

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810052

研究課題名(和文)水素結合により誘起された長寿命発光性イリジウム錯体の構築

研究課題名(英文)Construction of Long-Lived Luminescent Iridium(III) Complexes Inducing by Hydrogen Bonding

研究代表者

菅谷 知明(SUGAYA, Tomoaki)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：30633367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子間相互作用の一つである水素結合は、物質の発光挙動を誘起する効果がほとんどないと考えられてきた。本研究では、相補に強固な分子間水素結合を有する発光性イリジウム(III)錯体を構築することで、水素結合による発光挙動の誘起効果を検討した。得られた錯体の発光挙動を調べた結果、水素結合を有するダイマー体は、水素結合を有しないモノマー体に比べ、発光強度を示す発光量子収率が2倍程度に増強され、水素結合によって発光挙動が誘起される錯体系の構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen bonding which is one of the intermolecular interaction has been considered hardly inducing the luminescent behavior of the compounds. In this project, I attempt the construction of the luminescent iridium(III) complexes having strong complementary dual hydrogen bonding. As the result of the measurement of the luminescent behavior of the obtained complexes, the quantum yield value of dimer complexes are twice as large as those of monomer complexes because of suppression of non-radiative process.

研究分野：化学

キーワード：金属錯体 イリジウム 発光 水素結合

1. 研究開始当初の背景

発光性物質は、古くから知られており、近年では有機 EL 素子などの機能性材料の観点から盛んに研究されている。中でも、遷移金属錯体は多様な発光パス(三重項 MLCT、配位子内遷移、金属金属間相互作用)が存在し、一重項-三重項項間交差過程による長寿命リン光物質の形成が容易なことから、特に着目されている。これらの発光性金属錯体は、発光特性制御の観点からも様々な研究がなされている。発光特性の制御は、主に分子内のチューニングによる制御、分子間相互作用を利用した制御の2つに分類される。分子内の効果は、配位子の電子供与性・受容性置換基の影響や、立体的なかさ高さの観点から、分子間の効果は、金属有機構造体(MOF)に代表される配位結合や、分子間の π スタッキングや金属-金属間相互作用などの観点から挙げられる。しかし、本研究課題に挙げた水素結合を利用した発光特性制御の研究はほとんどなされていないのが現状である。一般に、水素結合はエネルギー放出を伴う振動を起こしやすいため、発光挙動の誘起には適さないと考えられているが、強固に水素結合された分子系を構築することで、水素結合の振動モードを抑制し、励起エネルギーの散逸を防ぎ、発光挙動の誘起されたシステムの創製が可能になるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、光励起状態の分子系に電子移動と連動したプロトン移動を導入し、水素結合を介した相互作用をもつ発光物質の構築を目指す。発光性イリジウム錯体として、発光の基幹ユニットとなる2つの2-フェニルピリジル配位子(以下 ppy とする)誘導体と、分子間水素結合を誘起する 2,2'-ビイミダゾレート配位子(以下 Hbim とする)を配位させた水素結合ダイマー錯体 **1** $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{Hbim})]_2$ を設計した。**1** のような分子系を確立することで、これまでの発光素子にはみられなかった長寿命のリン光材料になり得ると考えている。

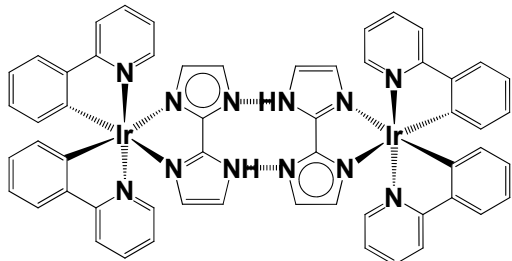


図 1. 水素結合ダイマー錯体 **1**

我々のグループでは、相補的な水素結合を形成する Hbim 配位子を用いた遷移金属錯体について研究してきた。例えば、Hbim 配位子が相補的な水素結合を持つ Re^{III} 錯体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{Hbim})]_2$ は、電気化学的な酸化還元反応により、 $\text{Re}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{III}}$ と $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$ の混合原

子価状態が安定化されることが分かった。これは、電子的な相互作用ではなく、水素結合内のプロトン移動が関係し、それぞれの混合原子価状態が安定化しているものと考えられる。つまり、 $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$ の場合には Re^{III} 錯体側にプロトンが2つ移動して、 Re^{IV} 錯体側にはプロトンが存在しない状態をとる。そのため、それぞれの錯体が別の電位で酸化還元反応を示し、混合原子価錯体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{H}_2\text{bim})] \cdot [\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{bim})]^+$ の状態で安定化されると考えられる。(M. Tadokoro *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938.)

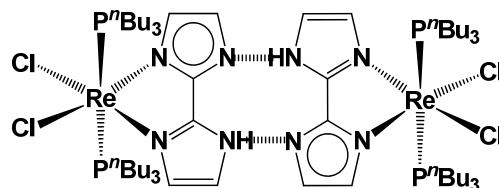


図 2. $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{Hbim})]_2$ 水素結合ダイマー錯体

上記の例は、基底状態で電子移動と連動したプロトン移動を引き起こすことによって、混合原子価状態を安定化させているが、本研究ではそれを拡張し、光励起状態の分子系に電子移動と連動したプロトン移動を導入し、水素結合を介した相互作用をもつ発光物質の構築並びに、光励起に伴う電子移動を誘起した物質群の創製を最終目標とする。

3. 研究の方法

水素結合ダイマー錯体 **1** の前駆体となるモノマー錯体、 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{bim})]^+$ 塩 **1'** の誘導体 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{bim})]^+$ (tpy = 2-(*p*-tolyl)pyridine) **2'** は、2008 年に Wenger らによって報告されている。(O. S. Wenger *et al. Chem. Commun.* **2008**, 4267.) そこで、上記論文の合成法を参考にフェニルピリジル配位子を用いたモノマー錯体を合成した。さらに、目的物である水素結合ダイマー錯体はモノマー錯体を塩基性溶液から再結晶することで得た。得られた錯体の分光学的性質や電気化学的性質、発光特性を検討することで、水素結合の有無による発光挙動の差を詳細に検討した。また、フェニルピリジル部位の置換基効果を検討するために、種々のフェニルピリジル配位子を用いた錯体も新たに合成し、発光特性を検討した。発光メカニズムの解明には、発光スペクトルの結果と、DFT 計算によるそれぞれの錯体のエネルギー状態から考察した。

4. 研究成果

(1) モノマー錯体 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{C}^n\text{N})_2(\text{H}_2\text{bim})](\text{ClO}_4)$ (C^nN = ppy; (**1'**), tpy (**2'**), piq (1-phenylisoquinoline); (**3'**), bzq (benzo[*h*]quinoline); (**4'**), MeOppy (2-(4-methoxyphenyl)pyridine); (**5'**), dfppy (2-(2,4-difluoro-phenyl)pyridine); (**6'**)) ダイマー錯体 $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{C}^n\text{N})_2(\text{Hbim})]_2$ (C^nN = ppy; (**1**), tpy; (**2**), piq; (**3**), bzq; (**4**), MeOppy; (**5**),

dfppy; **(6)**)をそれぞれ合成した。得られた錯体の構造を明らかにするために、単結晶 X 線構造解析を実施した。その一例を下記に示す。モノマー錯体である、**1'**は、図 3 に示すとおり、H₂bim 配位子と対イオンである過塩素酸イオンの酸素原子と強い水素結合をしていることが確認された。このことは、この錯体系が強い水素結合を形成しやすいことを示唆している。

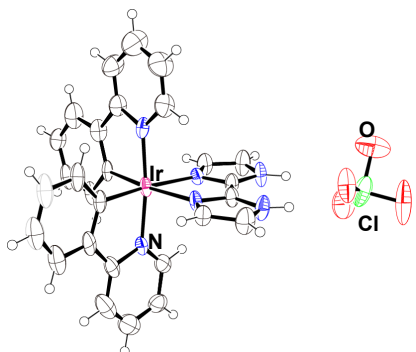


図 3. [Ir^{III}(ppy)₂(H₂bim)](ClO₄) (**1'**)の結晶構造

水素結合ダイマー錯体 **2** の結晶化にも成功し、Hbim⁻配位子同士が相補的に強い水素結合を有していることが確認された。(分子間 N⁺⋯N⁻ の距離 = 2.719(13) Å)

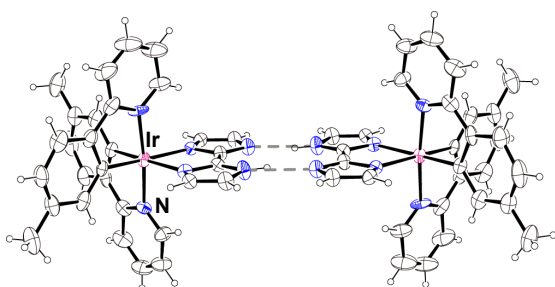


図 4. [Ir^{III}(tpy)₂(Hbim)]₂ (**2**)の結晶構造

(2) 発光スペクトル、吸収スペクトルの結果から、非極性溶媒であるジクロロメタン (CH₂Cl₂) 中において水素結合型ダイマー錯体 **1**~**6** の発光極大波長、吸収極大波長はモノマー錯体 **1'**~**6'** と比較して、それぞれ約 10 nm 長波長シフトした。しかし、極性溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) 中では、ダイマー錯体の発光極大波長と吸収極大波長がモノマー錯体と一致した。そのため、CH₂Cl₂ 中では水素結合型ダイマー構造が保たれるが、DMF 中では溶媒自身が錯体と水素結合を形成し得るため錯体間の水素結合が切れ、モノマー錯体と似た構造をとっているものと推察される。また、CH₂Cl₂ 中における発光量子収率は、得られたダイマー錯体すべてが、モノマー錯体に比べて、配位子によって差はあるものの概ね 2 倍程度高い値になることが確認された。特に錯体 **2** は 83% と極めて高い値を示した。このことからフェニルピリジル配位子の依らず、相補的な水素結合を有するダイマー錯体の発光挙動は向上することが

確認された。また、発光の輻射速度定数 k_r 、無輻射速度定数 k_{nr} を算出した結果、ダイマー錯体を形成することで、 k_{nr} が低下しており、強固な水素結合により熱的な失活が抑制され、発光が誘起されていることが示唆された。

(3) 水素結合ダイマー錯体とモノマー錯体のサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した結果、モノマー錯体はイリジウム中心の一電子酸化波が可逆的に生じたが、ダイマー錯体の場合、モノマー錯体よりも低電位側に不可逆な一電子酸化波が生じ、さらにモノマー錯体とほぼ同じ位置に可逆な一電子酸化波が生じた。さらに、電位を連続的に掃引すると、この酸化波は連続的に変化することが分かった。このことは、イリジウム中心の酸化に伴って、強固な水素結合ダイマー間でプロトンが移動していることを移動していることを示す結果である。また、TD-DFT 法を用いて、発光挙動にかかわる電子軌道を調べた結果、水素結合ダイマー錯体では、片側のモノマーユニット内の遷移に加え、ユニット間での遷移も生じる結果を得た。このことは、励起状態におけるダイマー内での電子移動とプロトン移動が協奏して生じていることを示唆するものである。

これらの結果は、これまで、水素結合は発光挙動を誘起することが難しいと考えられていたが、適切な分子設計を施すことで発光挙動を誘起できることを示すものである。今後は、非対称な水素結合ダイマー錯体を構築し、光励起に伴う電子移動を更に誘起した物質群の創製を目指す。

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 11 件) (すべて査読有)

- ① Yukika Sobue, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Msahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, Koji Ishihara, “Reaction mechanism of diphenylborinic acid with *D*-fructose in aqueous solution”, *J. Mol. Liq.*, **2016**, *217*, 29–34. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.062.
- ② Keito Fukuda, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara, “Crystal structure of [5-bromo-2-(pyridin-2-yl-κN)-phenyl-κC¹](pentane-2,4-dionato-κ²O,O')-platinum(II)”, *Acta Cryst.*, **2015**, *E71*, 1259-1261. DOI: 10.1107/S2056989015017478.
- ③ Yohei OhkodaA, Akane Asaishi, Tomoya Namiki, Tomoaki Hashimoto, Midori Yamada, Koichiro Shirai, Yuta Katagami, Tomoaki Sugaya, Makoto Tadokoro, Akiharu Satake “*D*_{3h} Symmetric Porphyrin-Based Rigid Macrocyclic Ligands for Multicofacial Multinuclear Complexes in a

- One-Nanometer-Size Cavity”, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11745-11756. (Selected as a Hot Paper) DOI: 10.1002/chem.201501854.
- ④ Masatoshi Kishi, Takaaki Terada, Yu Kuraishi, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, Kazuko Matsumoto, “Axial ligand effect on the reaction mechanism of head-to-head pivalamidato-bridged Pt(III) binuclear complex containing an equatorial bromide ligand with acetone”, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *433*, 45-51. DOI: 10.1016/j.ica.2015.04.020.
- ⑤ Makoto Tadokoro, Yuki Ohhata, Yuriko Shimazaki, Shin'ichi Ishimaru, Teppei Yamada, Yuki Nagao, Tomoaki Sugaya, Kyosuke Isoda, Yuta Suzuki, Hiroshi Kitagawa, Hiroshi Matsui, “Anomalous Enhancement of Proton Conductivity for Water Molecular Clusters Stabilized in Interstitial Spaces of Porous Molecular Crystals”, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13698-13709. DOI: 10.1002/chem.201402900.
- ⑥ Yuki Furikado, Tomomi Nagahata, Takuya Okamoto, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, Koji Ishihara, “Universal Reaction Mechanism of Boronic Acid with Diol in Aqueous Solution: Kinetics and the Basic Concept of a Conditional Formation Constant”, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 13194-13202. DOI: 10.1002/chem.201403719.
- ⑦ Keiji Ohno, Tomoaki Sugaya, Masaru Kato, Noriko Matsumoto, Ryoko Fukano, Yasuyo Ogino, Sumio Kaizaki, Takashi Fujihara, Akira Nagasawa, “Lattice Water-Induced Helical Stacking of Tartrate-Bridged Dinuclear Palladium(II) Complexes: The Role of Hydrogen Bonding”, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 3675-3679. DOI: 10.1021/cg500143w.
- ⑧ Takuya Okamoto, Asumi Tanaka, Eisuke Watanabe, Takehiro Miyazaki, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, “Relative Kinetic Reactivities of Boronic Acids and Boronate Ions toward 1,2-Diols”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2389-2395 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201400040.
- ⑨ Masashi Ozawa, Naoto Kawayauchi, Yoko Mishima, Ayako Sugiue, Mizuho Ueno, Kyosuke Isoda, Masao Sakakura, Tomoaki Sugaya, Makoto Tadokoro, “Identification of Al-dtpa-PO₄ Ternary Complex Inhibiting Hydration of Alumina Electrodes in Electrolytic Capacitors”, *ChemElectroChem*, **2014**, *1*, 354-357. DOI: 10.1002/celec.201300098.
- ⑩ Masatoshi Matsuura, Takashi Fujihara, Masaki Kakeya, Tomoaki Sugaya, Akira Nagasawa, “Dinuclear Niobium(III) and Tantalum(III) Complexes with Thioether and Selenoether Ligands [{M^{III}X₂(L)₂(μ-X)₂(μ-L)] (M = Nb, Ta; X = Cl, Br; L = R₂S, R₂Se): Syntheses, Structures, and the Optimal Conditions and the Mechanism of the Catalysis for Regioselective Cyclotrimerization of Alkynes”, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 288-298. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.07.035.
- ⑪ Tomoaki Sugaya, Takeshi Ohba, Fumiya Sai, Shigeru Mashima, Takashi Fujihara, Kei Unoura, Akira Nagasawa, “Syntheses and Properties of Dinuclear Group 6 Metal Complexes with the Zwitterionic Sulfur Donor Ligand Bis(*N,N*-diethylamino)carbeniumdithiocarbonylate”, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3441-3450. DOI: 10.1021/om300831y.
- [学会発表] (計 57 件)
- ① Tomoaki Sugaya, Fumi Takahashi, Saori Takata, Kyosuke Isoda, Makoto Tadokoro, Koji Ishihara, “Hydrogen Bond Induced Photoluminescence Behavior of Iridium(III) Complexes”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ② Mari Takata, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, Koji Ishihara, “Syntheses and Properties of Iridium(III) Complexes with Boronic Acid Ligands and Their Reactivity towards D-Fructose”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ③ Yota Suzuki, Daichi Matsukawa, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara, “Relative kinetic reactivities of boronic acid and boronate ion”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ④ Keito Fukuda, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, Koji Ishihara, “Syntheses of Cyclometalated Square-planar Platinum(II) Complexes with Boronic Acid Ligands and Their Reactivities toward D-Fructose” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ⑤ Yu Kamezaki, Takaaki Terada, Junya Toda, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, Kazuko Matsumoto, “Influence of the equatorial halide ligands on the axial ligand substitution reactions of pivalamidato-bridged Pt(III) binuclear

- complexes with halide ions and olefins”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ⑥ Yui Tabei, Yuri Fujioka, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara, “Syntheses and Properties of Iridium(III) Complexes Bearing Diol Ligands and their Reactivity to Boric acid”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ⑦ Yuta Samukawa, Yiqing Gu, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara, “Syntheses and Properties of Platinum(IV) Complexes Having Diol Moiety and Their Reactivity to Boric Acid” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ⑧ Yukika Sobue, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, Koji Ishihara, “Kinetic Study on the Reaction of Diphenylborinic Acid with D-fructose”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/15-20, Honolulu, USA.
- ⑨ 高田紗織, 高橋芙美, 菅谷知明, 岡田里菜, 亀渕萌, 田所誠, 「水素結合型イリジウム錯体の特異な発光挙動」, 錯体化学会第65回討論会, 2015/9/21, 奈良女子大学, 奈良.
- ⑩ 高田麻里, 菅谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 小谷明, 石原浩二, 「ボロン酸部位を有する発光性 Ir(III)錯体の合成及び D-fructose に対するセンシング性の評価」, 錯体化学会第65回討論会, 2015/9/21, 奈良女子大学, 奈良.
- ⑪ 高橋芙美, 菅谷知明, 藤原隆司, 磯田恭佑, 田所誠, 「水素結合型イリジウム錯体の発光挙動」, 第26回配位化合物の光化学討論会, 2014/08/07, 首都大学東京, 東京.
- ⑫ 高橋芙美, 菅谷知明, 鈴木陽, 磯田恭佑, 田所誠, 「水素結合型イリジウム錯体の PCET 発光挙動」, 錯体化学会第63回討論会, 2013/11/03, 琉球大学, 沖縄.

その他 45 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅谷 知明 (SUGAYA, Tomoaki)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号 : 30633367