

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620035

研究課題名(和文) ゼロ磁場分裂制御による遷移金属錯体の発光制御

研究課題名(英文) Luminescence Control of Transition Metal Complexes Based on Zero-magnetic-field Splitting

研究代表者

喜多村 昇 (Kitamura, Noboru)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50134838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：一連のモリブデンおよびレニウム6核クラスターの発光スペクトル・発光寿命の温度依存性測定を通して、クラスター錯体の励起三重項状態のゼロ磁場分裂パラメータを見積もった。その結果、励起三重項状態のスピ副準位のゼロ磁場分裂エネルギーが大きいほど強発光かつ長寿命となることを実験的に示した。また、カルボン酸をターミナル配位子として有するモリブデン6核クラスターの発光特性はカルボン酸の酸性度により制御可能であることも明らかにした。このような研究から、ゼロ磁場分裂制御による遷移金属錯体の発光制御の可能性を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Temperature dependences of the emission spectra and lifetimes of a series of octahedral hexanuclear molybdenum clusters were studied and the zero-magnetic-field splitting (zfs) parameters of the clusters in the excited triplet state were evaluated. It was found that the clusters having larger zfs energies in the excited triplet states showed more intense and longer emission. The photophysical properties of a series of hexanuclear molybdenum complexes having terminal carboxylate ligands were also investigated and it was demonstrated that the photophysical properties of the clusters could be controlled by the acidity of the terminal carboxylate ligands. The present study demonstrated that the luminescence properties of transition metal complexes could be controlled by the zfs energies in the excited triplet states.

研究分野：光化学

キーワード：ゼロ磁場分裂 励起三重項状態 金属6核クラスター 発光収率・寿命

### 1. 研究開始当初の背景

発光性の遷移金属錯体は基礎化学から有機 EL 素子等の応用研究にわたって幅広く研究が行われている。しかしながら、錯体の発光性を規定する因子については必ずしも明らかになっておらず、発光性材料の創製に明確な設計指針は得られていない。遷移金属錯体の発光状態は励起三重項状態であり、遷移金属元素のような重原子を含む錯体においては、大きなスピン・軌道カップリングにより励起三重項状態は比較的大きなゼロ磁場分裂を示すと予想される。実際に、トリスピリジンルテニウム(II)錯体の励起三重項状態のスピン副準位は  $62 \text{ cm}^{-1}$  程度のゼロ磁場分裂を示す。多くの発光性遷移金属錯体の励起三重項状態もゼロ磁場分裂を示すと考えられるが、これまで錯体の発光性とゼロ磁場分裂の関係を系統的に議論した研究は殆ど無い。一方、2005年に申請者らは発光性の正八面体型レニウム6核クラスター錯体  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) が大きなゼロ磁場分裂を示す事を報告している (Kitamura et al., *Inorg. Chem.*, 44, 6308 (2005))。そのような中、本研究では、遷移金属錯体の発光性と励起三重項状態のゼロ磁場分裂の関係を明らかにすることにより、発光性を制御する因子を明らかにする事を着想するに至った

### 2. 研究の目的

遷移金属錯体のりん光機能は励起三重項状態におけるスピン副準位のゼロ磁場分裂エネルギーに大きく依存すると考えられる。励起三重項状態のゼロ磁場分裂パラメータを合成化学的に制御することにより、金属錯体のスペクトル形状、発光寿命、発光量子収率等の発光機能を制御することを試みる。これにより、有機 EL や金属錯体型の発光バイオタグ等の自在な設計・創製が可能になると考えられ、基礎化学から応用分野にわたって大きな意義がある。本課題では、一連の正八面体型6核クラスター錯体を例として研究を行った。

### 3. 研究の方法

クラスター錯体試料はポリエチレングリコール系ポリマーマトリックス中に均一分散させ、液体ヘリウムクライオスタットにより  $3 \sim 300 \text{ K}$  にわたって温度制御を行い、発光スペクトルおよび発光寿命を測定した。得られたデータについては既報 (Kitamura et al., *Inorg. Chem.*, 44, 6308 (2005)) の手法により解析を行った。

### 4. 研究成果

$[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  クラスター錯体 ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) が室温アセトニトリル中において比較的強い発光 (収率  $= \Phi^{\text{em}}$ ) と長い発光寿命 ( $\tau^{\text{em}}$ ) を示すことを見出し、報告している:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\Phi^{\text{em}} < 0.01$ ,  $\tau^{\text{em}} = 18 \mu\text{s}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\Phi^{\text{em}} = 0.36$ ,  $\tau^{\text{em}} = 370 \mu\text{s}$ ;  $\text{X} = \text{I}$ ,  $\Phi^{\text{em}} = 0.59$ ,  $\tau^{\text{em}} = 300$

$\mu\text{s}$  (Kitamura et al., *Dalton Trans.*, 40, 6375 (2011)). 中でも  $\text{X} = \text{I}$  錯体は強発光と長発光寿命を併せ持つが、Fig. 1 に示すように、その発光スペクトルは  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  錯体とは大きく異なり、発光状態である励起三重項状態のゼロ磁場分裂挙動が異なる事が予想される。そこで、これらのクラスター錯体の  $3 \sim 300 \text{ K}$  にわたる発光スペクトル・寿命の温度依存性からゼロ磁場分裂パラメータを決定することを試みた。

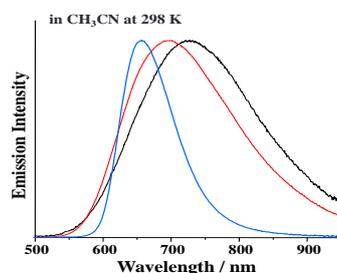


Fig. 1 Emission spectra of  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (black),  $\text{X} = \text{Br}$  (red),  $\text{X} = \text{I}$  (blue) in acetonitrile.

Fig. 2 に  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) および参照錯体である  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  の発光スペクトルの温度依存性 ( $3 \sim 300 \text{ K}$ ) を示す。  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  錯体および  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  錯体では  $3 \text{ K}$  から  $70 \text{ K}$  まで昇温するに従ってスペクトルは低波数シフトし、 $70 \text{ K}$  以上では高波数シフトする。一方、 $\text{X} = \text{I}$  錯体では  $3 \sim 70 \text{ K}$  において殆どスペクトルシフトは示さず、 $70 \text{ K}$  以上において低波数シフトする。このように、 $\text{X} = \text{I}$  錯体の発光スペクトルの温度依存性は他のクラスターと大きく異なることが示唆される。これらのクラスター錯体の発光寿命の温度依存性を Fig. 3 に示す。 $\text{X} = \text{I}$  錯体の発光寿命は比較的単調な温度依存性を示すのに対し、 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  錯体では  $3 \sim 70 \text{ K}$  および  $> 70 \text{ K}$  においてより複雑な温度依存性を示す。

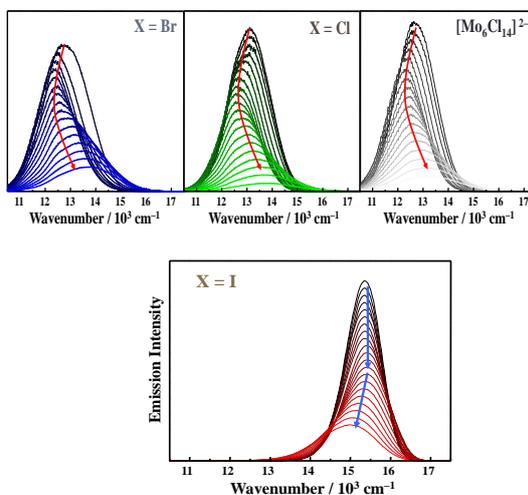


Fig. 2 Temperature dependences of the emission spectra of  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  in polymer matrices.

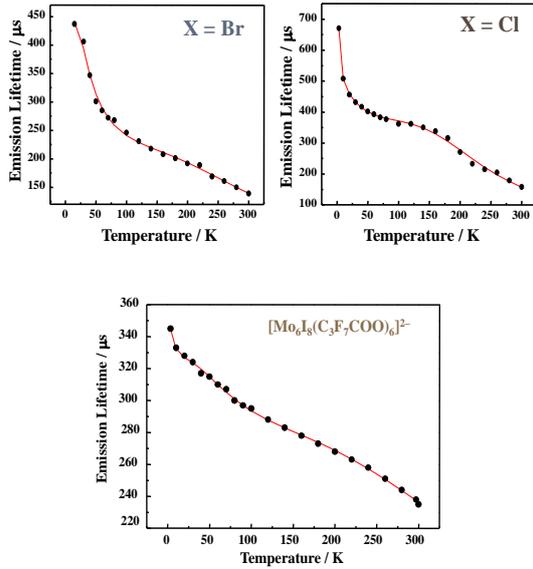


Fig. 3 Temperature dependences of the emission lifetime of  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  in polymer matrices.

Fig.2 および 3 のデータに基づき、既報の手法に従い、励起三重項状態のスピ副準位のゼロ磁場分裂パラメータを解析した。その結果を Fig. 4 に示す。正八面体型の金属 6 核クラスター錯体の励起三重項状態は 1 次および 2 次のスピナー軌道カップリングにより 4 つのスピ副準位にゼロ磁場分裂する。また、低温においてヤーンテラー歪みにより最低エネルギーのスピ副準位がエネルギー分裂する。従って、計 5 つのスピ副準位が励起三重項状態を構成するが、最高エネルギーのスピ副準位は発光に参与しない。その結果、クラスター錯体の発光には 4 つのスピ副準位 ( $\Phi_n, n = 1 \sim 4$ ) が関与する (Fig. 4)。Fig. 4 から明らかなように  $\Phi_1$  と  $\Phi_4$  スピ副準位の間のゼロ磁場分裂エネルギー ( $\Delta E(\Phi_1 - \Phi_4)$ ) は  $\text{X} = \text{Cl}$  ( $637 \text{ cm}^{-1}$ ) <  $\text{X} = \text{Br}$  ( $715 \text{ cm}^{-1}$ ) <  $\text{X} = \text{I}$  ( $785 \text{ cm}^{-1}$ ) の順に大きくなる。この序列は発光量子収率の順 ( $\text{X} = \text{Cl}$  ( $\Phi^{\text{em}} < 0.01$ ) <  $\text{X} = \text{Br}$  ( $\Phi^{\text{em}} = 0.36$ ) <  $\text{X} = \text{I}$  ( $\Phi^{\text{em}} = 0.59$ )) に一致する。また、 $\Delta E(\Phi_1 - \Phi_4)$  が大きくなると発光寿命も長くなる:  $\text{X} = \text{Cl}$  ( $\tau^{\text{em}} = 18 \mu\text{s}$ )、 $\text{X} = \text{Br}$  ( $\tau^{\text{em}} = 370 \mu\text{s}$ )、 $\text{X} = \text{I}$  ( $\tau^{\text{em}} = 300 \mu\text{s}$ )。

これまで決定した種々の正八面体型金属 6 核クラスター錯体のゼロ磁場分裂エネルギーと発光特性を Fig. 5 にまとめた。金属元素が異なると発光特性は大きく異なるが、同一金属元素で比べると、より大きなゼロ磁場分裂を持つ  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\Delta E(\Phi_1 - \Phi_4) = 785 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Phi^{\text{em}} = 0.59$ ,  $\tau^{\text{em}} = 300 \mu\text{s}$ ) は  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  ( $\Delta E(\Phi_1 - \Phi_4) = 650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Phi^{\text{em}} = 0.19$ ,  $\tau^{\text{em}} = 180 \mu\text{s}$ ) より強発光・長寿命である。また、同様な傾向はレニウム(III)クラスター錯体についても観測されている。以上のように、励起三重項状態のスピ副準位のゼロ磁場

分裂と発光特性には相関があることを実験的に明らかにすることができた。発光状態である励起三重項状態に対する d 電子・軌道の関与が大きい程スピナー軌道カップリングが強く働き、結果的にゼロ磁場分裂は大きくなる。励起状態の d 電子・軌道の関与が大きい程、発光遷移の禁制度が大きくなるため、大きなゼロ磁場分裂エネルギーを示すクラスター錯体ほど強発光・長寿命になるものと考えられる。結論として、本研究から遷移金属錯体の発光特性をゼロ磁場分裂により制御可能である事を示すことができた。今後、種々の遷移金属錯体についても同様な研究を行う事により、錯体の発光制御のより綿密な設計指針が得られるものと期待される。

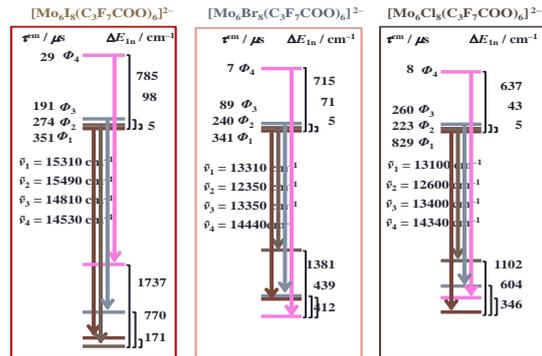


Fig. 4 Zero-magnetic field splitting parameters of  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

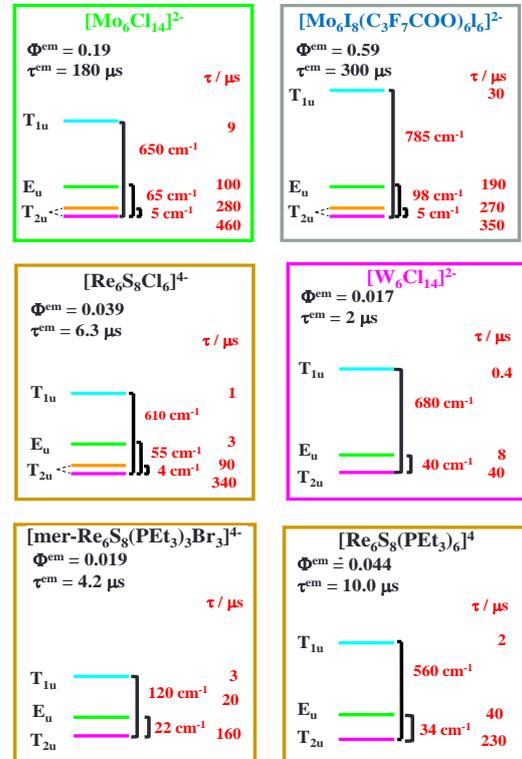


Fig. 5 Zero-magnetic-field splitting parameters of a series of octahedral hexanuclear metal clusters.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 22 件)

- ① N. Kitamura, M. Kobayashi, S. Ishizaka, T. Yoshimura, H.-B. Kim, and Y. Sasaki, Photoinduced Electron Transfer Reactions of Hexarhenium(III) Cluster: Oxidative Quenching of  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$  Emission by Electron Acceptors, *J. Cluster Sci.*, **26**, **2015**, 211. (査読有)
- ② Y. V. Mironov, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, A. V. Ermolaev, N. Kitamura, and V. E. Fedorov, New Mixed-ligand Cyanohydroxo Octahedral Cluster Complex  $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ , Its Luminescence Properties and Chemical Reactivity, *RSC Adv.*, **2014**, 60808. (査読有)
- ③ O. A. Efremova, K. A. Brylev, O. Kozolova, M. S. White, M. A. Shestopalov, N. Kitamura, Y. V. Mironov, S. Bauer, and A. J. Sutherland, Polymerizable Octahedral Rhenium Cluster Complexes as Precursors for Photo/Electroluminescent Polymers, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 8632. (査読有)
- ④ O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, and A. J. Sutherland, A Highly Emissive Inorganic Hexamolybdenum Cluster Complex as a Handy Precursor for the Preparation of New Luminescent Materials, *Dalton Trans.*, **43**, **2014**, 6021. (査読有)
- ⑤ A. Y. Ledneva, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, Y. Molard, S. Cordier, N. Kitamura, and N. G. Naumov, Controlled Synthesis and Luminescence Properties of  $\text{trans-}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_{2-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-4}$  Octahedral Rhenium(III) Cluster Units ( $n = 0, 1$  or  $2$ ). *Polyhedron*, **67**, **2014**, 351. (査読有)

〔学会発表〕(計 36 件)

- ① 赤木壮一郎、作田絵里、伊藤亮孝、喜多村 晁、 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$  ( $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )の励起三重項状態のゼロ磁場分裂、*2014 年光化学討論会*、北海道大学、2014.10.11 ~ 2014.10.13.
- ② 赤木壮一郎、作田絵里、伊藤亮孝、喜多村 晁、強発光性 Mo(II)六核クラスターの光化学物性、*第 64 回錯体化学討論会*、中央大学、2014.9.18 ~ 2014.9.20.
- ③ E. Sakuda, S. Akagi, A. Itoh, N. Kitamura, Photophysical Properties of Octahedral Hexamolybdenum Clusters Having a Series of Terminal Carboxylate Ligands, *IVth International Workshop on Transition Metal Cluster Complexes*, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russia, 2014.9.8 ~ 2014.9.11.
- ④ N. Kitamura, Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters, *IVth*

*International Workshop on Transition Metal Cluster Complexes*, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russia, 2014.9.8 ~ 2014.9.11.

- ⑤ 赤木壮一郎、作田絵里、伊藤亮孝、喜多村 晁、 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$  ( $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )の励起三重項状態、*第 26 回配位化合物の光化学討論会*、首都大学東京、2014.8.6 ~ 2014.8.8.

〔図書〕(計 1 件)

- ① 喜多村 晁(分担執筆)、*光化学の事典*、光化学協会監修、朝倉書店、p. 358 – 359、2014.

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~bunseki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多村 晁 (KITAMURA.Noboru)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：50134838