

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410077

研究課題名(和文)長寿命励起状態を有するd10金属錯体による光分子活性化

研究課題名(英文)Photo-activation of molecules by d10 metal complexes having a long excited-state lifetime.

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：今回の研究で、光を当てることで高エネルギーの状態(励起状態)をある程度長い時間保つことができる新規銅含有化合物を多数得ることに成功した。これらのうち一部の銅(I)錯体は可逆な酸化還元反応を示すことが明らかとなった。これらの錯体と有機塩化物や二酸化炭素との光化学反応性と電気化学的な反応性を検討した。これらの銅錯体は有機塩化物であるジクロロメタンとの反応は生じなかったが、二酸化炭素の光還元を試みたところ、犠牲還元剤の添加によって、収率は低いものの一酸化炭素の発生を確認することができた。また、銅錯体とニッケル錯体の両方を用いてさらに多くの二酸化炭素を還元する反応を見いだすことができた。

研究成果の概要(英文)：A series of copper compounds, which have a long lifetime energetic state (excited state), has been synthesized. Some metal compounds show reversible oxidation/reduction reactions. The reactions of these metal complexes and some molecules have been studied. No reaction was observed between the copper(I) compounds and dichloromethane, which is one of the typical organic chlorides. However reduction of carbon dioxide occurs using a copper complex in the presence of sacrificial reductant to give carbon monoxide. More efficient reduction of carbon dioxide was observed using a combination of the copper complexes and a nickel complex.

研究分野：錯体の光化学

キーワード：銅錯体 光化学反応 励起状態

## 1. 研究開始当初の背景

申請者は、Cu(I)、Pd(0)などの  $d^{10}$  金属種で長い励起状態寿命、強い発光強度を示す錯体の開発に取り組んできた。特にホスフィンを含む Pd(0)錯体において、室温の溶液中でも40%近い発光量子効率を示す錯体を見いだして以来、発光性 Cu(I)や Pd(0)錯体の研究を行っている(*Inorg. Chem.* 2009, *Inorg. Chem. Commun.* 2012 など)。また本研究の申請時には銀(I)単核ホスフィン錯体が溶液中でも安定でかつ励起状態寿命が長いものがあること(*Inorg. Chem.* 2010)や、発光性メカノクロミズム(*Chem. Commun.* 2010)など興味深い発光性を有する錯体種を見いだしていた。これらの錯体は置換活性であるが、私共の研究結果によれば、配位子の組み合わせを選択することによって、混合配位錯体が安定に存在できることが分かってきた。このように、安定でかつ発光材料としてもイリジウムや白金に代わる高性能な材料となりうる  $d^{10}$  錯体が得られるようになってきたことが、第一の背景であった。

錯体を用いる光化学触媒系の研究は、二酸化炭素還元や水の光分解をはじめ 20 年以上にわたって様々に行われてきたが、光活性種としては Ru(II)、Re(I)などの  $d^6$  錯体が多く、 $d^{10}$  錯体ではわずかな例が知られているのみであった。基質との反応性が高い光活性錯体種になるためには、錯体の励起状態の寿命がある程度長いことが必要であり、また、光レドックス反応に利用するためには、可逆なレドックス特性を示すことも必要である。 $d^{10}$  錯体は、これらの光化学反応活性種となる条件を備えている。従来銅(I)錯体で、光励起状態で DNA 切断等の化学反応を起こす系は散発的に知られていたが、系統的な研究は行われていない。申請者は以前パラジウム(0)錯体において光照射下で有機ハロゲン化合物と反応することを報告しており(例えば *Coord. Chem. Rev.*, 171, 107-113 (1998))、銅(I)や銀(I) 錯体でも同様な反応が生じる可能性は高い。水の光分解や二酸化炭素還元などの研究が脚光を浴びている今の時期こそ  $d^{10}$  錯体の光化学反応を追求すべきと考えた。

## 2. 研究の目的

以下が申請時の目的であった。

(1) 発光性  $d^{10}$  金属錯体とターゲット分子の光化学反応性の探索 長寿命励起種を与える錯体を合成する。その上で比較的反応を起こしやすい有機塩化物との光化学反応

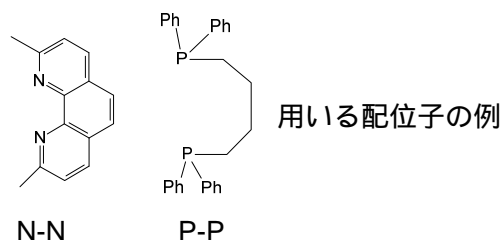
性(特に初期過程)を調査した。さらにこれらの錯体と二酸化炭素などの小分子が光励起状態でどのような反応性を示すかについて検討する。光励起状態でどのような錯体が有機塩化物や二酸化炭素と反応を起こすかを探索することが最初の目的である。

(2)  $d^{10}$  錯体の励起状態レドックス特性の調査 錯体を用いる光化学反応は励起状態からの電子移動反応を伴うことが大半である。特に MLCT 励起状態においては基底状態と比して酸化力、還元力共に強くなっていることが光化学反応の駆動力となることが多い。これまでにごく一部の Cu(I)錯体では基底状態および励起状態でのレドックス特性が調べられているが、私共が開発してきた長寿命種についてはそれらの研究が行われてきていなかった。レドックス特性(酸化電位、還元電位など)を調べるのが第二の目的である。

(3)  $d^{10}$  錯体を用いた光触媒系構築の試み 目的 1.2 において光化学反応性が見込まれた錯体を用いて光触媒系の構築を試みる。有機塩化物の脱塩素反応や二酸化炭素の還元反応を試みる。二酸化炭素の反応は現在最も注目されている分野であるが、銅錯体を電気化学的還元の触媒に用いる報告が既になされていることから、銅(I)錯体を用いる光化学反応系の構築は可能であると考えられる。犠牲試薬を用いた系で、還元触媒として銅(I)錯体を利用することを第一に考えるが、光増感剤としての銅(I)錯体の利用も合わせて検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 混合配位銅(I)、銀(I)錯体の合成 従来私共が合成してきた Cu(I)や Ag(I)金属種を含み、N-N、P-P などのキレート配位子(下参照)の混合配位錯体を合成し、各種分光測定や、X 線構造解析によって同定を行った。



合成した錯体は  $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{13}\text{C}$  等の NMR によってその構造の確認を行い、もし新規錯体の場合は CHN 分析、X 線構造解析により構造を決定し、固体及び溶液中での分光測定も行った。

(2)  $d^{10}$  錯体とターゲット分子の反応性の

スクリーニング これらの錯体と、有機塩化物(ジクロロメタンなど)との光化学反応が生じるかについてまずはチェックを行った。その方法としては、まず吸収スペクトルによる方法を用いた。反応性をチェックすべき当該の試料と錯体を溶解し、錯体の吸収極大に相当する光を照射した。吸収スペクトル変化の大きさから反応性を見積もった。

また、これらの錯体群と二酸化炭素が光照射下で反応するかどうかを調べた。研究の手順は有機塩化物の場合と同様であり、吸収スペクトルと発光寿命による反応のチェックをまず行うことで二酸化炭素との反応系の探索を行った。

(3) d<sup>10</sup> 錯体の励起状態レドックス特性の調査 励起状態における錯体の還元電位は、CV 測定から求まる基底状態での錯体の還元電位と、分光測定から求まる励起状態エネルギーから算出することができる。これによって錯体の光酸化還元試薬としての能力を推定することができた。なお、電気化学測定装置は現有のものを用いた。

(4) d<sup>10</sup> 錯体を用いた光触媒系構築の試み まずは新たな脱塩素化光触媒反応系を検討した。有機分子の活性化以上に申請者が期待していたのは d<sup>10</sup> 錯体による二酸化炭素分子の活性化である。Ziessel, Lehn らによる著名な研究以来、犠牲試薬を用いてニッケルやコバルト等の錯体による二酸化炭素の光化学的な還元反応が行われ、近年でも同様な研究は盛んに行われている(例えば Ishitani ら, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2023)。申請者の錯体系でも二酸化炭素との反応が進行するかどうかを調べてみた。なお、光照射装置は今回購入したものをを用いる。反応生成物は現有のそれぞれ TCD 検出器を装備したガスクロマトグラフによって同定した。

これらの系における錯体の役割としては、光増感剤としての役割と還元触媒としての役割が有り、前者としては Ru(II)が代表例で、後者としては Ru 以外にも Co(II)、Ni(II)などが知られている。Re(I)種は両方の役割が知られている。今回の研究では私共の銅(I)錯体にはまずは還元触媒としての役割を期待したが、光増感剤としても利用可能と考えており、その両面から研究を行った。なお、目的の項にも記したが、私共の系ではホスフィン配位子をよく用いているが、

これ自身に犠牲還元剤としての働きを持たせ、かつ、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン配位子を過剰に加えることで、錯体から配位子が解離してもすぐに再生し、失活しにくい錯体となることを期待した。

#### 4. 研究成果

(1) 混合配位銅(I)、銀(I)錯体の合成 今回銅(I)錯体について多くの長寿命励起状態を有する新規錯体の合成に成功した。1つは [Cu(dmpp)(diphosphine)]<sup>2+</sup>型の錯体 (dmppは2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナンスロリン)で、フェナンスロリンにフェニル基を2つ付与することで励起状態の寿命が約2倍になることを見いだした(Tsubomura, et al., *Dalton Trans.*, 2015, 7554)。また、ジホスフィンとして不斉配位として有名なDIOPを用いた発光性銅(I)錯体[Cu(dmpp)(DIOP)]<sup>2+</sup>も26μsと極めて長い励起状態寿命をもつことも見いだしている (Nishikawa et al., *Dalton Trans.*, 2015, 411)。さらにフッ素を含むジホスフィンを有する錯体は固体状態で180μ秒に及ぶ長寿命励起状態を有していた(Nishikawa et al., *Dalton Trans.*, 2015, 9170)。また、ジホスフィンオキシド配位子dppaO<sub>2</sub>(ビス(ジフェニルホスホリル)アミド)を有する新規錯体[Cu(dppaO<sub>2</sub>)(diphosphine)]も得ることができた (Nishi et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 1054)。この錯体は一般にソフトな金属といわれている銅(I)に、ハードな酸素ドナーが配位した珍しい錯体でしかも励起状態寿命が長いという特徴を持っている。この錯体の励起状態についてはDFTおよびTDDFT計算による理論的な電子状態の考察も行った。その結果、この錯体は四面体型であるが励起状態では銅(I)にしばしば見られる平面よりの構造への変化が見られること、励起状態はMLCTと考えられることが明らかとなった。銀錯体については単座のN-複素環カルベン配位子とジホスフィン(bis(diphenylphosphino)benzeneなど)を有する単核錯体を新たに合成し、これも高エネルギーの青色発光を示すことを見いだした。(Kakizoe, et al., *Inorg. Chem. Front.* 2016, 1381)

(2) d<sup>10</sup>錯体とターゲット分子の反応性のスクリーニング まず銅(I)錯体が光還元剤としての性質を有するかについて、メチルピオローゲンを用いたテストを行った。上述のDIOPを含む銅(I)錯体とメチルピオローゲン(MV)の混合溶液に犠牲還元試薬を添加した状態で光照射を行ったところ、MVが還元されたことを青色還元種の生成によって確認した。さらに前述の長寿命励起状態を有する錯体の一つである[Cu<sub>2</sub>(dmpp)<sub>2</sub>(dppb)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(dppbは1,4-bis(diphenylphosphino)benzene)をジクロロメ

タンに溶解し、紫外線照射を行ったが、吸収スペクトルの変化は観測されなかった。よってこの錯体の励起状態での還元電位はジクロロメタンを還元するには不足であることが分かった。(Nishikawa, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2016, 286) また、前述と同様の構造を有する銅(I)二核錯体を用いて、二酸化炭素存在下とアルゴン下で電気化学測定を行った。あるジイミンを用いた場合に二酸化炭素存在下ではアルゴン下に比べて還元側の電流が増大することを見いだした。これは銅(I)錯体又はその還元種と二酸化炭素が何らかの反応を起こしていることを示唆している。

(3)  $d^{10}$ 錯体の励起状態レドックス特性の調査 上述の $[\text{Cu}_2(\text{dmpp})_2(\text{dppb})_2]^{2+}$ の酸化還元特性をサイクリックボルタンメトリによって測定したところ、非可逆な酸化波が+0.9V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) に、可逆な還元波が-2.0Vに観測された。この錯体は400nmにMLCT吸収を持っているため、吸収端が450nmとして2.7eVに相当する。よって錯体の励起状態は $0.9\text{V} - 2.7\text{V} = -1.8\text{V}$ の還元電位を持つ ( $[\text{Cu}_2]^{3+} + e^-$   $[\text{Cu}_2]^{2+*}$  の還元電位が-1.8V) ことになる。ジクロロメタンの還元電位は-2.3Vと報告されているため、ジクロロメタンを光還元できないことはこの数字からも説明できた。

錯体を光化学酸化還元反応の光増感剤として用いるためには、錯体が可逆な酸化還元特性を持っている必要があるが、いくつかの銅(I)錯体(例えば $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{tolBINAP})]^+$ )が電気化学的、あるいは化学的に可逆な酸化還元を示すことを見いだした (Nishikawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2017)。この錯体は+0.85Vに可逆な酸化波を示し、吸収端は500nmであることから上記と同様に錯体の励起状態の還元電位は-1.65Vと算出される。

(4)  $d^{10}$ 錯体を用いた光触媒系構築の試み 上述のようにジクロロメタンと銅錯体の光化学反応が思いの外進行しなかったために、錯体と二酸化炭素の光化学反応を行い、生成物を確認する実験を行った。犠牲還元剤としてのトリエタノールアミン存在下で、光増感剤としての銅(I)錯体( $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{dppb})_2]^{2+}$ )と触媒としてのニッケル(II)錯体( $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ )を溶解した溶液に二酸化炭素を通じ、可視光照射を行うことで、一酸化炭素が発生するかを検討した。さまざまな溶媒や光照射時間などを検討した結果、溶媒をジメトキシエタン、光照射時間を3時間としたときに両錯体の物質とほぼ同量の一酸化炭素の発生を観測した。

さらに還元触媒であるニッケル錯体を添加せず、銅錯体のみを用いて二酸化炭素光還元が進行するかを確認する実験を行った。銅

(I)錯体を光レドックスメディエータとして用いる研究は既に行われているが、銅(I)錯体のみで二酸化炭素を還元させる報告はなされていない。さまざまな溶媒を用いて実験を行ったところ銅(I)錯体( $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{dppb})_2]^{2+}$ )をエチレングリコールに溶解し、トリエタノールアミンを添加し、300nm以上の光を照射したところ、最大で錯体の55%程度のCOが発生することが確認された。

#### (5) まとめ

今回の研究で長寿命励起状態を有する新規錯体を多数得ることに成功した。これらの錯体と有機塩化物や二酸化炭素との光化学反応性と電気化学的な反応性を検討した。一部の銅(I)錯体は可逆な酸化還元反応を示すことが明らかとなった。

このことから銅(I)錯体は光化学反応の増感剤、特に電子メディエータとしての利用が考えられ、実際にニッケル錯体と組み合わせることによって二酸化炭素の光還元系を構築することができた。

銅(I)錯体は光励起状態で強い還元剤であり、また同時に強い酸化剤であることが吸収スペクトルと電気化学測定の結果から判明したが、ジクロロメタンを還元するには電位が不足することが分かった。二核銅(I)錯体の還元種は二酸化炭素と反応する可能性が示唆されたため、ニッケル錯体を入れずに銅錯体のみで二酸化炭素の光還元を試みたところ、犠牲還元剤の添加によって、収率は低いものの一酸化炭素の発生を確認することができた。

銅錯体を二酸化炭素還元用として用いることについてはいくつか論文が発表されているが、本研究によってそのさらなる糸口が開かれたと考える。

#### 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8件)

M. Nishikawa, M. Tsuji, T. Ohishi, T. Tsubomura, "Restoration of Color Caused by Redox Reactions of Copper(I) Complexes Bearing 2,2'-Bipyridine and (R)-(+)-2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl Ligands" DOI: 10.1246/bsj.20170037, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *accepted*

T. Nishi, M. Nishikawa, and T. Tsubomura, "Blue Luminescent Copper(I) Complexes Bearing a Diphosphine Dioxide Ligand and Enhancement of Emission in the Solid State Under Argon" DOI: 10.1002/ejic.201601293, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1054-1059. 査読有

M. Nishikawa, D. Kakizoe, Y. Saito, T. Ohishi,

and T. Tsubomura, "Redox Properties of Copper(I) Complex Bearing 4,7-Diphenyl-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and 1,4-Bis(diphenyl-phosphino)butane Ligands and Effects of Light in the Presence of Chloroform" DOI:10.1246/bcsj.20160339, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 286-288 (2017) 査読有

M. Nishikawa, T. Sano, M. Washimi, K. Takao and T. Tsubomura, "Emission Properties and Cu(I)-Cu(I) Interaction in 2-Coordinate Dicopper(I)-bis(N-heterocyclic)carbene Complexes" DOI:10.1039/C6DT01239F, *Dalton Trans.*, **45**, 12127-12136 (2016). 査読有

D. Kakizoe, M. Nishikawa, T. Degawa, T. Tsubomura, "Intense blue emission and a reversible hypsochromic shift of luminescence caused by grinding based on silver(I) complexes", DOI: 10.1039/C6QI00254D *Inorg. Chem. Front.*, **3**, 1381-1387, (2016) 査読有

M. Nishikawa, Y. Wakita, T. Nishi, T. Miura, T. Tsubomura, "Long-lived and Oxygen-Responsive Photoluminescence in the Solid State of Copper(I) Complexes Bearing Fluorinated Diphosphine and Bipyridine Ligands" DOI: 10.1039/C5DT00199D, *Dalton Trans.*, **44**, 9170-9181 (2015) 査読有

T. Tsubomura, K. Kimura, M. Nishikawa and T. Tsukuda, "Structures and Photophysical Properties of Copper(I) Complexes Bearing Diphenyl-phenanthroline and Bis(diphenylphosphino)alkane: The Effect of Phenyl Groups on the Phenanthroline Ligand" DOI: 10.1039/C5DT00835B, *Dalton Trans.*, **44**, 7554-7562 (2015) 査読有

M. Nishikawa, S. Sawamura, A. Haraguchi, J. Morikubo, K. Takao and T. Tsubomura, "Highly Emissive Copper(I) Complexes Bearing Diimine and Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane" DOI:10.1039/C4DT03176H, *Dalton Trans.*, **44**, 411 – 418 (2015) 査読有

[学会発表](計 10 件)

M. Nishikawa, M. Washimi, T. Tsubomura, "Study for oxygen responsive emission in the solid state by using various types of copper(I) complexes", 第 66 回錯体化学討論会、福岡、2016 年 9 月 11 日

西川道弘、垣添大地、齋藤悠馬、坪村太郎、

"ジホスフィン銅一価錯体の発光特性の溶媒や光による影響の検討", 第 28 回配位化合物の光化学討論会、京都、2016 年 8 月 9 日

M. Nishikawa, M. Washimi, T. Tsubomura, "Oxygen Responsive Emission in the Solid State at High Temperature Based on Copper(I) Complexes Bearing Diimine Ligand", 第 96 日本化学会春季年会、京田辺 2016 年 3 月 25 日

T. Tsubomura, "Structural and photophysical diversity in d10 metal complexes", The International congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM) 2015, Waikiki, 2015 年 12 月 17 日

M. Nishikawa, "Photophysical and redox properties of copper(I) complexes and their oxygen responsive luminescence in the solid state", The International congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM) 2015, Waikiki, 2015 年 12 月 17 日

M. Nishikawa, T. Tsubomura, "Redox Properties of Copper(I) Complexes Bearing Diimine and Diphosphine Ligand", 第 65 回錯体化学討論会、奈良、2015 年 9 月 21 日

西川道弘、齋藤悠馬、垣添大地、坪村太郎, "ジイミンとジホスフィンを配位子とする発光性銅一価錯体のレドックス反応", 第 27 回配位化合物の光化学討論会、佐渡 2015 年 8 月 7 日

T. Tsubomura, "Structure of metal complexes in the excited states – What information can we get by CPL spectroscopy?", 21th International Symposium on photochemistry and photophysics on Coordination Compounds, Krakow, 2015 年 7 月 8 日

M. Nishikawa, Y. Wakita, and T. Tsubomura, "Unique Substitution Effects of Emissive Copper(I) complexes Bearing Bipyridine and Fluorinated Diphosphine", 第 64 回錯体化学討論会、東京、2014 年 9 月 19 日

西川道弘、澤村翔太、原口彩、森久保潤、鷹尾康一郎、坪村太郎, "ジイミンと DIOP を配位子とする強発光性銅一価錯体", 第 26 回配位化合物の光化学討論会、東京 2014 年 8 月 6 日

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

## 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

西川 道弘 (Nishikawa, Michihiro)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：60711885

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

西 達也 (Nishi, Tatsuya)