

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：17301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550081

研究課題名(和文) 金属間相互作用の系統的理解を目指した混合金属錯体の研究

研究課題名(英文) Study on mixed-metal complexes toward elucidation of metal-metal interactions

研究代表者

馬越 啓介 (UMAKOSHI, Keisuke)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：20213481

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)：本研究では、白金と貨幣金属からなる混合金属錯体における、金属間相互作用の本質を明らかにするために、分子性Z型混合金属錯体および酸化還元活性な配位子を含む混合金属錯体の合成を行い、光物理的性質を明らかにした。カチオン性混合金属錯体の構造との比較により、生成した混合金属錯体の電荷が立体構造に影響を与えていることが明らかになった。また、白金原子間(同種金属原子間)の相互作用に基づく興味深い現象を偶然見出したので、白金イオンに配位したニトリル分子とアミジンとのカップリングにより生じたイミドイルアミジンを配位子とする白金錯体が示すメカノクロミック挙動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have succeeded in the syntheses of neutral Z-shaped heteropolynuclear Pt complexes and Pt-Fe complex bearing 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene as a redox-active ligand. Structures and photophysical properties of these complexes were elucidated. We have also succeeded in the syntheses of imidoylamidinato Pt(II) complexes by the reaction of [Pt(bpy)(RCN)₂](2+) (R = Me, Et, Ph) generated in a nitrile solution with 1H-pyrazole-1-carboxamide. These complexes exhibit bright yellow or yellow-green luminescence in the solid state and mechanochromic behavior.

研究分野：錯体化学

キーワード：白金 11族元素 混合金属錯体 発光 金属間相互作用 メカノクロミズム

1. 研究開始当初の背景

強発光性錯体を与えやすい金属イオンとして、Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III), Re(I) (d^6 低スピン錯体) や、Pt(II), Pd(II) (d^8 平面型錯体), ランタニドイオンなどが知られており、これらの d^6 錯体と d^8 錯体では、芳香族アミンを配位子として含む場合が多い。一方、強発光性の貨幣金属錯体 (d^{10} 錯体) に関しては、Cu(I)錯体と Au(I)錯体に関する報告が大半を占めており、強発光性を示す Ag(I)錯体の例は、本研究に着手した時点ではあまり知られていなかった。

我々は、以前、Pt(II)イオンと 3,5-ジメチルピラゾールとの反応により生成する白金二量体に Ag(I)イオンを作用させることにより、水色に強く発光する白金-銀錯体 $[Pt_2Ag_4(\mu-Me_2pz)_8]$ を合成した (固体発光量子収率 $\Phi_{em}=0.85$)。Ag(I)イオンの代わりに Cu(I)イオンを作用させることでオレンジ色に発光する白金-銅錯体 $[Pt_2Cu_4(\mu-Me_2pz)_8]$ も得られるが、白金-銀錯体よりも発光強度は弱く、 $\Phi_{em}=0.28$ であった。白金と貨幣金属からなる混合金属錯体は過去にいくつか合成されているが、これらの混合金属錯体における発光強度の違いに関しては、申請者らを含めて余り注目されてこなかった。しかし、「単一の貨幣金属のみからなる錯体」と「貨幣金属を含む混合金属錯体」の発光特性データを整理してみると、前者が示す発光強度の傾向 (Cu(I)と Au(I)が強発光性錯体を与えやすいという通説) と、後者の傾向 (Ag(I)を含む混合金属錯体に強発光性錯体が多く見られる) が一致していないことに気付いた。そして、 $[Pt_2Ag_4(\mu-Me_2pz)_8]$ の発光強度が $[Pt_2Cu_4(\mu-Me_2pz)_8]$ より高いことは、理論計算により、励起状態のポテンシャルの滑らかさと関係があることが示唆された。

また一方で、これまでに様々な混合金属錯体の発光特性が報告されているにも関わらず、酸化還元活性な配位子が異なる酸化状態にある時に、混合金属錯体の発光特性にどのような影響を与えるかについてもほとんど報告されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、優れた発光特性やエネルギー変換特性を示す混合金属錯体を創成する指針を得るために、白金と貨幣金属 (金, 銀, 銅の 11 族元素の総称) をはじめとした様々な金属からなる混合金属錯体における、金属間相互作用の本質を明らかにすることを目的としている。この目的を達成するために、ジイミン類がキレート配位した白金ユニットや、フェニルピリジン誘導体、ジフェニルピラゾールなどがシクロメタル化した白金ユニット等を用いて、多様な幾何構造を有する混合金属錯体を構築するとともに、ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンに代表される酸化還元活性な配位子を有する白金錯体の合成を行った。そして、混合金属錯体

の発光特性をプローブとして異種金属原子間の相互作用を明らかにし、機能性に優れた化合物群の設計指針を得ることを目指した。

また、混合金属錯体における異種金属原子間相互作用に関する研究を進める過程で得られた単核白金錯体から、白金原子間 (同種金属原子間) の相互作用に基づく興味深い現象を偶然見出したので、発光をプローブとして白金原子間の相互作用を明らかにすることも目指した。

3. 研究の方法

本研究では、白金と貨幣金属からなる混合金属錯体における、金属間相互作用の本質を明らかにするために、(1) 分子性 Z 型混合金属錯体、および (2) 酸化還元活性な配位子を含む混合金属錯体の合成を行い、光物理的性質を調べた。また、(3) 白金原子間 (同種金属原子間) の相互作用に基づく興味深い現象を偶然見出したので、白金イオンに配位したニトリル分子とアミジンとのカップリングにより生じたイミドイルアミジンを配位子とする白金錯体が示すメカノクロミズムについても調べた。

4. 研究成果

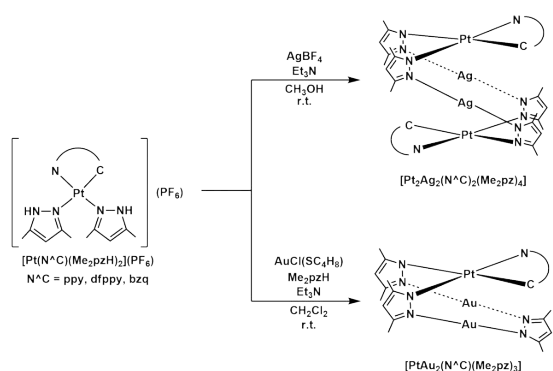
(1) 分子性 Z 型混合金属錯体

ビピリジンのようなジイミン類が配位した白金(II)錯体は、その特異な電子状態に基づく様々な発光挙動が報告されており、有機 EL や溶媒蒸気センサー等への応用にも興味を持たれている。このような背景から、ジイミン配位子がキレート配位した白金ユニットをベースとして、架橋配位子に 3-t-ブチルピラゾラト (3-^tBupz) を用いて 11 族の金属イオンと反応させることにより、カチオン性混合金属錯体を以前合成した。これらの錯体群では、青色～黄緑色発光とオレンジ色発光を示す異なる結晶が得られ、2 つの結晶相の間でベイポクロミズムが観測された。本研究では、電荷をもたない N^N キレート配位子である 2,2'-ビピリジン(bpy), 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(4,4'-dmbpy), 5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(5,5'-dmbpy)を、負電荷をもつ N^C キレートの配位子、2-フェニルピリジン(ppy), 2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン(dfppy), ベンゾ[h]キノリン(bzq)に変え、さらに架橋配位子として 3,5-ジメチルピラゾラト (Me₂pz) を用いることにより分子性混合金属錯体を合成し、生成物の構造や発光特性がどのように変化するかを明らかにした。また、N^N キレート配位子と架橋配位子として Me₂pz を有するカチオン性混合金属錯体を合成することで、キレート配位子と架橋配位子が生成物の構造や発光特性に及ぼす影響についても検討した。

(1-1) $[Pt_2Ag_2(N^C)_2(Me_2pz)_4]$ および $[PtAu_2(N^C)(Me_2pz)_3]$ ($N^C = ppy, dfppy, bzq$)

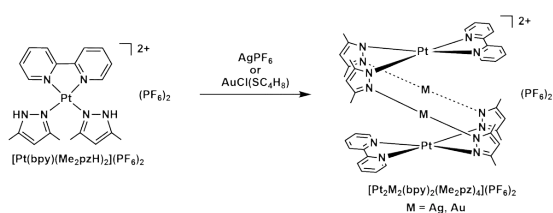
単核錯体 $[Pt(N^C)(Me_2pzH)_2](PF_6)$ にメタノール中、Et₃N 存在下、Ag⁺イオンを 1:1 の比で

作用させることにより、分子性混合金属錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_2(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{Me}_2\text{pz})_4](\text{PF}_6)_2$ が生成した。同様に、単核錯体に塩化メチレン中、 Et_3N 存在下、 Au^+ イオンを 1:1 の比で作用させると、予想していた Pt_2Au_2 錯体ではなく、 Au-Au 間を Me_2pz が架橋した三核錯体 $[\text{PtAu}_2(\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{Me}_2\text{pz})_3]$ が生成した。そのため、 PtAu_2 錯体が収率よく合成できるよう 2 当量の Au^+ イオンを作用させ、さらに Me_2pzH も加えることで合成条件の最適化を図った。これらの錯体の構造は、 ^1H NMR, IR, FABMS, 単結晶 X 線構造解析により決定した。 Pt_2Ag_2 錯体、 PtAu_2 錯体は、UV 光を照射すると固体状態および溶液状態において青緑色～黄色の発光を示した。 Pt_2Ag_2 錯体、 PtAu_2 錯体の発光スペクトルをそれぞれ比較したところ、いずれの錯体も $\text{dfppy} > \text{ppy} > \text{bzq}$ の順に発光エネルギーが低くなることがわかった。



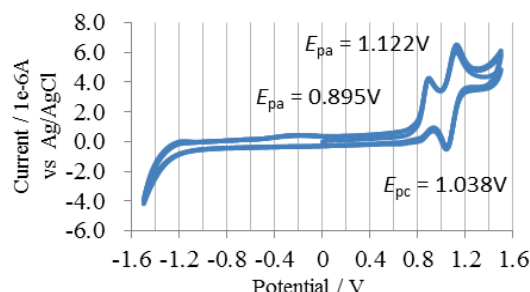
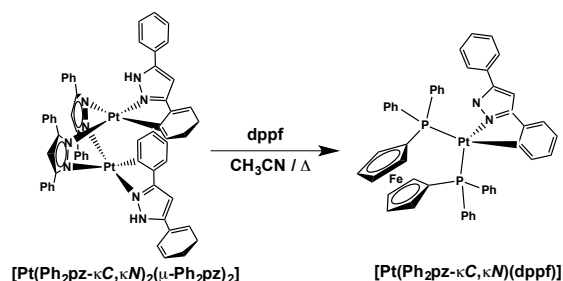
(1-2) $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{bpy})_2(\text{Me}_2\text{pz})_4](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$)

単核錯体 $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{Me}_2\text{pzH})_2](\text{PF}_6)_2$ に Et_3N 存在下、 Ag^+ イオン、 Au^+ イオンをそれぞれ 1:1 の比で作用させることにより、カチオン性混合金属錯体 $[\text{Pt}_2\text{M}_2(\text{bpy})_2(\text{Me}_2\text{pz})_4](\text{PF}_6)_2$ を得た。これらの錯体の構造は、 ^1H NMR, IR, ESIMS, 単結晶 X 線構造解析により決定した。これらの錯体は、UV 光を照射すると固体状態において青～青緑色の発光を示した。また、単核錯体に Au^+ イオンを作用させることで合成した $[\text{Pt}_2\text{Au}_2(\text{bpy})_2(\text{Me}_2\text{pz})_4](\text{PF}_6)_2$ をメタノール蒸気に晒すと、発光が青色からオレンジ色に変化するベイポクロミズムが観測された。青色の発光スペクトルは、振動構造を示すことから ^3LC の寄与が大きい励起状態からの発光であると考えられる。一方、オレンジ色の発光スペクトルはブロードであることから $^3\text{MLCT}$ ($^3\text{MMLCT}$) の寄与が大きい励起状態からの発光の可能性が高い。



(2) 酸化還元活性な配位子を含む混合金属錯体

二核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{pz-}\kappa\text{C}, \kappa\text{N})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{pz})_2]$ を原料に用いて種々の二座ホスフィン配位子と反応させると $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{pz-}\kappa\text{C}, \kappa\text{N})(\text{L}')]$ タイプの強発光性単核白金錯体が生成するが、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (dppf) を用いて同様の反応を行うことにより得られる単核錯体 $[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{pz-}\kappa\text{C}, \kappa\text{N})(\text{dppf})]$ は、液体窒素温度でも発光を示さなかった。この錯体は、分子内電子移動によって消光していると考えられる。また、アセトニトリル中でサイクリックボルタグラムを測定したところ、この錯体は 0.895V および 1.122V (vs Ag/AgCl) に二つの酸化波と、1.038V に一つの還元波を示した。フェロセン部位の酸化とみられる酸化波は酸化体を単離するには高い電位であり、実際に硝酸セリウムアンモニウム (NH_4)₂[Ce^{IV} (NO_3)₆] を用いて酸化を試みたが、反応の進行は確認できなかった。また、発光挙動の変化も観測されなかった。

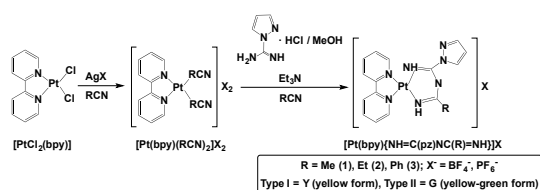


(3) 白金イオンに配位したニトリル分子とアミジンとのカップリングにより生じたイミドイルアミジン配位子とする白金錯体が示すメカノクロミズム

混合金属錯体における異種金属原子間相互作用に関する研究を進める過程で、多様な配位様式が期待できる架橋配位子として 1*H*-pyrazole-1-carboximidine 塩酸塩を用いて白金イオンとの反応を行ったところ、溶媒として用いたアセトニトリルが挿入することにより生成したイミドイルアミジンがキレートした白金錯体が生成することを見出した。白金イオンに配位したニトリル分子とアミジンとの反応によりイミドイルアミジンが生成することは Kukushkin と Pombeiro らによって報告されており、芳香族ニトリルと *N*-phenylbenzenecarboximidamide

(HN=C(Ph)NHPh)との反応により生成したビス(イミドイルアミジン)錯体が発光することも知られているが、固体状態での発光特性は十分に調べられていなかった。本研究では、ジイミン配位子と平面性が高いイミドイルアミジネート環を有する白金錯体が、ジイミン配位子とイミドイルアミジネート環を交互に積層することで、微妙な結晶構造の違いによる発光挙動の変化やメカノクロミズムを示すことを見出した。

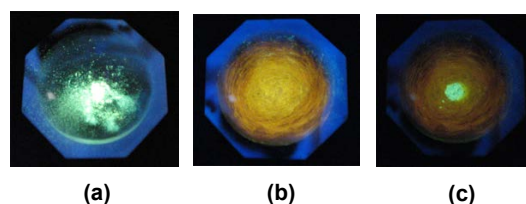
ビピリジンとイミドイルアミジナトを有する白金錯体は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル中、 $[\text{PtCl}_2(\text{bpy})]$ を銀イオンで処理して塩化物イオンを除去した後、*1H*-pyrazole-1-carboxamidine 塩酸塩とトリエチルアミンを加えて1日還流することで得られた。



これらの錯体のうち、アセトニトリルから合成した錯体は、アセトニトリルまたはメタノールから再結晶しても黄色に強く発光する結晶相しか得られないが、プロピオニトリルおよびベンゾニトリルから合成した錯体は、主成分として青緑色～黄緑色の強い発光を示す結晶が析出し、さらに、ビーカー上部には黄色に強く発光する結晶が同時に析出することが分かった。青緑色～黄緑色の発光を示す結晶相と黄色の発光を示す結晶相の錯体の $^1\text{H NMR}$ は極めてよく似ており、両結晶相のX線構造解析に成功したベンゾニトリル錯体においても、結晶溶媒として含まれる水分子の有無が異なるだけで、結合距離などの構造パラメーターも誤差の範囲内でよく一致していた。

興味深いことに、これらの錯体をメノウの乳鉢ですりつぶすと、発光が変化する現象が観測された。例えば、プロピオニトリル中で生成するイミドイルアミジナト白金錯体は紫外光照射下で青緑色に発光するが、錯体をすり潰すと発光は橙色に変化した。このような現象はメカノクロミズム(ピエゾクロミズム)と呼ばれており、いくつかの Au^{I} 錯体に代表されるように、結晶が柔らかく、結晶をすり潰すことにより、結晶構造が変化しやすい化合物で観測される場合がある。上記錯体では、結晶をすり潰すことにより $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 距離が短くなって $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 間相互作用が強まり、MLCT励起状態からの発光がMMLCT励起状態からの発光に変化したため、このような現象が観測されたと考えられる。これは、イミドイルアミジナト環が6員環であるため、固

体状態でも白金原子が容易に移動(位置の変化)できるためと考えられる。橙色発光を示す相にアセトニトリルを加えると、青緑色に発光する結晶相に戻る性質は、 Au 錯体の性質と似ている。



プロピオニトリル中で生成するイミドイルアミジナト錯体をすり潰す前後の発光の様子: (a)すり潰す前, (b)すり潰した後, (c)すり潰した試料にアセトニトリルを滴下

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

① T. Tanaka, R. Nouchi, Y. Nakao, Y. Arikawa, **K. Umakoshi**, Highly luminescent imidoylamidinato platinum(II) complexes formed by the coupling of *1H*-pyrazole-1-carboxamidine with nitriles used as reaction solvents, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 62186-62189 (査読有)

DOI: 10.1039/C4RA11744A

② S. Akatsu, Y. Kanematsu, T. Kurihara, S. Sueyoshi, Y. Arikawa, M. Onishi, S. Ishizaka, N. Kitamura, Y. Nakao, S. Sakaki, **K. Umakoshi**, Syntheses and Luminescent Properties of 3,5-Diphenylpyrazolato-Bridged Heteropolynuclear Platinum Complexes. The Influence of Chloride Ligands on the Emission Energy Revealed by the Systematic Replacement of Chloride Ligands by 3,5-Dimethylpyrazolate, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7977-7992 (査読有)

DOI: 10.1021/ic202663q

[学会発表] (計43件)

① **K. Umakoshi**, A. Higashitani, Y. Kanematsu, Y. Arikawa, Syntheses and Photophysical Properties of Z-Shaped Heteropolynuclear Complexes, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012年9月9日～13日, Valencia (Spain) (C3-P-517)

② 馬越啓介, 発光性多核金属錯体の開発, 2012年日本化学会西日本大会, 2012年11月10日～11日; 佐賀大学(佐賀)(2G-07(依頼講演))

③ 馬越啓介, 発光エネルギー制御を目指した白金および混合金属錯体の開発, 2013年11月2日～4日; 琉球大学(沖縄)(S6-1(依頼講演))

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 金属錯体, 発光素子, 表示装置
発明者: 馬越啓介, 金松泰範
権利者: 国立大学法人長崎大学

種類：特許
番号：PCT/JP2012/070022
出願年月日：平成 24 年 8 月 6 日
国内外の別： 外国

名称：分子性混合金属錯体およびこれを利用した有機電界発光素子
発明者：馬越啓介，西原一樹
権利者：国立大学法人長崎大学
種類：特許
番号：特願 2013-212760
出願年月日：平成 25 年 10 月 10 日
国内外の別： 国内

○取得状況（計 0 件）

[その他]
ホームページ等
<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/sakutai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
馬越 啓介 (UMAKOSHI, Keisuke)
長崎大学・工学研究科・教授
研究者番号：20213481

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし