

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550070

研究課題名 (和文) d10 金属錯体の励起状態構造  
—発光特性向上の指針確立を目指して—研究課題名 (英文) Structure of d10 metal complexes in the excited states.  
—For the improvement of emission properties—

研究代表者

坪村 太郎 (TARO TSUBOMURA)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号:70188621

研究成果の概要：

d 軌道に電子を 10 個持つ金属 (Cu(I)、Ag(I)、Pd(0)、Pt(0)) の錯体は、興味深い発光特性を示す。この発光は錯体の存在する条件(溶液か固体か、温度、溶媒の粘度など)によって大きく影響を受けることが判明し、その原因を調べた。これらの錯体は光励起状態において構造が四面体から平面型へと変化し、その構造変化の度合いが上述のような条件によって大きく影響を受けると考えるとこれらの結果を説明することが出来た。この励起状態における構造変化の制御が、求める発光材料の設計の重要な指針となることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード： 金属錯体化学・発光・構造解析・パラジウム・白金・銀・銅

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者のこれまでの研究概要 申請者は 10 年以上前から 0 価の白金やパラジウム錯体の光化学反応に興味を持って研究を行ってきた。これらの 0 価錯体は一般に四面体構造であるが、比較的長寿命の励起状態をもち、光照射下で有機ハロゲン化合物と興味深い反応を起こすことが報告されていたのが研究のきっかけである。 $[Pd(PPh_3)_4]$  を光触媒として、クロロベンゼンからビフェニル誘導体を得る反応 (*Chem. Lett.*, 1997, 1171) は成果の一例であ

るが、ハロゲン化合物の中でも通常は反応しにくいとされている有機塩化物とも速やかに反応することが特徴である。

一般に 0 価のパラジウムや白金錯体は、空気下では不安定なことが多いが、不斉触媒で有名な binap 配位子を含む  $[Pt(binap)_2]$  が比較的安定であり、かつ溶液中で紫外線照射下で明るいホトルミネッセンスを示すことを研究の過程で見いだした (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2273)。その後この錯体が、一重項酸素発生などの興味深い光化学反応を示

すこと (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003)、溶液中の発光は錯体としては非常に強く (量子効率 12%)、かつ主として一重項 MLCT 励起状態からの発光であること (*Inorg. Chem.* 2004) など、大変興味深い素材であることを明かにしてきた。また、対応するパラジウム錯体は、さらに強い発光を示すことも最近判明し、有機 EL 発光素子用の発光材料としても使用可能なことも企業との共同研究によって判明した (特願 2005-235141)。また、銅(I)錯体についても系統的な研究を行っている (*Inorg. Chem.* 2005, *Dalton Trans.* 2006 など)。

(2) 国内外での研究動向 以前は、錯体の電子状態の理解や電子移動反応等の興味から比較的少数の研究者によって金属錯体の発光についての研究が行われているにすぎなかった。ところが、発光性の錯体が有機 EL 素子用のりん光発光材料として脚光を浴びるに至り、その研究は世界中でブームとも言える状況を引き起こした。特に白金(II)錯体はイリジウム(III)錯体と並んで活発な研究が行われている金属種である。これに対し、パラジウム(II)錯体は室温では発光しないということが半ば常識とされ、ほとんど研究は行われていない。パラジウムや白金の 0 価錯体についても 1980 年代には Gray らによる数報の論文があるが、その後は申請者の知る限り全く行われていない。一方銅(I)錯体は米国の McMillin のグループを初めいくつかのグループが精力的に研究を行っている。発光メカニズムについても国内の榎、野崎らの報文を初め一定の理解がなされている状態ではあるが、量子効率が 2 桁以上となるものは少なく、いかにすれば発光効率を上げられるのかは暗中模索の状態といえる。

(3) 着想に至った経緯 d10 錯体の発光は多くの場合 MLCT 励起状態から生じると考えられる。一般に d10 遷移金属錯体の MLCT 状態においては、中心金属は d9 電子配置と見なされるので、四面体よりはむしろ平面四配位構造が安定となる。このことは銅(I)錯体については以前から言われていることであったが、包括的な研究は行われていない。申請者らは、これまでの研究を通して、白金(0)、パラジウム(0)錯体を含めて、これら d10 金属錯体の発光効率の大小は、上述の励起状態での構造変化に大きく依存すると考えるに至った。このことについてさらに深く探求することが、これらの化合物の発光を理解するのに重要である認識に至り、今回の申請ではこのような外場の効果も含めて構造の規制が発光特性に及ぼす効果について検討したいと考えた。

## 2. 研究の目的

以下の二面から錯体の励起状態における構造変化と発光特性の関係を明らかにする。

(1) 配位子の立体効果と錯体の励起状態の相関 前述のようにジホスフィンが配位したパラジウム(0)錯体や、ジホスフィンとジイミンが混合配位した銅錯体の強発光を報告している。これらの錯体のジホスフィン部分の立体的な大きさを変化させ、その基底状態における構造決定と発光など分光測定を行う。それらのデータから、配位子の立体的な構造と遷移に関するパラメータ (発光バンドのエネルギー、発光遷移速度など) の相関について評価を行うことを目的とする。錯体の構造としては従来型から基本的には大きく変えることはなくビスジホスフィン型 Pt(0)や Pd(0)錯体、そしてホスフィンなどの配位した Cu(I)錯体や Ag(I)錯体を用いる。

(2) 外場の変化と錯体の励起状態の相関 溶液中での錯体の分光特性は温度のみならず溶媒の粘度によってもコンホメーションの変化は影響を受けると思われる。例えば芳香族分子のエキサイプレックス形成が溶媒の粘度によって大きく影響を受けることはよく知られている。また、高圧下で固められた KBr マトリックス中や、ポリマー中に錯体を分散させた場合は、励起状態で錯体の構造変化が起こるとすればその動きは溶液中とは全く異なった影響を受けると考えられる。このような測定時の環境の変化によって錯体の発光特性がどのように変化するかを測定することで、励起状態の性質について研究を行う。

## 3. 研究の方法

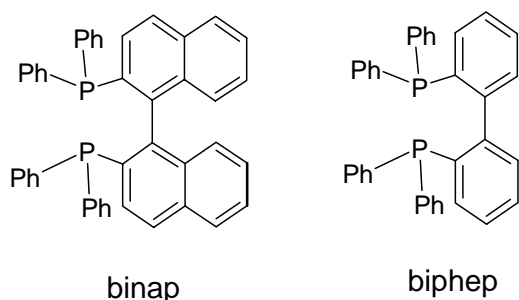
(1) 配位子の選定と錯体の合成と同定 ビス(ジホスフィン)パラジウム(0)錯体やビス(ジホスフィン)銀(0)錯体、そして (ジホスフィン) (ジイミン) 混合配位型銅(I)錯体の合成を行った。パラジウム錯体は [Pd(P(o-tol)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] にホスフィンを加える方法で合成し、以前用いていた biphep などに加え、よりビアリル部分の回転障壁を大きくしたジホスフィン類を使用して合成した合成も行った。銀(I)錯体については、ジホスフィンとしてビス (ジフェニルホスフィノ) エタン dppe や、ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン dppbz を用い、これらを銀塩と暗所下で反応させる方法でジホスフィンが 2 分子銀(I)に結合した錯体を合成した。銅錯体については、今回はホスフィン部とジイミン部を併せ持つホスフィノキノリンを配位子として用いて錯体を合成した。得られた錯体は X線構造解析、元素分析、NMR で同定を行った。

(2) 錯体の同定 得られた錯体は主に元素分析と NMR で同定を行った。単結晶が得られたものは、X 線構造解析で構造を決定した。

(3) 錯体の分光特性の測定と解析 得られた錯体については、吸収スペクトル (島津 UV-2100 またはアジレント 8453)、発光スペクトル (島津 RF-5000)、発光減衰曲線(窒素レーザを用いる本研究室のシステム)、発光量子効率(OceanOptics 社 QE65000 分光器、標準タングステンランプで感度補正)などを測定した。なお、これらの錯体の発光に関しては酸素による消光が見られたため、脱気下での測定を行った。なお、予定通り今回の研究費にて新型の窒素レーザを購入し、発光寿命の測定に用いた。このレーザは以前から用いていたものに比べて強度が高く、高精度な測定が可能となった。

#### 4. 研究成果

(1) パラジウム(0)及び白金(0)錯体の発光特性と励起状態 biphep や binap あるいはそれらの誘導体を含むパラジウム(0)、白金(0)錯体は、溶液中室温で 10-30%の範囲の量子効率で発光することが明らかとなった。発光寿命と量子効率の結果から励起状態に関する基本的な速度パラメータ (放射速度定数や無放射速度定数など) を求めた (表 1)。これらの結果を解析の結果、いずれも三重項状態と一重項状態が熱平衡になっていると結論付けられた。また、binap 錯体の方が biphep 錯体よりも発光効率が低いが、これは発光エネルギーの低下に伴って非輻射遷移の速度が上昇したためと考えられる。これらの励起状態は MLCT 状態であり、また室温での発光は主に一重項状態から生じていることが分かった。表 1 を見て分かるとおり、これらの錯体の放射速度定数は



ほとんど同じであり、錯体の発光効率は無放射遷移速度の大小で決まっている。よってこれらの発光の効率向上のためには非輻射の失活を押さえることが重要と考えられた。

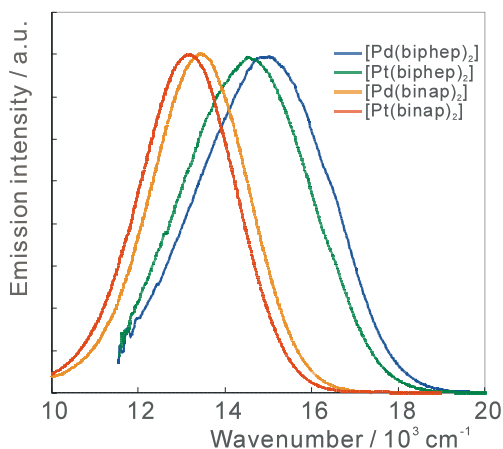


図1 ビス (ジホスフィン) 型Pd(0)、Pt(0)錯体の発光スペクトル

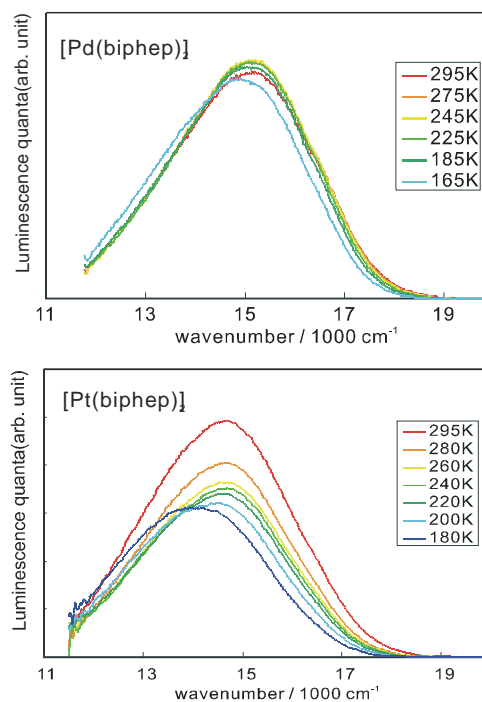


図2 Pd(biphep)<sub>2</sub>とPt(biphep)<sub>2</sub>の発光スペクトルの温度変化。

表 1 ビス (ジホスフィン) 型パラジウム錯体の発光パラメータ

complex	absorption $\nu_{\max}$ $10^3 \text{ cm}^{-1}$	emission $\nu_{\max}$ $10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\tau$ $10^{-6} \text{ s}$	$\phi$	$k_r^b$ $10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^b$ $10^5 \text{ s}^{-1}$
[Pd(binap) <sub>2</sub> ]	19.2	13.4	2.6	0.32	1.2	2.6
[Pt(binap) <sub>2</sub> ]	18.9	13.1	1.25	0.12	0.99	6.8
[Pd(biphep) <sub>2</sub> ]	22.9	15.0	3.2	0.38	1.2	1.9
[Pt(biphep) <sub>2</sub> ]	22.7	14.5	2.4	0.27	1.1	3.0

また、三脚状ホスフィン配位子が結合した [Pd(triphos)(PPh<sub>3</sub>)] の励起状態構造についての考察も行った。なお、triphos は 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane を表す。この錯体は四面体構造を有し、トルエン溶液中で 600nm 付近に発光を示すが、発光減衰が 2 成分の指数関数となることが分かっており、その励起状態の振舞に注目している。励起状態において triphos の一つのジフェニルホスフィノ基がパラジウムから解離することが考えられたため、粘度の異なる溶媒中で発光減衰極性の測定を行った。その結果、図3に示すとおり、短寿命成分は減衰の傾きが一致しているのに対し、長寿命成分は溶媒の粘度が高い程強度が弱くなることがわかった。このことから、長寿命成分への移行が高粘度溶媒では押えられることが分かり、上述の仮定が支持される結果となった。

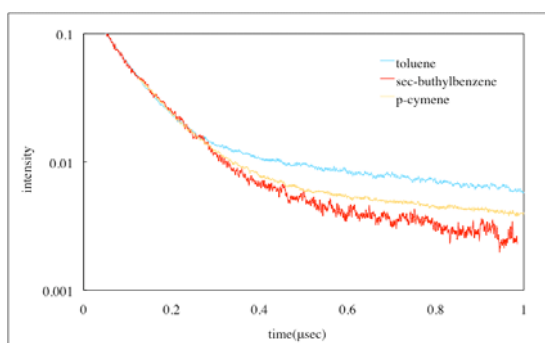


図3 各種の溶媒中における [Pd(triphos)(PPh<sub>3</sub>)] の発光減衰曲線

## (2) 銀(I)錯体の分光特性の測定と解析

銀(I)イオンに dppe (bis(diphenylphosphino)ethane) や dppbz (bis(diphenylphosphino)benzene) が 2 分子配位した錯体が溶液中で発光することはすでに本研究室で明らかとなっている。本年度はこれらの錯体が様々な温度や、ポリマー膜中、加圧下など各種の環境下でどのような発光を示すかについて詳細に検討を加えた。

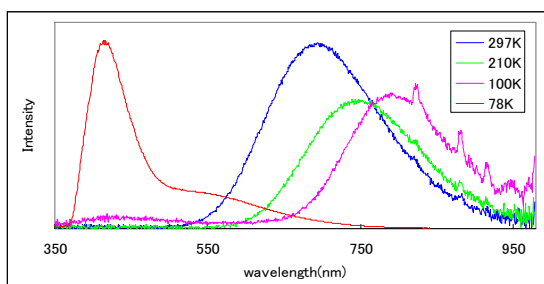


図4 [Ag(dppe)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> のエタノール溶液中の発光スペクトル温度変化

[Ag(dppe)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>、[Ag(dppbz)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> いずれも固

体では 400nm 付近に発光を示すのに対し、アルコール溶液中では 600nm 以上の長波長部に発光を示す。これらの溶液の温度を下げていくと、発光スペクトルはまず長波長シフトを示し、溶媒の融点付近の狭い温度範囲で急激なブルーシフトが起こること、100K 以下の温度ではきわめて強い青色発光を示すことが判明した。(図4) また、PMMA ポリマー膜中では青緑色発光を示した (図5)。これらの結果は、励起状態での平面型への構造変化が生じていると考えることで、以下のように解釈が可能である。溶液中では励起状態において、より低エネルギーである平面型構造に変化し、凍結剛体溶媒中ではその変化が抑えられ、ポリマー膜中では多少の変化が可能と考えられる。これらの結果を説明することができる。さらに、試料を KBr 錠剤中に分散させ、加圧した後に発光を測定したところ、加圧の際の圧力が強い方がより長波長側に発光を観測した。当初加圧下では構造変化が抑えられ、より高エネルギー側の発光が見られると予想したが、結果はこの予想に反するものであった。これについては今後再現性をチェックする必要があると思われる。溶液中 (温度変化も含む)、固体、ポリマー膜中の結果はいずれも励起状態での平面型への構造変化で説明できるものであり、銀錯体は銅(I)やパラジウム(0)に比べて、大きな構造変化が励起状態生じても発光強度の低下が見られないことが分かった。

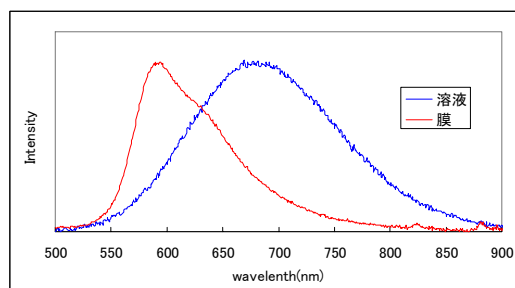


図5 [Ag(dppe)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> の溶液と PMMA 膜中の発光スペクトル

(3) 銅(I)錯体発光と励起状態 フェナンスロリン誘導体を含む銅(I)錯体の発光はよく知られており、1,10-フェナンスロリンの 2,9-位にバルキーな置換基を有する配位子をもつ錯体は強発光性であることが知られている。

これはこの 2,9-位の置換基によって、励起状態での平面化歪みが抑えられることが原因であることが確立している。また、フェナンスロリン配位子と、ジホスフィン配位子が混合配位した錯体の発光についても多くの例が報告されている。今回はホスフィン部分とジイミン部分を両方含むホスフィノキノリンを含

む銅(I)錯体について特に固体状態の発光について検討を加えた。ジイミン部分に隣接する位置にメチル基を有するホスフィノキノリン(PPh<sub>2</sub>qna)と置換基を有しないホスフィノキノリン(PPh<sub>2</sub>qn)を配位子に選び、これら2つの配位子を有する錯体の発光に差が見られるかどうかを検討した。その結果それぞれの配位子が2個銅(I)に配位した[Cu(PPh<sub>2</sub>qn)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>と[Cu(PPh<sub>2</sub>qna)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体の単離に成功し、X線構造解析で構造を決定した。両者の構造(図6aとb)は類似しており、ゆがんだ四面体構造であった。

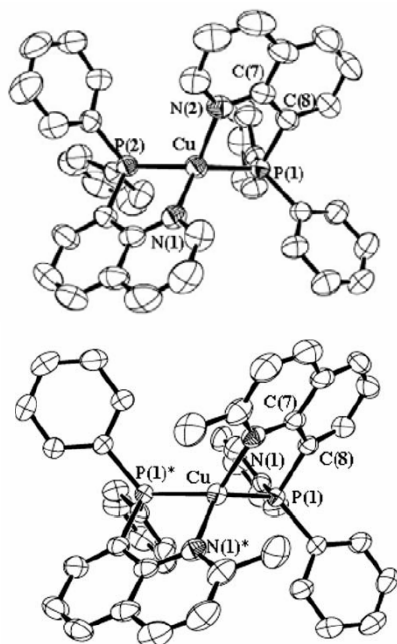


図 6 a) [Cu(PPh<sub>2</sub>qn)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(上図)と b) [Cu(PPh<sub>2</sub>qna)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(下図) の構造

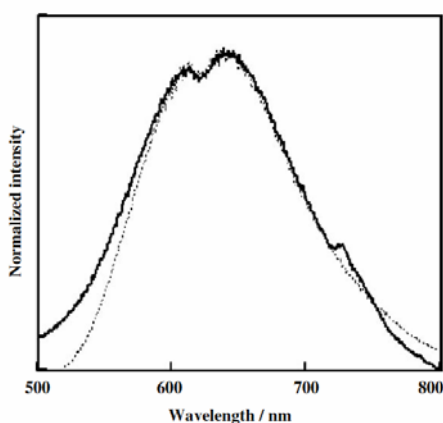


図 7 固体状態の[Cu(PPh<sub>2</sub>qn)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)(実線)と[Cu(PPh<sub>2</sub>qna)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)(波線)の発光スペクトル

これらの錯体の固体状態の発光は極めてよく似ており(図7)、構造の類似性を反映した結

果となっている。残念ながら、両者とも溶液中ではほとんど発光を観測することはできなかった。PPh<sub>2</sub>qnaのメチル基が1個のみであり、構造変化を抑制するのには役不足であると考えられることが、溶液中での発光が弱い原因であると考えた。

#### (4) 全体を通しての考察

- ① 今回測定した Cu(I)、Ag(I)、Pd(0)、Pt(0)の4つの金属種の錯体はすべて励起状態において構造が四面体から平面型に近くなる構造変化が生じると考えられ、それによって発光エネルギーは大きく長波長側へシフトする。
- ② 銅(I)、パラジウム(0)、白金(0)錯体の場合は、配位子の置換基の大きさが不足している場合、錯体の励起状態での構造変化が大きくなり、それにともない、発光強度が弱くなっていく傾向が顕著に観測されたが、銀(I)錯体では発光波長のシフトが極めて大きくなるような状況下においても強い発光が観測された。
- ③ これら d10 電子配置をもつ錯体は、溶媒の粘度、温度などの環境の変化によって敏感に発光特性が変化することが明らかとなり、これも励起状態の構造変化と密接にかかわっていると考えられる。
- ④ 今後これらの構造変化を積極的に制御することによって、波長、発光強度をコントロールすることができると考えられ、強発光性材料の開発につながると共に、温度等のセンサーへの応用も可能になると思われる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) T. Tsukuda, C. Nishigata, K. Arai, and T. Tsubomura, "Photophysical properties of copper(I) and zinc(II) complexes containing phosphinoquinoline ligands" *Polyhedron*, **28**, 7-12 (2009). 査読有
- 2) 坪村太郎, 佃俊明, 松本健司, "発光性 d10 遷移金属錯体", *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **52**, 29-42 (2008). 査読有
- 3) T. Tsukuda, S. Maeda, M. Yasui, T. Tamane, and T. Tsubomura, "Structure of Barium(II) complex sandwiched by a Schiff Base Macrocyclic", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 358-360. (2008). 査読有
- 4) T. Tsubomura, Y. Ito, S. Inoue, Y. Tanaka, K. Matsumoto, and T. Tsukuda, "Strongly Luminescent Palladium(0) and Platinum(0) Diphosphine Complexes", *Inorg. Chem.*, **47**, 481-486 (2008). 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- 1) 川瀬万里奈・大力歩・松本健司・佃俊明・坪村太郎, “ホスフィンスルフィドを含む銀(I)錯体の発光とメカノクロミズム”, 日本化学会第89春季年会、船橋、2009年3月28日
- 2) 佃俊明・竹花渉・菊地正太・嵯峨野翠・松本健司・坪村太郎, “ジアミノピリジン三座配位子を用いた混合配位型イリジウム(III)錯体の合成とルミネッセンス”, 日本化学会第89春季年会、船橋、2009年3月29日
- 3) 鈴木啓太・松本健司・佃俊明・坪村太郎, “アミド基を有するビス(オキサゾリニル)ピリジン錯体の合成と発光”, 第58回錯体化学討論会、金沢、2008年9月20日
- 4) 佃俊明・大力歩・川瀬万里奈・松本健司・坪村太郎, “ホスフィンスルフィドが配位した混合配位型d10 金属錯体の構造とルミネッセンス”, 第58回錯体化学討論会、金沢、2008年9月21日
- 5) 山口雅之・松本健司・佃俊明・坪村太郎, “ホスフィンスルフィドが配位した白金錯体の合成と分光学的特性”, 第58回錯体化学討論会、金沢、2008年9月21日
- 6) 佃俊明・木村馨・宮川祐美・松本健司・坪村太郎, “様々な置換フェナントロリン類を用いた混合配位型銅(I)錯体のルミネッセンス”, 第21回配位化合物の光化学討論会、相模原、2008年8月5日
- 7) 原千鶴・印牧宏政・松本健司・佃俊明・坪村太郎, “低配位数Pd(0)錯体の発光”, 第21回配位化合物の光化学討論会、相模原、2008年8月5日
- 8) 松本健司・上杉晋平・溝口淳・佃俊明・坪村太郎, “銅(I)-ビス(N-複素環カルベン)錯体の構造と発光特性”, 第21回配位化合物の光化学討論会、相模原、2008年8月5日
- 9) 伊藤康裕・佃俊明・松本健司・坪村太郎, “二座ホスフィン配位子を含むパラジウム(0)錯体の光化学”, 第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月26日
- 10) 原千鶴・仲谷俊樹・松本健司・佃俊明・坪村太郎, “三脚状ホスフィンを有するパラジウム(0)錯体の発光”, 第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25日
- 11) 大力歩・佃俊明・松本健司・坪村太郎, “ホスフィンスルフィドを用いたd10金属錯体のルミネッセンス”, 第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25日

12) 佃俊明・井上里乃・広川玲子・松本健司・坪村太郎, “ジイミンを架橋配位子とした混合配位型銅(I)錯体の構造とルミネッセンス”, 第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25日

13) 山口雅之・松本健司・佃俊明・坪村太郎, “ホスフィンスルフィドを含む白金(II)錯体の合成と分光学的特性”, 第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25日

14) 松本健司・五十嵐健二・佃俊明・坪村太郎, “ビス(N-複素環カルベン)配位子を有するd<sup>10</sup>金属錯体の合成と発光特性”, 第57回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25日

15) 伊藤康裕・上杉綾・沼口智子・佃俊明・松本健司・坪村太郎, “パラジウム(0)ジホスフィン錯体と有機ハロゲン化物の光化学反応”, 第20回配位化合物の光化学討論会、神戸、2007年8月7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]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

坪村太郎 (TARO TSUBOMURA)  
成蹊大学・理工学部・教授  
研究者番号: 70188621

### (2) 研究分担者

佃俊明 (TOSHIAKI TSUKUDA)  
成蹊大学・理工学部・助教  
研究者番号: 70372943

松本健司 (KENJI MATSUMOTO)  
成蹊大学・理工学部・ポスト・ドクター  
研究者番号: 30398713  
(現在九州大学大学院所属)

### (3) 連携研究者

なし

以上