様式Ｃ－１９

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 25 年　5 月　29 日現在

機関番号：13201
研究種目：基盤研究（C）
研究期間：　2010　～　2012
課題番号：22550057

研究課題名（和文）　遷移金属錯体におけるりん光状態の熱失活経路の解明

研究課題名（英文）　Studies on thermal deactivation processes of phosphorescent states in transition-metal complexes

研究代表者 野﨑　浩一　（NOZAKI KOICHI）
富山大学大学院理工学研究部・教授
研究者番号：20212128

研究成果の概要（和文）：
d^6およびd^8型遷移金属錯体のリン光量子収率の低下をもたらしている熱失活過程について、活性化エネルギーや活性化体積などの速度論的パラメータを決定し、その値を指標として量子化学計算で得られた反応経路を検証することによって、代表的なRu(II)錯体とPt(II)錯体における熱失活経路とその律速段階を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：
Thermal deactivation pathways of phosphorescent state in d^6 and d^8 metal complexes were elucidated based on the pathways calculated using DFT and observed activation energies and volumes. It was revealed that the rate-determining step of the deactivation process was at dd->GS for Ru(II) tris-bipyridine complexes whereas it was located between MLCT and dd for Pt(II) acac complexes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２０１０年度	2,700,000	810,000	3,510,000
２０１１年度	700,000	210,000	910,000
２０１２年度	500,000	150,000	650,000
総　計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学
科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学・金属錯体化学
キーワード：リン光

1．研究開始当初の背景

発光性の金属錯体は、有機化合物や金属酸化物とは異なる光物性をもち、近年、新規光機能性デバイス材料として注目されている。例えば、DNA にインターカレーションすることで発光を示す Ru(II)dppz 錯体はDNA の分子プローブとして、あるいは、有機溶剤の蒸気に触れると発光の色が変わる白金錯体結晶などは環境感応型センサーとしての応用が期待されている。特に最近イリジウム錯体や白金錯体をドーパントとした有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子が100%近い内部発光効率が得られることが示され、産業界に大きなブレークスルーを生み出した。有機 EL 素子は次世代の発光素子として優れた潜在能力を持っており、高速応答の超薄型ディスプレイの実現のみならず、現在の照明の主流である蛍光灯に変わる省電力で水銀フリー環境適合型の室内照明としても非常に期待されており、世界的に熾烈な開発競争が行われている。また、ガス感知型化学センサーや分子発光プローブなど、多様な用途が期待できる化合物群としても、近年注目されている。しかしながら金属錯体の発光強度を決定づけている因子は、まだほとんど理解されておらず、発光性を高くするために

はどのような設計をすればよいか、発光輝度の理論的限界はどこにあるか、発光を阻害する因子にはどのようなものがあるかなどについては解っていない。

発光性金属錯体をベースにした新機能材料開発において最近強く要望されているのは、分子構造からリン光量子収率を理論的に予測することである。量子収率とは、発光材料の最も重要な性質であり、励起状態が発光する確率を現す指標である。これが小さいと発光材料としての性能は低い。リン光量子収率を計算によって求めるためには、リン光放射速度と無放射速度の理論計算が必要である。

遷移金属錯体のリン光放射速度を支配しているのは、金属イオンに特有の電子スピン角運動量と軌道角運動量の強いスピン軌道結合である。スピン軌道結合の大きさは原子核近傍での軌道の動径分布で決まっており、ほぼ原子番号の4乗に比例する。第二周期や三周期の遷移金属は 1000~5000cm^{-1}というような非常に大きなスピン軌道結合定数を有しており、この影響を抜きにしてはそれらの光励起状態の光物性を理解することはできない。スピン軌道結合は励起一重項状態と励起三重項状態との混合を引き起こし、励起一重項状態から励起三重項状態への超高速項間交差を起こすとともに、励起三重項状態から基底一重項状態への輻射遷移（燐光）確率を大きくする。

遷移金属錯体の光物性に関する理論的な研究は、1970 年代にCrosby, Fergason, MeyerらによってD_3群に属する高い対称性の錯体について詳細に行われた。スピン軌道結合をあらわに扱う理論的な取り扱いは非常に複雑であるために、それらの理論を一般的な錯体に対して応用することは難しく、その後金属錯体の発光に関する理論的な研究はほとんど進歩していない。先の基盤研究（課題：遷移金属錯体の励起状態の光物性予測システムの開発）では、このような状況を考慮して、遷移金属錯体の光物性を非経験的な量子化学計算で予測するプログラム（TDDFT-SOC）の開発を行った。実際 40 個以上のイリジウム錯体の発光能について、経験的パラメータを一切使わずに計算したところ、実験値と計算値との間に良い相関関係が見いだされ、このプログラムを使うことによって遷移金属錯体の光物性をかなり良く予測することができた。このプログラムは現在においても遷移金属の光物性の予測を可能にしている数少ないものであるが、かなりの計算機資源が必要であり、実際の開発環境にこの理論予測プログラムを導入するのはまだ難しい。実際に錯体化学者が分子設計を行う際に最初に必要なものは、普遍的な問題解決を行う第一原理の理論予測ではなく、発光についての簡素化したモデルや分光化学系列のような手軽に活用できるようなパラメータである。そこで、本課題研究では、開発した理論予測プログラムを用いた計算機シミュレーションに基づいて、強発光性の金属錯体を得るための配位構造や配位子についての分子設計指針を構築することを目指した。

一方、無放射速度を理論的に予測することは現時点では難しい。リン光状態から基底状態への無放射には、2つの経路がある。一つは、通常の無輻射失活過程である(k_P)。もう一つは、エネルギー的に高い位置にある、大きく歪んだ^{3}dd励起状態を経由して失活する熱的失活経路(k_{IC} →k_{dd})である。後者の失活過程は、d^{6}やd^{8}型錯体で、特に短波長発光性能を目指す場合に、しばしば直面する短寿命化現象の原因であり、青色発光のリン光性有機EL素子の開発を阻む大きな課題となっている。

d^{6}型錯体の熱失活過程については、1980 年頃から、T.J.Meyerのグループを中心に、失活速度のアレニウスパラメータや光反応生成物の解析を通して、機構解明が行われていた。しかし、反応中間体である^{3}ddの分光学的検出が困難であるために、現在においても詳細な反応機構は解明されていない。最近、申請者は励起状態での動的な構造変化に対応するポテンシャルエネルギー曲面(PES)をクラスタ計算機によって網羅的に計算して、発光状態の失活経路を探査する試みを行った。そして、青色リン光性イリジウム錯体や代表的なルテニウム錯体について、熱失活過程には、2種類の構造変形モードが関与することを見出し、更に熱失活過程の活性化エネルギーを大凡定量的に再現した。

2. 研究の目的

これまでの申請者の研究の結果、クラスタ計算機を用いた失活経路の探査という手法が、長年にわたって未解決であった正八面体型遷移金属錯体の熱失活経路の解明に極めて有力であることが分かったので、本研究で更にこの手法を発展させて、熱失活機構の解明を行う。

イリジウム(III)、ルテニウム(II)、白金(II)などのリン光性金属錯体の励起状態について、熱失活経路の活性化エネルギーと活性化体積を決定する。これまでの熱失活に関する研究では活性化エネルギーに基づいて反応経路が検討されてきたが、活性化エネルギーだけでは、律速段階がどこにあるかを決定できない。しかし、活性化体積を測定できれば、遷移状態の構造の情報が得られるので、反応経路を確定することができる。これまで熱失活の活性化体積は全く測定されていないが、計算化学による経路探査と組み合わせれば、活性化体積は失活機構解明の決め手となる物理量である。

これらの錯体について PES を DFT で計算し、反応経路の計算化学的探査を行う。遷移金属錯体の励起状態のエネルギー計算は、DFT 汎関数や基底関数に大きく依存するので、低温の発光スペクトルから得られた 0-0 遷移エネルギーを指標として、計算モデルの評価を行う。そして、観測された活性化エネルギーと活性化体積

と矛盾しない反応経路を決定する。

3．研究の方法

発光寿命装置： 微弱で短寿命のリン光寿命を精確に測定するために、研究室で開発した時間相関単一光子計数システムの光検出器を、高速応答の MCP 付光電子増倍管に入れ替えた。これにより決定できる発光寿命が 40 ピコ秒までとなり、大幅に性能が向上した。次に、高圧下でリン光寿命測定するための高圧分光セルをシン・コーポレーションの協力の下開発を行った。特に微弱発光測定に適するように、サファイア光学窓を3面とし、観測方向には大きな窓としたことが技術的に難しかった点であった。このセルを用いることにより、−20～200℃の広い温度範囲において、0.1～400MPa の圧力範囲の発光寿命や発光スペクトルを高い精度で観測することが可能となった。開発したセルの性能を検討するために、ルテニウム(II)トリスビピリジン錯体のリン光状態について、dd 状態を経由した熱的失活の活性化体積を 150℃において決定したところ、文献値と同一の値が得られた。

熱失活の活性化エネルギーは、液体窒素用クライオスタット(Oxford)を用いて測定した発光寿命の温度変化から求め、活性化体積は、試料溶液の発光減衰速度の圧力依存性より決定した。

熱失活過程の反応機構については、これまで主に活性化エネルギー(ΔE)に基づいて議論されてきた。しかし、リン光状態の失活過程に関与する dd 状態の分光学的観測が難いために、熱失活過程においてどのような構造変化が起きるのかということについては充分理解されていなかった。そこで本研究では、非制限ハイブリッド DFT レベルの理論計算で励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を計算し、それに基づき反応経路を探査することを試みた。本研究では、dd経由の熱失活によって失活する Ru(II)、Ir(III)、Pt(II)錯体について、DFT 計算と実測の活性化エネルギー($\varDelta E$)や活性化体積($\varDelta V$)に基づいて、熱失活経路の詳細なメカニズムを議論した。DFT 計算は、Gaussian03 または 09 パッケージを用いて行った。

4．研究成果

開発した発光寿命測定システムと高圧分光セルを用いて、さまざまなルテニウム(II)ポリピリジン錯体について、リン光状態がdd状態を経由して熱的失活する過程の活性化体積を決定した。その結果、ビピリジンなどの二座配位子のトリス錯体は、ターピリジンなどの三座配位子のビス錯体に比べて、大きな活性化体積をもつことが明らかになった。この活性化体積は、熱的失活過程に関わるdd状態の分子構造についての情報を含んでいることから、前者の錯体では、大きな距離の変化を伴うような四配位型構造のdd状態を経由し、後者では、コンパクトな三角両錐型構造のdd状態を経由して失活することを強く示唆している。これらの考察は、量子化学計算によるリン光状態の熱的失活過程の経路計算結果と一致している。

大きな活性化体積を伴うルテニウム(II)トリスビピリジン錯体の熱失活は、ゼオライトのようなかご分子の中に錯体を閉じこめることで、熱失活を抑制できることが知られているが、活性化体積の小さなターピリジン三座配位子の錯体に対しては有効ではない。量子化学計算による反応経路探査の結果、ビスターピリジン錯体の場合には、配位子のロッキングを防ぐような置換基を入れることによって、三角両錐型構造のdd状態の生成を抑えることができると予想した。そこで、フィルムマトリックス中で、置換ビスターピリジン錯体の発光寿命を測定したところ、500倍程度の長寿命化が起きることを見出した。

また、Ru(II)錯体で確立された手法を用いることにより、d^8型のリン光性遷移金属錯体である $[Pt(ppy)Cl_2]^-$錯体と[Pt(dFppy)(acac)]錯体のリン光状態について検討した結果、リン光状態が4配位シーソー型dd状態を経由して失活することを明らかにした。

強リン光性の白金(I)ジアセチル錯体について、極低温分光により三重項状態のゼロ磁場分裂を決定し、リン光状態の精密な電子状態を明らかにした。さらに、この錯体をクロモフォアとした光誘起電子移動系を合成し、それを光増感色素とした太陽電池を製作して、光電変換性能を評価した。

fac-$Ir(ppz)_3$(ppz=2-phenylpyrazole)は 77Kでは長寿命の青色発光を示すが、室温では短寿命となり全く発光しない。DFT計算の結果、この錯体は一つのピラゾール基が切れた五配位TBP構造のdd状態がMLCTとほぼ等エネルギー的に存在しており、MLCT→ddが律速段階であることが示唆された。この段階の熱障壁は 2100 cm^{-1}であり、観測された活性化エネルギー(2300 cm^{-1})とよく一致した。

その他、リン光状態の無輻射緩和過程について、分光法と量子化学計算に基づいて、どのような構造変化が起きるかを明らかにした。

光励起されたアキラルなユーロピウム(III)錯体がキラルなアミノ酸と相互作用することによって、錯体の構造が変化し、対称性が低下することにより、Eu(III)イオン周りがキラルな環境となり、強い異方性の円偏光を示すことを明らかにした。

また、ジシアノ金(I)錯体を光励起した際に生じる金属中心の励起状態の失活過程について、超高速過渡吸収分光測定と非制限ハイブリッドDFTレベルの量子化学計算により検討した。計算した励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)とT1-Tn過渡吸収スペクトルシミュレーションに基づき、励起状態の構造緩和について詳細なメカニズムを初めて明らかにした。

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３件）

1. Chiral Sensing Using an Achiral Europium(III) Complex by Induced Circularly Polarized Luminescence
M. Iwamura, Y. Kimura, R. Miyamoto, and K. Nozaki
Inorganic Chemistry, (2012), 51, 4094 4098. 10.1021/ic202355s

2. Photoinduced electron transfer of platinum bipyridine diacetylides linked by triphenylamine- and aphthaleneimide-derivatives and its application to photoelectric conversion systems
S. Suzuki, Y. Matsumoto, M. Tsubamoto, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Kimoto, M. Iwamura, K. Nozaki, N. Senju, C. Uragami, H. Hashimoto, Y. Muramatsu, A. Konno, K. Okada,
Physical Chemistry Chemical Physics (2013) 2013, 15, 8088-8094. 10.1039/c3cp50182e

3. Real-Time Observation of Tight Au-Au Bond Formation and Relevant Coherent Motion upon Photoexcitation of [$Au(CN)_2^-$] Oligomers
Iwamura, M.; Nozaki, K.; Takeuchi, S.; Tahara, T.
Journal of the American Chemical Society (2013), 135(2), 538-541. 10.1021/ja310004z

〔学会発表〕（計 16 件）

1. フェニルピラゾールイリジウム錯体の熱失活過程の速度論的考察 ,
下鳥広太, 土屋和芳, 唐津 孝, 岩村宗高 野崎浩一 , 第２２回配位化合物の光化学討論会.

2. フェニルピラゾールイリジウム錯体の熱失活過程における構造変化 ,
下鳥広太, 土屋和芳, 唐津孝, 岩村宗高, 野崎浩一 , 2010 年光化学討論会.

3. Studies on Thermal Deactivation of Phosphorescence State in Phenylpyrazole Iridium(III) Complex ,
Shimotori, K., Tsutiya, K., Katatsu, T., Iwamura, M., and Nozaki, K. ,
Symposium on the Photofunctional Chemistry Complex Systems.

4. ビピリジンジアセチリド白金(II)錯体における電荷移動発光の剛性溶媒効果,
蘇洵, 鈴木修一, 岡田恵次, 岩村宗高, 野崎浩一,
第 23 回配位化合物の光化学討論会.

5. 強発光性白金(II)-銀(I)六核錯体におけるリン光状態と発光メカニズム,
河上寛明, 野崎浩一, 岩村宗高, 馬越啓介, 錯体化学会第 61 回討論会.

6. Ru(II)ポリピリジン錯体におけるリン光状態の熱失活過程の圧力依存性,
前馬純一, 岩村宗高, 野崎浩一,
日本化学会第 92 春季年会.

7. ビピリジンジアセチリド白金(II)錯体における電荷移動発光の剛性溶媒効果の発現メカニズム,
蘇洵, 鈴木修一, 岡田惠次, 岩村宗高, 野崎浩一, 日本化学会第 92 春季年会.

8. Ru(II)ポリピリジル錯体におけるリン光状態の熱失活過程の解明,
前馬純一, 岩村宗高, 野崎浩一,
第 24 回 配位化合物の光化学討論会.

9. ジシアノ金(I)錯体会合体の光誘起構造変化ダイナミクス,
岩村宗高, 野崎浩一, 竹内佐年, 田原太平, 第 24 回配位化合物の光化学討論会.

10. 高圧有機マトリックス中におけるリン光状態の熱失活過程の抑制,
野崎浩一, 前馬純一, 岩村宗高,
第 24 回配位化合物の光化学討論会.

11. ビピリジンジアセチリド白金(II)錯体におけるゼロ磁場分裂の解析,
成瀬大輔, 鈴木修一, 岡田恵次, 岩村宗高, 野崎浩一, 錯体化学会第62回討論会.

12. Ru(II)ポリピリジル錯体におけるリン光状態の熱失活過程の構造変化,
前馬純一, 岩村宗高, 野崎浩一,
錯体化学会第 62 回討論会.

13. ビピリジンジアセチリド白金(II)錯体の極低温におけるリン光物性,
成瀬大輔, 鈴木修一, 岡田恵次, 岩村宗高, 野崎浩一, 日本化学会第93春季年会.

14. 遷移金属錯体におけるリン光状態の無輻射過程の理論計算,
野崎浩一, 日本化学会第93春季年会　特別企画.

15. ジシアノ金(I)錯体会合体の光誘起構造変化ダイナミクス,
岩村宗高, 野崎浩一, 竹内佐年, 田原太平, 第 24 回配位化合物の光化学討論会.

16. 高圧有機マトリックス中におけるリン光状態の熱失活過程の抑制,
野崎浩一, 前馬純一, 岩村宗高,
第 24 回配位化合物の光化学討論会.

〔図書〕（計０件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計０件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計０件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者
野崎浩一（NOZAKI KOICHI）
富山大学大学院理工学研究部・教授
研究者番号：20212128

(2)研究分担者
岩村宗高（IWAMURA MUNETAKA）
富山大学大学院理工学研究部・講師
研究者番号：60372942