

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410064

研究課題名(和文) 加圧有機ガラス中での遷移金属錯体のリン光増強効果を利用した光機能性材料の開発

研究課題名(英文) Development of photofunctional complexes using enhancement of phosphorescence of transition-metal complexes in pressured organic glasses

研究代表者

野崎 浩一 (NOZAKI, Koichi)

富山大学・理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：20212128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：Pt(II)錯体は有機ガラス中でリン光状態の熱失活が著しく抑制され、高量子収率のリン光を示す。この抑制機構を解明するため、Pt(II)錯体のリン光状態の熱失活過程について、量子化学計算に基づき反応中間体の構造と反応経路を検討した。得られた計算結果と、実測の活性化エネルギーや活性化体積の値を比較することにより、Pt(II)錯体では、熱失活過程で特異な構造変化を起こしており、これが大きな剛性効果の原因であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We found that thermal deactivation of phosphorescent states in platinum (II) complexes was remarkably suppressed in rigid organic glasses and most of the complexes exhibited highly efficient phosphorescence in polymers. To elucidate the strong rigid media effects, thermal deactivation pathways of phosphorescent state in various platinum (II) complexes have been studied by measuring the activation energy and activation volume of the deactivation processes and by comparing them with those predicted by DFT calculations. It was revealed that the thermal deactivation involves transition states with peculiar structures, which is responsible for the remarkable rigid media effects of phosphorescent states in platinum (II) complexes.

研究分野：光物理化学

キーワード：リン光 白金錯体 dd励起状態 活性化体積 圧力効果 熱失活 有機ガラス 剛性効果

1. 研究開始当初の背景

発光性の遷移金属錯体は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の発光ドーパントや発光センサーの材料として近年注目されている。また、励起寿命の長い遷移金属錯体は、光エネルギー変換や光触媒反応にも広く利用されている。このような用途に遷移金属錯体を用いる際、リン光状態の短寿命化、あるいは発光量子収率の低下の原因となっている熱失活過程をどのように制御するかが重要な課題となっている。

リン光状態の熱失活過程については、1980年代から Ru(II)や Rh(III)のポリピリジン錯体について、主に活性化エネルギーに基づいて検討され、 dd 状態を経由して失活が起きると考えられている。しかしながら、熱失活過程に関与する中間体を分光学的に直接観測することは難しいため、熱失活の詳細な失活機構はほとんど解明されていなかった。最近、リン光状態の熱失活過程の詳細を解析する有効な方法として DFT 計算など量子化学計算による反応経路探査が注目されつつある。量子化学計算による反応解析を確立するためには、計算結果の妥当性を実験データに基づいて評価する検証が不可欠である。

本研究では、熱失活過程の解明がほとんど行われていない発光性の d^8 型遷移金属錯体である Pt(II)錯体に注目した。Pt(II)錯体は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の発光ドーパントや発光センサーの材料として近年注目されている。Pt(II)錯体のリン光状態についても、低温下や剛性溶媒中において強い発光を示すものが、室温溶液中において極端に発光を示さなくなることがあり、Ru(II)錯体や Ir(III)錯体と同様に、熱失活が起きて短寿命化することが知られている。Pt(II)錯体のリン光状態の熱失活については、これまでに2つの機構が提案されている。一つは、リン光状態とエネルギー的に近接した位置にある、大きく構造が歪んだ 3dd 励起状態を経

由して失活する単分子的な失活機構であり、もう一つは溶媒との会合状態(exciplex)を経由し2分子的な失活機構である。

溶媒分子とのexciplexを経由したPt(II)錯体の失活機構は McMillin らにより提案されており、ターピリジン系の配位子を有するいくつかのPt(II)錯体は、塩基性溶媒中において発光寿命が著しく短くなる。

熱失活に関与するこれらの中間体は分光学的に観測することが難しく、特に構造変化についての知見は少ない。強リン光性のPt(II)錯体の分子設計のためには、 3dd 励起状態およびexciplexの性質を詳細に検証する必要があると考えられる。

我々は、様々な構造のPt(II)錯体をPMMAなどの有機ガラス中に分散させ圧力を掛けると、リン光寿命が著しく長くなり、熱失活がほぼ抑制できることを見いだしている。Ru(II)錯体やIr(III)錯体の場合に比較しても、Pt(II)錯体のリン光寿命についての剛性効果は非常に大きく、有機ガラスへの分散は熱失活抑制の有効な方法である。この原因を理解するためには、Pt(II)錯体における熱失活過程の構造変化を明らかにする必要がある。

白金(II)錯体リン光状態の熱失活に関与する 3dd 励起状態経由の反応経路探査については、Lamらによって三座配位子を有するフェニルアセチリド錯体の経路が初めて報告され、またシクロメタレート配位子を有する錯体についても報告されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、遷移金属錯体のリン光状態の熱失活に対する剛性効果を理解するため、遷移金属錯体、特にPt(II)錯体における熱失活過程の構造変化を明らかにすることである。さらに、実測した熱失活過程の活性化エネルギーや活性化体積と矛盾しない反応経路を量子化学計算で探査することで、熱失活過程を計算化学の手法を用いて解明する

方法を確立することを目的としている。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に基づいて議論されてきたが、活性化エネルギーには構造変化の情報が含まれていない。そこで、本研究では遷移状態の構造に関する情報をもつ活性化体積に注目し、解析対象である錯体について計算で予測された反応経路の中から、観測された活性化パラメータを再現できる反応経路を決定する方法の確立を目指した。

3. 研究の方法

検討した白金(II)錯体は、 $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ 、 $[\text{Pt}(\text{dfppy})(\text{acac})]$ 、 $[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ 、 $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}]$ (ppy= 2-phenylpyridinate、dfppy= (2-(4,6-difluorophenyl)pyridinate、acac= acetylacetonate)、dpb=1,3-di(2-pyridyl)benzene) である。前者3つの錯体は、室温溶液中において無発光性であり、 $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}]$ は比較のための強発光性錯体である。熱失活の活性化エネルギーは、時間相関単一光子計測システム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、高压分光セルを用いて測定した発光減衰速度の圧力依存性より決定した。DFT 計算は、Gaussian 09 パッケージを用いて行った。

4. 研究成果

二座配位子を有する $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ と $[\text{Pt}(\text{dfppy})(\text{acac})]$ は、実測の活性化パラメータが溶媒にほとんど依存せず、また熱失活の際に分子体積の増加を伴う(活性化体積が正の)過程を経ることが明らかとなった。DFT 計算による、 $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ の反応経路探査から、 ^3dd 励起状態では ppy 配位子に対して Pt - Cl 結合が垂直になった四配位シーソー型構造をとり、リン光状態(^3P)から ^3dd 励起状態に遷移する際に、Pt - Cl 結合が伸びながら面外に回転して、エネルギー的に近接する基底状態へ速やかに失活することが明らかとなった。

$[\text{Pt}(\text{dfppy})(\text{acac})]$ においても同様な結果が得られた。DFT 計算により得られた活性化体積は、 $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ と $[\text{Pt}(\text{dfppy})(\text{acac})]$ は小さな正の値を再現することができ、計算結果の妥当性が示された。また、活性化エネルギーの計算値も実測値と矛盾しない値が得られた。

三座配位子を有する $[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ の発光寿命は溶媒によって大きく異なり(ジクロロメタン中 355 ns、アセトニトリル中 1.5 ns)、また、活性化体積は負であった(アセトニトリル中 $-1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)。このことは、失活過程に溶媒分子が関与していることを強く示唆している。 $[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ についても DFT 計算により歪んだ ^3dd 励起状態の構造が得られたが、リン光状態よりもエネルギーがかなり高く、また体積変化も正の値を取り、実測された速度パラメータを再現しなかった。リン光状態に溶媒(アセトニトリル)を付加した構造のエネルギーを比較すると、 $[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ では exciplex のエネルギーがリン光状態よりも低い位置に存在し(図 1、 $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ と $[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ を示した)、 $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}]$ は ^3dd 励起状態および exciplex のエネルギーがリン光状態よりも高く、室温アセトニトリル中において強リン光を示すという実験結果と矛盾しなかった。

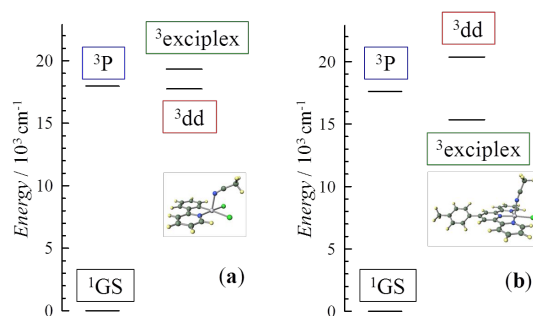


図 1. $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ (a) と $[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ (b) のリン光状態、 ^3dd 励起状態、アセトニトリルとの exciplex のエネルギー準位図。図中の構造は exciplex を示す。

$[\text{Pt}(\text{tppy})\text{Cl}]^+$ とアセトニトリルとの exciplex 形成の経路探査を行ったところ、実測の活性

化エネルギーおよび負の活性化体積を再現した。また、溶媒と白金原子間の距離が近づくことで基底状態とのエネルギー差が小さくなり失活することが明らかとなった。

本研究において、実測した熱的失活過程の活性化体積を、量子化学計算により予測するための分子体積モデルについて検討した。様々な分子体積モデルを用いて計算した溶媒密度を比較検討した結果、これまで活性化体積の計算に用いられてきた溶媒排除体積モデルよりも、ファンデルワールス体積モデルの方が誤差が小さいことが判った。これにより、従来のモデルでは計算が難しかった、溶媒付加を伴う熱失活過程の活性化体積について、化学的に矛盾の無い値を得ることが可能になった。この体積モデルに基づいた量子化学計算により、白金錯体のリン光状態の熱失活の機構として、 3dd 経由の失活機構と溶媒付加機構の2つの過程が存在することを、活性化体積の違いから初めて明らかにした。

Pt(II)錯体をポリマーフィルム中に分散させると室温においても長寿命のリン光を示す。一般に、剛性溶媒中における遷移金属錯体の発光寿命の増加は、 3dd 励起状態の歪みの抑制による効果と考えられている。しかし、Pt(II)錯体の熱失活過程の活性化体積は大きな正の値では無く、結合距離の増加を抑えるような単純な剛性効果では長寿命化を説明できない。量子化学計算による反応経路探索の結果から、 $[Pt(ppy)Cl_2]^-$ 、 $[Pt(dfppy)(acac)]$ は配位子の面外への立ち上がり阻害されたため、一方、 $[Pt(tppy)Cl]^+$ の長寿命化は 3dd 励起状態への構造変化の抑制ではなく、溶媒が存在しないために exciplex が生成できないことが、大きな剛性効果を示す原因であることが、明らかになった。

本研究では、Au(I)錯体のリン光状態の失活機構についても解明した。Au(I)ジシアノ錯体イオンの励起会合体は、一般に短寿命であり発光量子収率が1%以下であるが、四級アン

モニウムイオンを対イオンとすると、溶液中や単結晶中で強発光性となることを見いだした。また、Au(I)ジシアノ錯体イオンの励起二量体のリン光寿命の温度変化を計測し、室温ではピコ秒時間領域で速やかに熱的失活する過程が存在することを明らかにした。励起会合体について、発光寿命の温度、圧力、粘性効果や活性化エネルギーを検討し、DFT計算に基づいて、熱失活機構を解明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. Coherent vibration and ultrafast dynamics upon bond formation in excited dimers of Au (I) complex, M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2016) 18, 5103-5107, DOI: 10.1039/C5CP06651D.

2. Effect of Substituents at the 4, 7-Positions on the Structural Change Dynamics of Cu (I) Bis (phenanthroline) Complexes in the MLCT Excited State, M. Iwamura, F. Kobayashi, K. Nozaki, *Chem. Lett.*, (2016), 45, 167-169. DOI: 10.1246/cl.151018.

〔学会発表〕(計17件)

1. Theoretical studies of thermal deactivation processes of phosphorescent states in Pt(II) complexes, Nozaki, K., Maeba, J., Iwamura, M., Pacificchem 2015, 2015年12月15日~20日, Hawaii(US).

2. Photo-induced Structural Change of Auophilic Oligomers in Water Observed by Ultrafast Spectroscopy, Iwamura, M., Wakabayashi R., Maeba J., Nozaki, K., Takeuchi S., Tahara T., Pacificchem 2015, 2015年12月15日~20日, Hawaii.

3. ZERO-FIELD SPLITTING AND PHOSPHORESCENCE MECHANISM OF DICYANOAUATE(I) EXCITED TRIMERS, NOZAKI, K., WAKABAYASHI, R., NARUSE, D., IWAMURA, M., 21st International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2015年7月5日~9日, Krakow Poland.

4. SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF IRIIDIUM COMPLEXES WITH TRIDENTATE 3{5}- SUBSTITUTED PYRAZOLE LIGANDS, Odaka, T., Ozawa, H., Maeba, J., Nozaki, K., Haga, M., 21st International Symposium on Photochemistry and

Photophysics of Coordination Compounds, 2015
年 7 月 5 日 ~ 9 日, Krakow Poland.

5. 長い蛍光寿命を示す金 8 核クラスターの
発光特性、大久保伸之, 前場純一, 七分勇勝,
小西克明, 岩村宗高, 野崎浩二、日本化学会
第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日 ~ 27 日、
同志社大学 (京都府京田辺市)。

6. 強発光を示すジシアノ銀結晶の光物性研
究、大久保伸之, 野崎浩二, 岩村宗高、第 27
回配位化合物の光化学討論会、2015 年 8 月
07 日 ~ 9 日、佐渡インフォメーションセンタ
ー (新潟県佐渡島)。

7. ジホスフィン配位子をもつ発光性銅(I)
三配位フェニルアセチリド錯体の励起状態
における構造変化と発光物性、石川絵美子・
前馬純一・岩村宗高・神原隆介・鈴木修一・
小寄正敏・岡田恵次・野崎浩二、日本化学会
第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日 ~ 29 日、
日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市)。

8. ジシアノ金(I)酸四級アンモニウム塩の
結晶中におけるジシアノ金(I)励起三量体の
強発光メカニズムの解明、野崎浩二・若林
諒・成瀬大輔・岩村宗高、錯体化学会第 64
回討論会、2014 年 9 月 18 日 ~ 20 日、中央大
学 (東京都文京区)。

9. Studies on radiative and non-radiative
processes in transition-metal complexes, K.
Nozaki, 錯体化学会第 64 回討論会 (招待講
演) 2014 年 9 月 18 日 ~ 20 日、中央大学 (東
京都文京区)。

10. 結晶中におけるジシアノ金(I)励起多量体
およびその発光物性の制御、若林諒, 岩村宗
高, 野崎浩二、第 26 回配位化合物の光化学討
論会、2014 年 8 月 6 日 ~ 8 日、首都大学東京
(東京都八王子市)。

11. ジホスフィン配位子をもつ発光性銅(I)
二核フェニルアセチリド錯体の発光メカニ
ズムについて、石川絵美子, 成瀬大輔, 岩村
宗高, 神原隆介, 鈴木修一, 小寄正敏, 岡田
恵次, 野崎浩二、日本化学会第 94 春季年会、
2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日、名古屋大学 (愛知
県名古屋市)。

12. d^8 型遷移金属錯体におけるリン光状態
の熱失活経路の解明、前馬純一, 中川知美,
岩村宗高, 野崎浩二、日本化学会第 94 春季年
会、2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日、名古屋大学 (愛
知県名古屋市)。

13. シクロメタレート型三座配位子を有す
るパラジウム(II)錯体の発光物性、中川知美,
前馬純一, 野崎浩二, 岩村宗高、日本化学会
第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日、

名古屋大学 (愛知県名古屋市)。

14. ジホスフィン配位子をもつ発光性銅(I)
フェニルアセチリド錯体の発光メカニズム、
石川絵美子, 岩村宗高, 神原隆介, 鈴木修一,
小寄正敏, 岡田恵次, 野崎浩二、錯体化学会
第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日 ~ 4 日、琉
球大学、(沖縄県那覇市)。

15. 疎水的環境下におけるジシアノ金(I)錯
体オリゴマーの青色発光増強とそのメカニ
ズム、若林 諒, 岩村宗高, 野崎浩二、錯体
化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日 ~ 4
日、琉球大学、(沖縄県那覇市)。

16. Pt(II)錯体におけるリン光状態の熱失活
過程の解明とその抑制、前馬純一, 杉本秀生,
岩村宗高, 野崎浩二、第 25 回配位化合物の光
化学討論会、2013 年 8 月 5 日 ~ 7 日、唐津ロ
イヤルホテル (佐賀県唐津市)。

17. シクロメタル 6 員環構造をもつりん光
性 Ir 錯体の構造と光物性、山田希恵, 森 寛
敏, 前馬純一, 野崎浩二, 小澤寛晃, 芳賀正
明、第 25 回配位化合物の光化学討論会、2013
年 8 月 5 日 ~ 7 日、唐津ロイヤルホテル (佐
賀県唐津市)。

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) 連携研究者

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