斉な  $d^{10}$  錯体を素材として、円偏光発光スペクトルを測定する。この結果を吸収・CD スペクトルおよび発光スペクトルと比較することによって励起状態の構造変化を考察する。具体的には以下の2点を目的とした。

(1) 近赤外領域まで測定可能な円偏光発光測定装置の組み立て。私共がこれまでに観測したジホスフィンを含む  $d^{10}$  錯体のルミネセンスは、長波長領域に現れるものも多い。例えば最近発見した  $[Ag(dppe)_2]^+$  の発光は 700nm が中心で 900nm 近くの領域までおよんでいる。この領域の円偏光発光スペクトルを高感度に測定できるシステムを現有の機器をもとに組み立てる。(詳しくは研究方法の項を参照)

(2) 不斉  $d^{10}$  錯体の円偏光発光スペクトルの測定と CD スペクトルとの比較。Cu(I)、Ag(I)、Pt(0)、Pd(0)錯体を中心に不斉ジホスフィンを含む錯体の円偏光発光スペクトルを測定し、通常発光スペクトルの結果と合わせ発光不斉因子を求める。別途 CD スペクトルと吸収スペクトルの結果から、吸収の不斉因子を求める。両者を比較すること



図1 励起状態とキラリティー

励起状態では、構造が変化しキラリティーが変化しうる

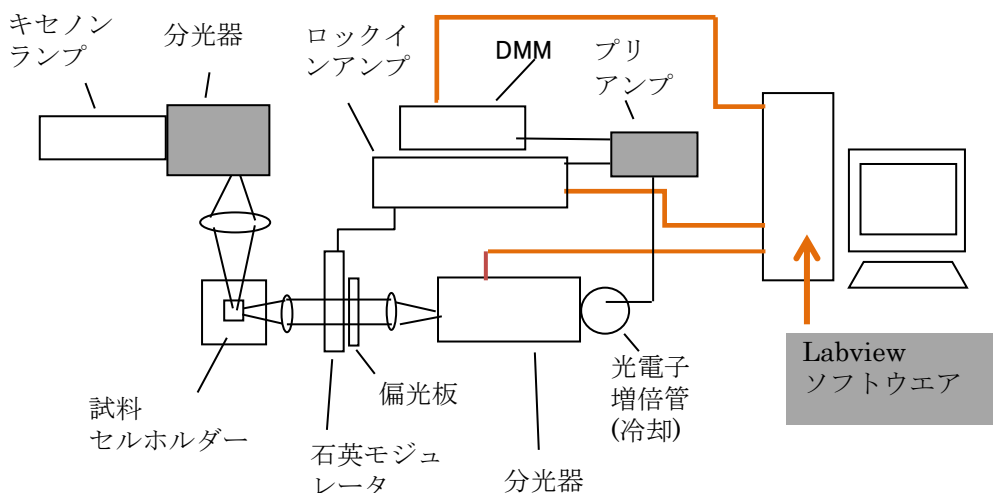


図2 円偏光発光分光測定装置図  
影付き部分が今回新規に購入した部分である。

で、実際に励起状態でキラリティーがどのように変化したかを考察する。私の研究室では、最近不斉配位子を有する希土類錯体の合成も行っているため、希土類錯体の円偏光発光スペクトルも研究対象に入れた。

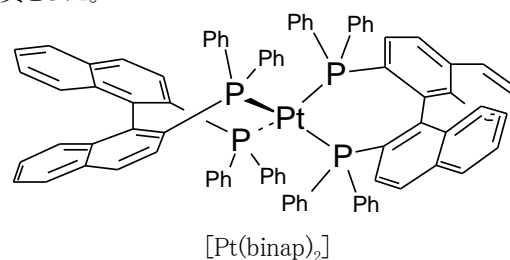
### 3. 研究の方法

目的の項に記した励起状態での構造変化(図1)を示すために、不斉錯体の合成、そしてCPL 分光と CD 分光、さらに量子化学計算による研究を行うこととした。

(1)円偏光発光測定装置の改良 現有の機器を改良して、特に可視域の長波長側で高感度を有する円偏光発光測定装置を組み立てた。同測定装置の概略は図2に示したとおりである。励起光は200W 高圧水銀灯または150W キセノンランプを回折格子分光器で分光し、必要波長を得る。円偏光発光は常法に従い、(例えば C. Piquet *et al.*, *Inorg. Chem.*, **43**, 1840 (2004)) 石英製ストレスモジュレータを50kHz で駆動し、偏光板を併用し、ロックインアンプで50kHz 成分のみ取り出すことによって検知する。分光器は小型で、回折格子交換可能なものを選択した。近赤領域を測定する際はブレイズ波長が長波長側の回折格子を使用する。冷却光電面を持つ浜松ホトニクス社製 H7844 型光電子増倍管を検知器とし、また今回シグナルリカバリ社の電流入力プリアンプを購入して用いることでノイズの少ない測定を可能した。

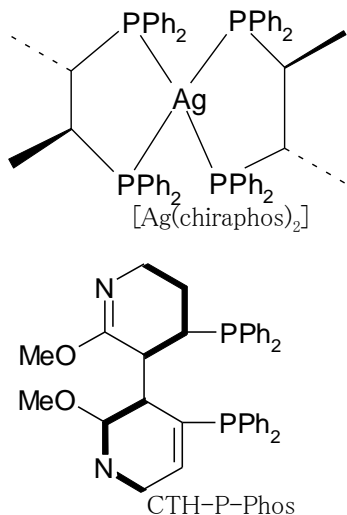
測定系全体はLabviewソフトウェアを本研究費で購入しコントロールさせるものとした。円偏光発光強度のキャリブレーションは、既知の標準物質を用いる方法で行った。

(2) 標準サンプルとしての錯体の合成 既に合成と発光スペクトルを報告している不斉錯体 ( $[\text{Pt}(\text{binap})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{binap})_2]$ ) をモデル錯体として既報の方法で合成し、CPL 測定モデル物質とした。



(3) 新規の発光性不斉錯体の合成 最近  $[\text{Ag}(\text{dppbz})_2]\text{PF}_6$  や前述の  $[\text{Ag}(\text{dppz})_2]\text{NO}_3$  等の単純な四面体型銀(I)錯体が、溶液中で比較的強い発光を示すことを見いだした。(dppbz = bis(1,2-diphenylphosphino)benzene) これらは容易に合成されるものである。前者の dppz 錯体は脱気アルコール溶媒中で10%近い量子効率の発光を示すこと、また後者は既報の論文によれば溶液内では発光しないとの記述があるが(C. D. Delfs *et al.*, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4469-4478.)、脱気下では比較的明るい発光を示すことをも近年私共は発見した(Matsumoto, Tsubomura *et al.*, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 805-814)。これらの2座配位子で不斉炭素を導入したホスフィンを図に示した chiraphos や duphos が知られており、これらを含む銀(I)錯体を合成することができた。また、ジホスフィンを含む銅(I)錯体の研究も行った。さらに、パラジウムや白金の0価錯体は、これらの配位子よりもむしろビアリルホスフィン系2座配位子が配位した錯体の方が発光が強いことが分かっているので、例えば下記に示す CTH-P-Phos などの配位子

が結合した錯体を合成して研究を行った。



得られた円偏光発光強度 ( $\Delta I$ ) の数値と通常の発光強度 ( $I$ ) と合わせ発光不斉因子  $g_{em}$  ( $= 2 \Delta I / I$ ) を計算した。別途 CD 強度と吸収強度から計算される吸収の不斉因子  $g_{abs}$  ( $= \Delta \epsilon / \epsilon$ ) を計算し、両者を比較することで、基底状態の構造のキラリティーと励起状態の構造のキラリティーを比較考察した。

(4) 量子化学による CD 強度の計算 計算化学の進歩により比較的容易に重原子を含む化合物の分光学的な性質まで計算で予測できる時代となった。Gaussian ソフトウェアでは、時間依存密度汎関数法により、吸収強度のみならず、旋光強度 (Rotatory Strength) まで計算可能である。そこでいくつかの錯体について基底状態の構造 (X 線構造解析によって明らかになったもの) をもとに、計算を行った。計算方法は B3LYP、基底関数としては CEP-121G (Pd), 6-311G\*+p (Cu), 6-31+G\* (P), 6-31G\* (C), 6-31G (H) を用い Gaussian03 により計算を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 円偏光発光測定装置の組み立て 現有の機器を改良して、高感度な円偏光発光測定装置を組み立てた。励起光は 150W キセノンランプを回折格子分光器 (今回購入 Cornerstone130 型) で分光し、必要波長を得ることとしたが、発光が弱い場合は水銀灯と溶液フィルターの組み合わせも用いた。高品質のデータを得るための今回の改良点は、AC 成分と DC 成分をそれぞれ出力可能な低雑音のプリアンプ (Signal Recovery 社) に入れ、両方の成分を高感度に検出可能とした点と、測定系全体を 1 台の PC に接続し、Labview ソフトウェアによりコントロールさせるシステムを構築した点である。設定した波長ごとに、分光器の波長変更、石英モジュレータの

波長設定、全発光に相当する DC 成分の測定、CPL に相当する AC 成分の測定が自動的に行えるようにした。このシステムの構築によって繰り返し測定などを含めた測定が容易に行えるようになった。

#### (2) 錯体の円偏光発光の測定

① モデル物質として不斉ホスフィン配位子を含む [Pt(binap)<sub>2</sub>] と [Pd(binap)<sub>2</sub>] の CPL スペクトルの測定を行った。R 体のホスフィンを含む錯体と S 体のホスフィンを含む錯体では CPL 信号が鏡像的に観測されることを初めて確認した (図 3)。

② Pd(0) 錯体の CD および CPL スペクトル。binap と他の不斉ホスフィン配位子を含む Pd(0) 錯体の CPL 測定を行い、CD スペクトルの測定結果と合わせて比較検討した。これらの錯体は発光強度が大きく、脱気下ではトルエン溶液中で安定であり、光励起により明るい発光を生じる。

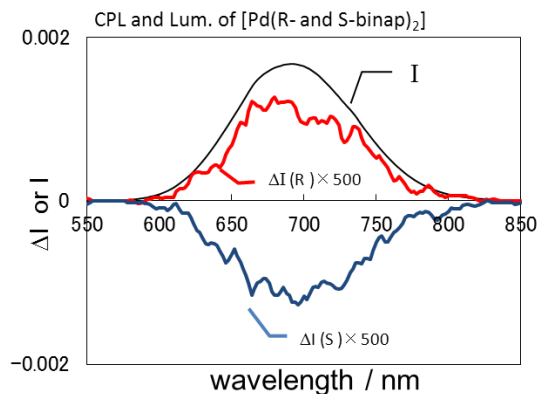


図 3 [Pd(binap)<sub>2</sub>] の全発光 (実線) と CPL (点線)。R-体と S-体のホスフィンを含む錯体で全発光は一致しているが、CPL は鏡像的に観測されている。

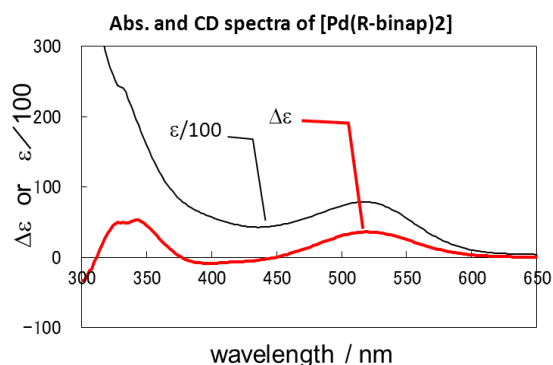


図 4 [Pd(R-binap)<sub>2</sub>] の吸収と CD スペクトル。

図 4 では [Pd(R-binap)<sub>2</sub>] の吸収と CD スペクトルを示したが、図 3 と比較して分かるように、吸収ス

ペクトルの最低エネルギー領域での CD スペクトルの符号と今回観測された CPL スペクトルの符号が一致するのみならず、両者の不斉因子  $g_{em}$  と  $g_{abs}$  を計算したところ、それらもほぼ一致するという結果が得られた。

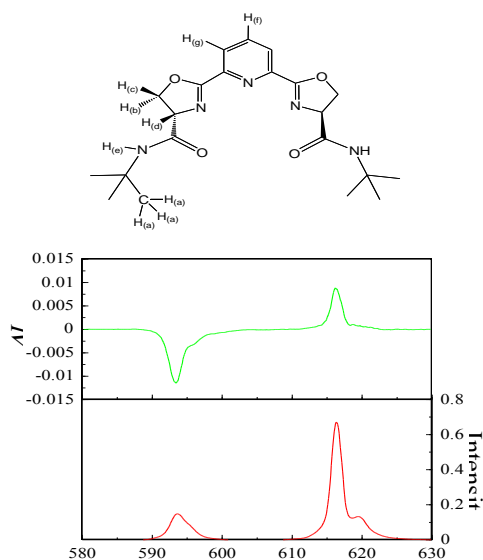


図5 キラルなpybox配位子(上)とそれを含むEu錯体の全発光とCPL強度( $\Delta I$ )。

### ③ 希土類錯体のCPLスペクトル

希土類錯体のCPLは以前より多数が研究されているが、今回、放射性のプロメチウム以外のすべての希土類イオンについて図5に示す同じ配位子で同構造の錯体を得るといった興味深い結果を得た。この配位子を含むEu錯体において非常に大きな不斉因子を示すCPLを得た(図5)。

### ④ 銅(I)や銀(I)錯体のCPLスペクトル 不斉ジホスフィン

を有するCu(I)、Ag(I)錯体の合成を行い、脱気条件下で円偏光発光(CPL)測定を行った。具体的に測定を行った錯体は、[Cu(dppa)<sub>2</sub>] (binap)、[Cu(dmp)(diop)]<sup>+</sup>、[Ag(chiraphos)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>である。(dmp=2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン、chiraphos = 1,2-ジメチル-1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)。これらの錯体は脱気下では有機溶媒中で安定であり、光励起により明るい発光を生じる。これらのうちchiraphosを含む銀錯体は、励起波長が短波長であり、光分解が速やかに起こり測定が困難であったが、[Ag(duphos)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体でCDとCPLスペクトルを測定することができた。銅(I)錯体については、[Cu(dmp)(diop)]<sup>+</sup>は発光は強いのであるが、CPL強度はきわめて小さく有意な信号を得るには至らなかったが、[Cu(dppa)<sub>2</sub>] (binap)]について初めて円偏光発光スペクトルを得ることができた。この錯体では最低エネルギー吸収帯でのCDの不斉因子に比較して、今回観測された発光の不斉因子は半分程度であり、励起状態での錯体構造の変化を示唆し

ているが、今後のさらなる検証が必要である。

### (3) 時間依存密度汎関数計算によるCDスペクトルの予測

上記の銅(I)、パラジウム錯体(I)について時間依存密度汎関数計算を行ったところ、吸収スペクトルのみならず、CDスペクトルの符号も再現することが分かった。例えば[Pd(R-binap)<sub>2</sub>]錯体においては、CDスペクトルは350、400、520nmにそれぞれ+、-、+の信号として得られるが、計算の結果、波長は多少長波長側にずれているものの、480、550、600nmにやはり+、-、+の符号で観測されるという結果を得た。d<sup>10</sup>遷移金属錯体のCDスペクトルの予測を計算により行う研究はほとんど行われておらず、実測を良く再現する結果は貴重なものと考えている。

### (4) 単座ホスフィン錯体の発光

なお、本来の目的とは異なるが、本研究で用いた錯体の原料錯体として使用した錯体([Pd(P(*o*-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])が固体状態で強い青色発光を示すことを偶然見だし、関連する単座ホスフィン錯体の発光についても研究を行った。その結果配位子の種類によって青色～赤色までの多くの発光色を示すことを見いだした(表1参照)。特に[Pd(PCyPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]と[Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の発光は吸収極大位置に比べて長波長側にあり、これは本研究のテーマである励起状態での構造変化にもとづくものではないかと考え、さらに今後研究を行ってきたい。

表1 単座ホスフィンの分光データ。

錯体	$\lambda_{abs}$ / nm トルエン中	$\lambda_{em}$ / nm 固体	$\lambda_{em}$ / nm トルエン中
[Pd(P( <i>o</i> -tol) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	310(sh), 387	480	485
[Pd(PCyPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	320, 360(sh)	625	655
[Pd(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	330-350	635	700

なお P(*o*-tol)<sub>3</sub> はトリス(*o*-トリル)ホスフィン、PCyPh<sub>2</sub> シクロヘキシルジフェニルホスフィン、PCy<sub>3</sub> はトリシクロヘキシルホスフィンを表す。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

① T. Ohkubo, K. Takao, T. Tsubomura, Blue to Orange Emitters; Palladium(0) Monodentate Phosphine Complexes, Inorg. Chem. Commun. 査読有, vol.20, pp.27-29, 2012.

② K. Matsumoto, K. Suzuki, T. Tsukuda and T. Tsubomura, "A chiral 2,6-bis(oxazoliny)-pyridine ligand with amide groups to form isomorphous complexes through all the lanthanoid series", Inorg. Chem. 査読有, vol.49, pp.4717-4719, 2010.

[学会発表] (計 5 件)

① 坪村太郎、d10 金属錯体の CPL スペクトル、第 23 回 配位化合物の光化学討論会、2011 年 8 月 4 日、信州大学繊維学部

② K. Matsumoto, K. Suzuki, T. Tsukuda, T. Tsubomura、Structures and Photophysical Properties of Lanthanoid Complexes Bearing Chiral Pybox Ligands with Amide Groups、第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議、2010 年 9 月 27 日、大阪国際交流センター

③ 武笠直樹・坪村太郎、銀(I)ジフオスフィン錯体のルミネセンス、第22回配位化合物の光化学討論会、2010年8月4日、富山県立山町

④ 坪村太郎、ホスフィン配位子を含むパラジウム(0)錯体、白金(0)錯体の合成と発光・CPL スペクトル、第 60 日本化学会春期年会、2010 年 3 月 28 日、近畿大学

⑤ 坪村太郎、キラルな配位子をもつ d10 金属錯体の不斉発光、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.ml.seikei.ac.jp/tsubomura/research.htm>

## 6. 研究組織

### (1)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

### (2)研究分担者

佃 俊昭 (TSUKUDA TOSHIAKI)

研究者番号:70372943

### (3)連携研究者 なし