

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05801

研究課題名(和文) 発光性Cu(I)錯体における励起状態の電子・スピン構造の解明と光機能の創出

研究課題名(英文) Elucidation of the excited state structure of emissive copper (I) complexes

研究代表者

浅野 素子 (Asano, Motoko)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：80201888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ジイミンとジホスフィンをもつヘテロレプティックな1価の銅錯体において、その発光特性を励起状態の電子構造・スピン構造との関連で明らかにした。Cu(I)錯体の発光は、遅延けい光とりん光が競争して起こる。特に溶液中、発光寿命・収量の比較的狭い範囲の温度変化実験に基づいた励起構造の新しい解析方法を提案した。ジホスフィン配位子により緩和過程が大きく変化し、発光特性および光機能性発現を制御できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

励起一重項と三重項からの2つの状態からの発光を起こす励起構造の新しい解析方法の提案は、Cu(I)錯体のみならず、種々の物質の解析に広く適用することができものであり意義深い。また、一連の銅錯体は高い発光性を持ち、光機能性錯体としての応用が期待されているが、本研究は、配位子の電子構造をもとに発光特性の傾向を予測可能とし、機能発現にむけた分子設計において指針を与えるものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：The electronic excited structure and spin states of heteroleptic copper(I) complexes bearing diimine and diphosphine ligands were investigated together with their luminescence properties. These copper(I) complexes exhibit cooperatively phosphorescence and delayed fluorescence. In this project, particularly, a novel approach to analyze excited structure was proposed based on temperature dependence on emission lifetimes and quantum yields in solutions. It was found that relaxation processes were sensitively influenced by the ligands, and it enables control of photo-functionality of Cu(I) complexes.

研究分野：光物理化学 錯体化学

キーワード：励起状態 遅延けい光 りん光輻射速度 配位子依存性 温度依存性

## 1. 研究開始当初の背景

現在、化石燃料や原子力への依存度を減らすため、太陽エネルギーが期待されている。人工光合成は、太陽光エネルギー利用の1つであり、光エネルギーを化学エネルギーに変換し蓄える。Cu(I)錯体は光励起により、中心金属 Cu(I) から配位子への電荷移動 (MLCT) 励起状態を形成し、発光あるいは電子移動反応をおこす。それゆえ、Cu(I)錯体は人工光合成の初期過程の電荷分離を担う安価な化合物として、最近注目されている。一方、Cu(I)錯体は有機発光ダイオード (OLED) の素子としても期待されている。黄緑色の発光波長が特徴的であり、発光効率の向上や波長変調のため盛んに開発が行われている。

しかし、Cu(I)錯体は基底状態で  $d^{10}$  電子配置・四面体型構造であるが、MLCT 励起状態では Cu が形式上 II 価となり、 $d^9$  電子配置となり、平面構造を好む。そのため、励起状態で分子の変形を起こしやすく、励起寿命が短い傾向がある。人工光合成の達成や有機発光ダイオード (OLED) の発光効率向上のためには、いかに無輻射遷移を抑え、安定な電荷分離状態を得るかが重要な課題となっていた。

## 2. 研究の目的

発光性 Cu(I)錯体は、非常に多くの可能性をもち、また期待され、研究が行われているものの、より安定で高機能の錯体の設計は、試行錯誤的なプロセスが主になってしまっている傾向が否めない。どのような要因が Cu(I)錯体の励起状態の寿命や安定性をコントロールしているのか、電子構造やスピン構造との関連で明らかにすることが重要である。本研究では特に長寿命が期待されるフェナントロリン類・ホスフィン類を1つずつ配位子としてもつ Cu(I)錯体に着目し、それらの電子構造・スピン構造と励起状態からの発光メカニズムの関係を明らかにし、さらに機能創出に向けた設計を提案することを目的とする。

## 3. 研究の方法

Cu(I)錯体の室温での発光は MLCT 励起三重項 ( $T_1$ ) 状態からの直接の発光 (りん光) と励起一重項状態 ( $S_1$ ) からの遅延けい光が重なっている。そのため発光スペクトル、発光強度、発光寿命が大きく温度変化する。これらは、励起一重項状態および三重項状態の電子構造、スピン構造と緩和ダイナミクスを反映している。

試料の Cu(I)錯体は、フェナントロリン配位子として 2,9-ジメチルフェナントロリンおよび 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリンを用い、一方、ジホスフィン配位子は数種のものから選び、系統的にフェナントロリン配位子とジホスフィン配位子を組み合わせて合成されたものを用いた。

溶液中 200 K-300 K の温度範囲で発光スペクトル・発光寿命の温度変化の測定を行った。溶媒は脱水蒸留したジクロロメタンを用い、温度はクライオスタットで制御した。これらの結果をもとに、Cu(I)錯体の一重項-三重項エネルギーギャップの算出ほか、緩和過程を配位子依存性に着目して行った。さらに時間分解 ESR の測定に展開した。

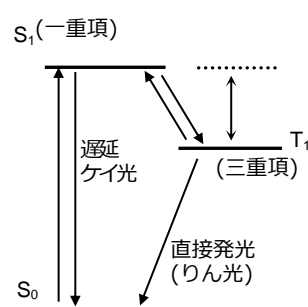


図 1. Cu(I)錯体の励起状態からの緩和過程

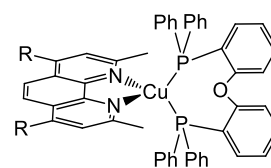


図 2. Cu(I)錯体の例

#### 4. 研究成果

##### (1) Cu(I) 錯体の発光強度と発光寿命の温度変化測定

6 種類の Cu (I) 錯体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルの温度変化を 200 K-300 K の範囲で測定した。吸収スペクトルの温度変化は主に、溶液の体積変化によるものであった。一方、発光スペクトルは、温度の低下と共に、red-shift し、強度が減少した。これは観測された発光に遅延けい光が含まれていることを示すものである。吸収スペクトルの配位子依存性はほとんどなかったが、発光スペクトルの温度変化にはジホスフィン配位子依存性が顕著だった。

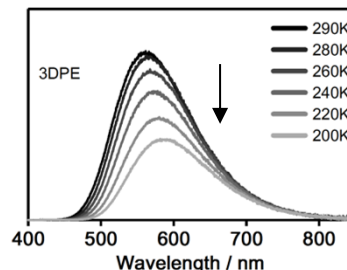


図3. Cu(I)錯体の発光スペクトルの温度変化

また発光寿命は温度の低下と共に伸長した。このことは先の遅延けい光がそれなりの割合で含まれていると結論したと一致する。

##### (2) Cu(I) 錯体の励起構造の解析

Cu(I) 錯体の励起構造、特に、励起一重項-三重項状態のエネルギーギャップ  $\Delta E$  は、当初、申請者がかつてホモレプティックな Cu(I) フェナントロリン錯体で行った解析方法を用いて解析できると考えていた。しかし、200 K との各温度での発光スペクトルの差スペクトルが温度変化していることから、りん光の寄与の温度変化が大きく、この手法が適切でないことが判明した。そこで新たに、発光に含まれるりん光強度が温度変化する場合について、以下の式に基づいた、励起一重項-励起三重項のエネルギー差およびりん光輻射速度定数を求める方法を開発した。

$$\frac{\phi_{all}}{\tau} - k_p = \frac{1}{3} k_f \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

この式は発光寿命と発光収量の比の温度変化を用いており、温度変化する無輻射遷移を含まないため、溶液中の実験結果を用いて解析可能である。しかも、比較的狭い温度範囲で可能となる。これは、既知の寿命のみの温度変化に基づく方法では、極低温から高温までの広い範囲の実験が必要で固体中に限られていたのとは大きく異なり適用の範囲が広い方法となった。

新たに開発した方法を用いて、得られた実験結果を解析すると、ジホスフィン配位子依存性は輻射遷移速度と大きくかかわっていることが明らかとなった。すなわち、発光強度の温度変化の大きな錯体ほど励起三重項からの輻射遷移速度が小さくなっており、これらの錯体では発光が遅延蛍光の割合が大きくなっていった。このジホスフィン配位子依存性から、Cu(I) 錯体の励起状態においてはジホスフィン配位子の関わる励起状態の寄与が示唆された。この寄与を制御することが安定で長寿命な Cu(I) 励起状態の設計に重要であることが導かれた。

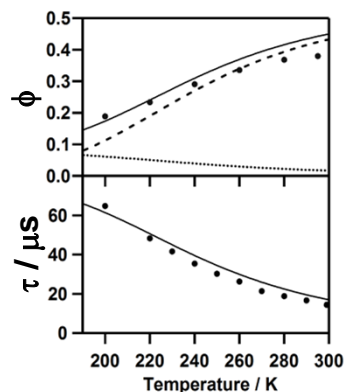


図4. 発光収量(上)と寿命(下)の温度変化のシミュレーション: 実測(●)とそのシミュレーション(実線). なお、りん光(点線)、遅延けい光(破線)。

### (3) Cu(I) 錯体の励起状態のスピ構造

時間分解 ESR 法は、これまで有機化合物の励起三重項状態や電子移動反応において、短寿命励起種および反応中間体の構造・反応機構の解明に大きく貢献してきた。一方、金属錯体の電荷移動励起状態は、測定が困難とされ、観測例はなかった。しかし、Cu(I) 錯体の励起三重項状態のスピ副準位構造の解明は、その励起状態の構造・反応性および電子励起緩和を明らかにするうえで極めて重要である。

本研究では Cu(I) 錯体の時間分解 ESR 信号の観測を試みた。その結果、いくつかの錯体において時間分解 ESR 信号をを観測することができた。次にえられたスペクトルを解析するため、Cu(I) 錯体のようにゼロ磁場分裂が大きい場合のスペクトルシミュレーションプログラムを開発した。シミュレーションの結果、励起三重項のスピ副準位構造にはスピ軌道相互作用が大きな役割を果たしていることが明らかとなった。先の発光の解析では三重項状態からの輻射遷移速度に大きなジホスフィン配位子依存性が見られた。これはスピ軌道相互作用の寄与の程度にジホスフィン配位子依存性が大きくかかわっていると考えることで統一的に理解することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Zelin Sun, Ken Kobori, Kotohiro Nomura, Motoko S. Asano	4. 巻 7
2. 論文標題 Star-Shaped ROMP Polymers Coated with Oligothiophenes that Exhibit Unique Emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13270-13279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c00739	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Hiroyuki Takeda, Makoto Shimo, Gai Yasuhara, Ken Kobori, Motoko S. Asano, and Yutaka Amao	4. 巻 51
2. 論文標題 Heteroleptic Cu(I) Phenanthroline Complexes Bearing Benzoxazole and Benzothiazole Moieties for Visible Light Absorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 69-72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motoko S. Asano, Takatsugu Morita, Tomohiro Miwata, Kotohiro Nomura	4. 巻 124
2. 論文標題 Observation of Intramolecular Interaction in Fluorescent Star-Shaped Polymers: Evidence for Energy Hopping between Branch Chains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 11510-11518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motoko S. Asano, Sho Hashimoto, Takuya Shinozuka, Yasutaka Fushimi, Kotohiro Nomura	4. 巻 117
2. 論文標題 Interaction between the End Group and the Main Chain of Conjugated Polymers by Time-resolved EPR and Fluorescence Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mol. Phys.	6. 最初と最後の頁 2664-2672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00268976.2018.1510140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kotohiro Nomura, Tomohiro Miwata, Takuya Shinozuka, Munetsugu Morita, Yves Geerts, Michiya Fujiki, Motoko S. Asano	4. 巻 3
2. 論文標題 Terthiophene Functionalized Conjugated Triarm Polymers Containing Poly(fluorene-2,7-vinylene) Arms Having Different Cores. Synthesis and Their Unique Optical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5052-5063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b00676	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yusuke Kuramochi, Sho Hashimoto, Yuki Kawakami, Motoko S. Asano, Akiharu Satake	4. 巻 17
2. 論文標題 Visualization of Nonemissive Triplet Species of Zn(II) Porphyrins through Cu(II) Porphyrin Emission via the Reservoir Mechanism in a Porphyrin Macroring	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Photochem. Photobiol. Sci.	6. 最初と最後の頁 883-888
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PP00210J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motoko S. Asano, Yoshifumi Yasuda, Daichi Kagota, Tahmina Haque, Kotohiro Nomura	4. 巻 349
2. 論文標題 Effects of End-Groups on Photophysical Properties of Poly(9,9-di-n-octylfluorene-2,7-vinylene)s Linked with Metalloporphyrins: Synthesis and Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobiol. A	6. 最初と最後の頁 18-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b00047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計31件(うち招待講演 8件/うち国際学会 11件)

1. 発表者名 M. S. Asano, K. Kobori, T. Suenobu, H. Hanada, and T. Nakagawa
2. 発表標題 Mechanism for Acceleration of Pseudo Triplet-Triplet Energy Transfer in a Molecular Dyad Involving an Unpaired Electron and Superexchange Interaction
3. 学会等名 MolMag2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下真, 安原凱, 藤田峻介, 竹田浩之, 浅野素子
2. 発表標題 時間分解ESRから見たCu(I)錯体の最低励起状態の( , *)性
3. 学会等名 令和3年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野 素子・森田 宗嗣・三輪田 知宏・野村 琴広
2. 発表標題 三分岐発光性共役ポリマーにおける分岐鎖間エネルギーホッピング
3. 学会等名 2020年度光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 KOBORI, Ken; ASANO, Motoko S.; SUENOBU, Tomoyoshi; HANADA, Hiroaki; NAKAGAWA Tatsuo
2. 発表標題 Energy transfer acceleration and mechanism in porphyrin heterodimers including an unpaired electron
3. 学会等名 2020年度光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅野 素子・小堀 健・末延 知義・花田 啓明・中川 達央
2. 発表標題 不对電子を含む系の擬三重項 三重項分子内エネルギー移動速度の加速と超交換相互作用
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Motoko S. Asano
2. 発表標題 Acceleration of Pseudo Triplet-Triplet Energy Transfer in Molecular Systems Involving an Unpaired Electron
3. 学会等名 6th Kanto Area Spin Chemistry Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小堀健・竹田浩之・浅野素子・Zhijia Wang・Jianzhang Zhao
2. 発表標題 Bodipyを架橋したPt( )錯体の分子内エネルギー移動と近赤外発光
3. 学会等名 令和2年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Motoko S. ASANO, Yoshifumi Yasuda, Sho Hashimoto, Michihiro Nishikawa, Taro Tsubomura, Takeshi Kodama, Hiroyuki Takeda, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Charge Transfer Excited States of Heteroleptic Copper (I) Complexes
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motoko S. ASANO, Yoshifumi Yasuda, Sho Hashimoto, Michihiro Nishikawa, Taro Tsubomura, Takeshi Kodama, Hiroyuki Takeda, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Spin-polarization in the Charge Transfer Excited State of Cupper (I) Complexes
3. 学会等名 16th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena (SCM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 浅野素子
2. 発表標題 発光性Cu(I)錯体の励起構造
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本 祥, 浅野素子, 兒玉 健, 西川道弘, 坪村太郎, 竹田浩之, 石谷 治
2. 発表標題 ヘテロレプティックな二核Cu(I)錯体の時間分解EPRスペクトル
3. 学会等名 第58回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小堀 健、浅野 素子、中川達央、末延知義、倉持 悠輔、佐竹 彰治
2. 発表標題 銅ポルフィリンと亜鉛ポルフィリンからなるマクロリングポルフィリンにおける近赤外発光の温度変化解析と分子内エネルギー移動
3. 学会等名 配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motoko S. Asano, Yoshifumi Yasuda, Takeshi Kodama, Michihiro Nishikawa, Taro Tsubomura, Hiroyuki Takeda, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Observation of Time-resolved EPR Spectra of the Charge Transfer Excited Triplet State of Copper(I) Complexes
3. 学会等名 International Conference of Coordination Compounds 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅野素子, 橋本祥, 安田佳史, 兒玉 健, 竹田浩之, 石谷治, 西川道弘, 坪村太郎
2. 発表標題 銅(I)フェナントロリン錯体の励起状態の時間分解ESRとゼロ磁場分裂
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅野素子, 橋本祥, 安田佳史, 兒玉健, 西川道弘, 坪村太郎
2. 発表標題 , “銅(I)フェナントロリン錯体の電荷移動励起三重項状態のスピンの分極
3. 学会等名 第57回電子スピンサイエンス学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sho Hashimoto, Yoshifumi Yasuda, Motoko S. Asano, Takeshi Kodama, Michihiro Nishikawa, Taro Tsubomura, Hiroyuki Takeda, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Spin-orbit coupling in Cu(I) complexes
3. 学会等名 4th Kanto Area Spin Chemistry Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. S. Asano, Yasuda, T. Kodama, M. Nishikawa and T. Tsubomura
2. 発表標題 Observation of Time-Resolved EPR Spectra of the Charge Transfer Excited State in Copper(I) Complexes
3. 学会等名 The 11th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. S. Asano
2. 発表標題 Time-resolved EPR spectra of Copper (I) complexes: First observation of Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited State
3. 学会等名 3rd Kanto Spin Chemistry Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 浅野素子, 安田佳史, 垣添大地, 西川道弘, 坪村太郎
2. 発表標題 銅(I)フェナントロリン・ジホスフィン錯体の励起緩和速度と発光の温度変化
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. S. Asano, Y. Yasuda, M. Nishikawa and T. Tsubomura
2. 発表標題 Observation of Spin Polarization in the Charge Transfer Excited State of Copper (I) Complexes by Time-Resolved EPR Spectroscopy
3. 学会等名 15th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena (SCM 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安田佳史, 田谷伊純, 浅野素子, 西川道弘, 坪村太郎
2. 発表標題 ジホスフィン配位子を有したCu(I)フェナントロリン錯体のリン光速度と一重項-三重項エネルギー差
3. 学会等名 錯体化学討論会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 浅野素子, 安田佳史, 兒玉 健, 西川道弘, 坪村太郎
2. 発表標題 Cu(I)錯体の電荷移動励起状態の時間分解ESRの観測
3. 学会等名 第56回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 安田佳史, 田谷 伊純, 須賀 勇貴, 橋本 祥, 浅野 素子, 竹田 浩之, 石谷 治
2. 発表標題 光エネルギー変換素子としてのCu(I)錯体の励起構造のジホスフィン配位子依存性
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Yasuda, I. Taya, S. Hashimoto, Y. Suka, M. Asano, H. Takeda, O. Ishitani, M. Nishikawa, T. Tsubomura
2. 発表標題 Excited Structure of Heteroleptic Copper (I) Compounds :Estimation of Relaxation Rates and Energy Gaps between the Singlet-Triplet Excited States
3. 学会等名 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Applications (GIS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本 祥, 安田 佳史, 浅野 素子, 竹田 浩之, 石谷 治
2. 発表標題 ヘテロレプティックなCu(I)錯体のリン光速測定数と緩和ダイナミクス：二核錯体と単核錯体の比較
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須賀 勇貴, 安田 佳史, 田谷 伊純, 浅野 素子
2. 発表標題 キサントホス配位子をもつCu(I)フェナントロリン錯体の発光の温度変化
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------