

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550072

研究課題名(和文)複合化による銅および銀一価強発光性錯体の高機能化

研究課題名(英文)Development of strongly luminescent copper(I) and silver(I) complexes by hybridization

研究代表者

柘植 清志 (Tsuge, Kiyoshi)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：60280583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：発光性遷移金属錯体は、配位子により発光性・分子サイズ・溶解度などを調整できる点、また、りん光を示す化合物が多い点から、光増感材ユニットのみならず、発光ダイオードの材料としても期待がもたれている。本研究では、これまで未開拓であったベンゼンチオール系配位子を持つ発光性の銅錯体の合成を系統的に行い、八口ゲノ配位子同様導入するピリジン系配位子により発光性制御が可能であることを示した。また、八口ゲノ銅錯体に関して、混合型配位子高分子を合成し、配位子の組合せによってはエネルギー集約挙動がみられることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Luminescent transition metal complexes have been explored not only as the photosensitizers but also as the luminescent materials for light emitting diodes because of their phosphorescence and because the feasible control over the luminescent properties, molecular size, and solubility by applied ligands. In this research, a series of novel luminescent copper complexes having thiophenol derivatives was prepared. The photophysical measurements clarified that their luminescent properties are strongly affected by the coexisting pyridyl ligands. The research upon the luminescent copper halogeno coordination polymers reveals that the mixed-ligand coordination polymers work as antenna system with the specific combination of bridging ligands.

研究分野：錯体化学

キーワード：発光性 銅 銀 チオラト錯体 複合化 エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

発光性遷移金属錯体は、配位子により発光性・分子サイズ・溶解度などを調整できる点、また、りん光を示す化合物が多い点から、光増感材ユニットのみならず、発光ダイオードの材料としても期待がもたれている。強発光性金属錯体として Re^I , Ru^{II} , Ir^{III} , Pt^{II} , Au^I など高価な金属イオンの錯体に加え、 Cu^I や Ag^I を中心金属イオンとする錯体も知られている。研究開始当初には、 Cu^I や Ag^I 錯体がピリジン系配位子、ホスフィン系配位子、ハロゲノ配位子、擬ハロゲノ配位子、アセチリド配位子種々の配位子との組み合わせで発光性の錯体を与えることが明らかになってきた。申請者は、このような Cu^I や Ag^I 錯体の中でも、 $[\text{M}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_n]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}; n = 1, 2$) (図1) について研究を進めており、LとしてN-ヘテロ芳香族配位子を用いると、銅錯体、銀錯体とも室温・固体状態で発光量子収率が0.5を越す強発光性の化合物も得られることを明らかにしていた。また、Lとしてbpy(4,4'-ビピリジン)を用いた銅および銀錯体が同形結晶を生成することを利用して、銅銀混合金属錯体を合成し、化合物中で銀発光サイトから銅発光サイトへ高効率のエネルギー集約が進行することを明らかにしていた。

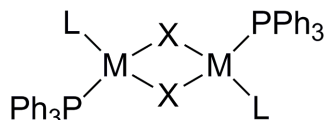


図1. $[\text{M}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_n]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)。Lが単座配位子の場合は分子性複核錯体 ($n = 2$) の。Lが架橋配位子の場合は、配位高分子 ($n = 1$)。

2. 研究の目的

銅および銀発光性錯体の化学を更に深化させる為、本研究では、(1)チオラト配位子を持つ発光性銅錯体及び銀錯体を系統的に合成し、チオラト配位子及びチオラト以外の配位子が発光に及ぼす影響を明らかにし、銅(I)チオラト錯体の発光性制御の方法を明らかにすること、および(2)混合金属錯体で見られたエネルギー集約挙動を踏まえ、同形および異形混晶形成を利用した配位子混合型錯体の合成を行い、その発光挙動を明らかにすること、を目的とした。

3. 研究の方法

(1)チオラト配位子を持つ発光性銅(I)錯体の合成と発光性の解明

図1に示した発光性ハロゲノ錯体は、 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_4]$ にN-ヘテロ芳香族配位子Lを反応させることにより得られることが明らかとなっている。この出発化合物に対応するベンゼンチオールを持つチオラト錯体

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ は既知である。この化合物および類似の芳香族チオラト銅(I)錯体を出発化合物とし、ピリジン系配位子と反応させることにより系統的に発光性チオラト銅錯体の合成を試みた。得られた化合物について単結晶X線構造解析を行って構造を決定し、発光挙動を検討した。

(2)混合型錯体の合成

銅銀混合金属錯体で見られるたように親構造が同形結晶を生成する場合には同形混晶として二種類の成分を持つ錯体を合成することが出来る。構造が類似した架橋配位子Lを持つ錯体 $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$ が同形結晶を生成することを利用して、混合架橋配位子型錯体 $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_{(1-x)}(\text{L}')_x]$ の合成を行い、配位子の混合比率と発光挙動の変化を調べることにより、発光サイト間でのエネルギー移動について検討を行った。また、配位子サイズの異なる異形結晶間の混晶形成についても検討を行った。

4. 研究成果

(1)チオラト配位子を持つ発光性銅(I)錯体の合成と発光性の解明

まず、チオラト配位子とホスフィン配位子を持つ錯体の合成を行った。その結果、ベンゼンチオール、p-トルエンチオール、4-フルオロベンゼンチオール、4-クロロベンゼンチオール、4-プロモベンゼンチオール、4-ニトロベンゼンチオールを配位子とする発光性の複核および三核錯体(図2)をホスフィン誘導体を補助配位子として合成することができた。これらの錯体は可視領域に発光帯を示すが、その発光は第一次的には芳香族チオラト配位子の性質により制御され、青から赤までの発光が観測される。一方で、ホスフィン配位子の種類、核数はそれより小さい影響を与えることがわかった。

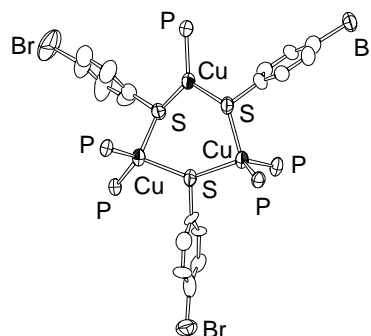


図2. $[\text{Cu}_3(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Br})_3(\text{PPh}_3)_4]$ の構造。PPh₃のPh基は省略。

次に、これらの二核及び三核チオラトホスフィン銅(I)錯体を出発化合物とピリジン系配位子の反応を行った。その結果、4-フルオロベンゼンチオール、4-クロロベンゼンチオール、4-プロモベンゼンチオールを配位子とした際に、 $\{\text{Cu}_2(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2\}$ 骨格をビスピリジルエチレンが架橋した配位高分子

が合成できることを明らかにした。(図3)

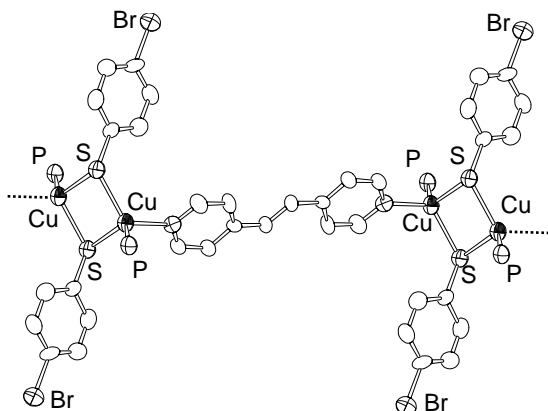


図3．配位高分子 $[Cu_2(\mu-SC_6H_4X)_2(PPh_3)_2(\mu-bpe)]$ の構造。PPh₃のPh基は省略。

この化合物は、対応するハロゲノ錯体同様、室温固体状態で750 nm付近を発光極大とする発光を示す。また、プロモベンゼンチオールを用いると、二つの4,4'-ピペリジンが配位した錯体 $[Cu_2(S-C_6H_4X)_2(PPh_3)(bpy)_2]$ が生成することも明らかにした。これらの化合物の発光がピリジン系配位子への電荷移動遷移由来の発光であり、対応するハロゲノ錯体同様にピリジン系配位子の選択により発光色を制御できる可能性が示された。これらは、ホスフィン、チオール、およびピリジン系配位子を持つ銅錯体の最初の例である。

(2) 混合型錯体の合成

同形混晶化を利用した混合配位子型銅(I)錯体 $[Cu_2I_2(PPh_3)_2(L)_{(1-x)}(L')_x]$ の合成

(L、L')として、(ピラジン、アミノピラジン)、(ピラジン、ピペラジン)、(ビスピリジルエタン、ビスピリジルエチレン)、(ピペリジン、ピペリジン)の組合せで複合型の錯体 $[Cu_2I_2(PPh_3)_2(L)_{(1-x)}(L')_x]$ の合成を行った。すべての組合せに関して、単結晶構造解析により錯体の構造を決定し、一次元鎖上にLおよびL'が混合して配列された錯体が合成できることを確認した。複合型錯体を様々な反応比率で合成し、それぞれの比率で錯体の発光スペクトルの測定を行った。その結果、発光スペクトルは二つの発光サイトからの重ね合わせで説明でき、発光量子収率は親化合物の中間的な値をとることが明らかとなった。このことから、混合配位子型の錯体でも、発光励起状態は各サイトの配位子の種類により限定され、これらが連結された系として複合型錯体が捉えられることが示された。一方、配位子の混合比率と発光スペクトルの変化を検討すると、ピラジン、アミノピラジン錯体では、混合比率の変化に伴い発光スペクトルが緩やかにピラジン単一錯体からアミノピラジン単一錯体のスペクトルに変化するが、ビスピリジルエタン、ビスピリジルエチレン混合錯体では、ビスピリジルエチレンが少量存在するだけで、ほぼビスピリジルエチ

レン単一錯体と同一のスペクトルが観測された。ピペリジン、ピペリジン混合錯体でも同様の現象がみられ、ピペリジンが少量存在するだけで、ほぼピペリジン単一錯体と同一の発光スペクトルが観測された。(図4)

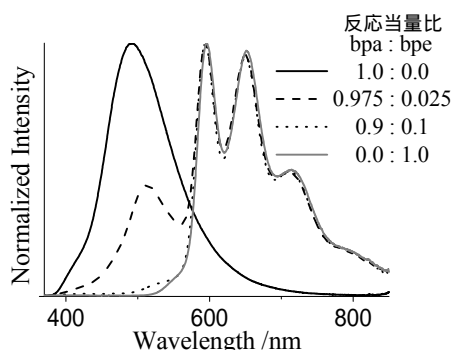


図4．bpa-bpe混合配位高分子の発光スペクトル

発光寿命測定もあわせ、ビスピリジルエタン、ビスピリジルエチレン混合錯体、ピペリジン、ピペリジン混合錯体では、混合金属錯体の時同様、それぞれビスピリジルエチレン発光サイト、ピペリジン発光サイトへのエネルギー集約が進行していることが明らかとなった。また、ピラジン、アミノピラジン錯体でも発光寿命の測定を行い、ピラジン発光サイトとアミノピラジン発光サイト間で速やかな(双方向の)エネルギー移動が進行するが、エネルギー集約的な挙動は見られないことがわかった。

(3) 異形混晶化を利用した架橋配位子混合型錯体の合成

Lとしてビスピリジルエタン、L'としてピラジン、ピペラジンを用いて、配位子サイズの異なる混合配位子型銅(I)錯体 $[Cu_2I_2(PPh_3)_2(L)_{(1-x)}(L')_x]$ の合成を試みた。単一錯体と発光挙動の異なる化合物が生成することが明らかになった。単結晶構造解析により、ごく少量のピラジン、ピペラジンが構造中に取り込まれ発光物性が変化している可能性が示された。この場合も発光スペクトルの変化及び発光寿命からエネルギー集約挙動が進行していると考えられる。

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4件)

柘植 清志、ハロゲノ架橋銅(I)複核錯体の発光性、光化学、査読有、**2012**, 43, 83-86.

Tsuge Kiyoshi, Luminescent Complexes Containing Halogeno-bridged Dicopper(I) Unit $\{Cu_2(\mu-X)_2\}$ (X = Cl, Br, and I), Chemistry Letters, 査読有, **2013**, 42, 204-208.

柘植 清志、固相・結晶状態における銅錯

体の発光、色材協会誌、査読有、**2014**, 87, 448-453.

Kiyoshi Tsuge, Yuko Chishina, Hanako Hashiguchi, Yoichi Sasaki, Masako Kato, Shoji Ishizaka, Noboru Kitamura, Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric cores, Coordination Chemistry Reviews, 査読有, in print.

〔学会発表〕(計7件)

石山高徳、柘植清志、ホスフィン系配位子を持つ二核および三核芳香族チオラト銅(I)錯体の合成と発光性、第24回配位化合物の光化学討論会、2012年8月6日~2012年8月8日、東京大学生産技術研究所コンベンションホール、東京。

Kitamura, Yosuke, Goto Shunya, Tsuge Kiyoshi, Relation between structures and lowest emissive excited states of halogeno silver(I) coordination polymers bridged by 4,4'-bpy, 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, 2013年7月7日~2013年7月11日, Traverse City, Michigan USA.

小川直純、前田佳苗、北村洋将、大津英揮、柘植清志、トリトリルホスフィンを配位子とする二核及び四核ハロゲノ架橋銀(I)錯体の合成と発光性、第25回配位化合物の光化学討論会、2013年8月5日~2013年8月7日、唐津ロイヤルホテル、唐津、佐賀。

鈴木竜也、石山高徳、大津英揮、柘植清志、野崎浩一、ビピリジンおよびビスピリジリエチレンを配位子とする芳香族チオラト銅(I)錯体の合成と発光性、第26回配位化合物の光化学討論会、2014年8月6日~2014年8月8日、首都大学東京 南大沢キャンパス、東京。

杉本賢志、山下翔馬、小川直純、大津英揮、柘植清志、野崎浩一、混晶形成を利用した架橋配位子混合型ハロゲノ銅(I)配位高分子の合成と発光性、第26回配位化合物の光化学討論会、2014年8月6日~2014年8月8日、首都大学東京 南大沢キャンパス、東京。

Satoshi Sugimoto, Shoma Yamashita, Naozumi Ogawa, Hideki Ohtsu, Koichi Nozaki, Kiyoshi Tsuge, Synthesis and Luminescent Properties of Mixed-Ligand Halogenocopper(I) Coordination Polymers, Vietnam Malaysian International Chemical Congress, 2014年11月7日~2014年11月9日, Hanoi, Vietnam.

杉本賢志、山下翔馬、小川直純、大津英揮、柘植清志、野崎浩一、ヨード架橋複核銅

(I)ユニットとビス(ピリジル)型架橋配位子からなる配位子混合型配位高分子の合成と発光性、日本化学会第95春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、船橋、千葉。

6. 研究組織

(1)研究代表者

柘植 清志 (TSUGE, Kiyoshi)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号: 60280583

(3)連携研究者

野崎 浩一 (NOZAKI, Koichi)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号: 20212128