

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248022

研究課題名(和文) 強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製と機能材料への展開

研究課題名(英文) Development of Transition Metal Complexes Showing Intense and Long-lived Emission and Its Applications to Functional Materials

研究代表者

喜多村 昇 (Kitamura, Noboru)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：50134838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,000,000円

研究成果の概要(和文)：2,2'-bpyにアリールホウ素基(B)を導入したB2-bpyを有する[Ru(B2-bpy)_n(bpy)_{3-n}]²⁺ (n = 1～3)においては、nの増加とともにMLCT吸収帯のモル吸光係数および発光量子収率も増大し、n = 3錯体では世界最強の発光収量 = 0.43を達成した。また、1,10-phenにBを導入した[Ru(B2-phen)₃]²⁺錯体では発光収量 = 0.29、発光寿命 = 8.7 マイクロ秒を示し、強発光・長発光寿命錯体の創製を達成した。カルボン酸を有する[Mo₆I₈L₆]²⁻においては強発光(0.64)・長励起寿命(340マイクロ秒)を達成した。

研究成果の概要(英文)：For Ru(II) complexes having multiple (triarylboryl)ethynyl groups in 2,2'-bipyridine (B2-bpy, [Ru(B2-bpy)_n(bpy)_{3-n}]²⁺ (n = 1～3)), an increase in n rendered that of the molar absorption coefficient of the MLCT absorption band and the emission quantum yield. We demonstrated successfully the emission yield = 0.43 for [Ru(B2-bpy)₃]²⁺, which was the most intense among those of polypyridine Ru(II) complexes hitherto reported. We also revealed that [Ru(B2-phen)₃]²⁺ (phen = 1,10-phenanthroline) showed simultaneously intense (yield = 0.29) and long-lived emission (lifetime = 8.7 microsecond). For octahedral hexametal Mo(II) clusters, we showed that [Mo₆I₈L₆]²⁻ possessing terminal carboxylate ligands (L) showed simultaneously intense (yield = 0.64) and long-lived emission (340 microsecond). It was also found that the spectroscopic and photophysical properties of [Mo₆X₈L₆]²⁻ (X = Br, I; L = carboxylate) were controlled synthetically by the acid dissociation equilibrium constant of L.

研究分野：光化学

キーワード：強発光 長励起寿命 金属6核クラスター ルテニウム錯体 ゼロ磁場分裂

1. 研究開始当初の背景

申請者は最近、強発光かつ長励起寿命を示す2種類の分子系を見出している。1つは Fig. 1 に示すトリアリールホウ素置換基を有するトリス1,10-phenanthroline(phen)型 Ru(II) 錯体 (RuB) である。置換基を持たない Ru(phen)₃²⁺ 錯体の室温・CH₃CN 中の発光量子収率 (Φ_{em}), 励起寿命 (τ_{em}) は各々0.045, 0.42 μs であるのに対し, RuB は Φ_{em} = 0.11, τ_{em} = 12 μs の強発光・長励起寿命を示し, ポリピリジン系 Ru(II)錯体として世界最長の励起寿命を示す。一方, Fig. 2 に一般構造を示す正八面体型金属6核クラスター錯体 ([M₆E₈L₆]^{Z±}; M = 金属元素, E = キャップ配位子, L = ターミナル配位子) として, [Mo₆I₈(n-C₃F₇COO)₆]²⁻ が CH₃CN 中, 298 K において Φ_{em} = 0.59, τ_{em} = 300 μs の強発光・長励起寿命を示す事を見出した。これらの結果は, これまで論理的に困難と思われてきた強発光・長励起寿命の新奇な機能分子・材料の創製が可能である事を示すものである。

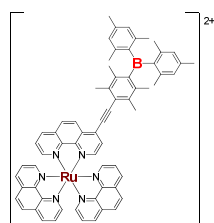


Fig. 1 RuB 錯体の構造

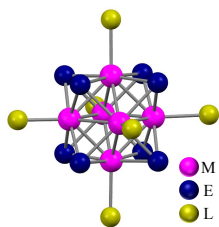


Fig. 2 正八面体型金属6核クラスター ([M₆E₈L₆]^{Z±}) の構造

2. 研究の目的

以上の背景のもと, 本研究においては以下の項目を中心に研究を進める。

2-1 トリアリールホウ素置換 Ru(II) 錯体に基づく強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製

トリアリールホウ素誘導体はアリール基のπ軌道 (π(aryl)) からホウ素原子上の空の p 軌道 (p(B)) への分子内電荷移動 (π(aryl)-p(B) CT) を示す。この π(aryl)-p(B) CT と Ru(II) - 配位子間の metal-to-ligand charge transfer (MLCT) を相乗的に相互作用させることにより, トリアリールホウ素置換配位子を有する遷移金属錯体において強発光性と長励起寿命を達成させることが可能である。即ち, これらの錯体においては中心金属からホウ素原子まで電荷移動が起こるため, 励起遷移双極子モーメント (μ_c) が増大し強発光性になる: k_c (発光速度定数) ∝ μ_c²。また, アリールホウ素置換 Ru(II)錯体は, 非発光性の励起 dd 状態を経由せずに発光するため長励起寿命となる。トリアリールホウ素置換配位子の構造最適化を通して Ru(II)錯体の強発光・長励起寿命化を実現する。

2-2 正八面体型金属6核クラスターに基づく強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製

種々の [M₆E₈L₆]^{Z±} の中で, {Mo₆X₈}⁴⁺ (X = Br, I) 骨格を有する錯体が強発光・長励起寿命を示す。そこで, 種々の [Mo₆X₈L₆]²⁻ (L = Br, I, 種々のアルキルカルボン酸類) クラスター錯体を合成し, 溶液・固相系における光物性を詳細かつ系統的に明らかにすることにより新規な強発光・長励起寿命金属6核クラスター錯体を創製する。

2-3 遷移金属錯体の強発光・長励起寿命化の物理化学的解明

2-1, 2-2 の研究で明らかにしたデータを基に, 更なる精密な光物性測定, 種々の発光パラメータの決定, 理論計算等を通して強発光・長励起寿命を与える物理化学的な機構を解明する。

2-4 強発光・長励起寿命遷移金属錯体の機能材料への展開

2-2 の項目の研究対象である [Mo₆X₈L₆]²⁻ (X = Br, I) クラスター錯体は近赤外領域に発光を示すことから, 発光イメージングや発光材料として期待される。強発光・長励起寿命を有する [Mo₆X₈L₆]²⁻ を取り上げ, L との化学結合を介してクラスター錯体を高分子フィルムや微粒子に修飾した強発光・長励起寿命イメージング材料の創製へと研究を展開する。

以上の研究を通して, 遷移金属錯体に基づく強発光と長励起寿命を併せ持つ新奇な遷移金属錯体を創製し, それらを高性能・高機能発光材料開発へと展開することを目的とした。

3. 研究の方法

アリールホウ素置換基を有する Ru(II)錯体および Mo(II) 6核クラスター錯体の合成は既存の方法を用いて行い, 同定には現有・共用設備である ¹H-NMR, X 線構造解析装置, 元素分析, ES-MS 等により行った。

錯体の吸収・発光測定は各々 Hitachi U-3900H 分光光度計および Hamamatsu Photonics PMA-11 マルチチャンネル光検出器を用いた。発光寿命測定には Hamamatsu Photonics C4334 ストリークカメラを, 試料の励起には Lotis-TII LS-2137 Nd:YAG レーザーの第三光調波 (355 nm) を, また, 温度制御下の分光測定には Oxford Instruments Optistat CF 液体ヘリウム用クライオスタットを用いた。電気化学測定は BAS ALS-701D 電気化学アナライザーを用いた。

4. 研究成果

4-1 トリアリールホウ素置換 Ru(II) 錯体に基づく強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製

Ru(II)錯体の吸収・発光スペクトル (吸収極大波長 (λ_{abs}), モル吸光係数 (ε / M⁻¹cm⁻¹) および発光挙動 (極大波長 (λ_{em}), 発光量子収率 (Φ_{em}), 発光寿命 (τ_{em})) に対する配位子へのアリールホウ素置換基導入による影響を系統的に調べるため, Fig. 3 に示した一連の 2, 2'-ピリジン (bpy) 型 Ru(II)錯体

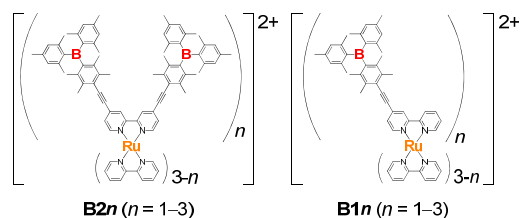


Fig. 3 新規アリールホウ素置換 Ru(II)錯体の構造

Table 1 アリールホウ素置換 Ru(II)錯体の吸収・発光特性 (CH₃CN, 298 K)

	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-4}$)	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ_{em}	$\tau_{\text{em}}/\mu\text{s}$
B23	488 (5.6)	651	0.43	1.7
B22	492 (3.4)	656	0.36	1.7
B21	481 (2.4)	659	0.27	1.7
B13	471 (4.2)	640	0.26	2.5
B12	469 (3.0)	642	0.24	2.4
B11	461 (2.1)	647	0.20	2.3

(**B2n**, **B1n**, $n = 1 \sim 3$) を合成した。また, その吸収・発光特性を Table 1 に纏めた。

[Ru(bpy)₃]²⁺は $\lambda_{\text{abs}} = 451 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に MLCT 吸収を示すと同時に, $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{em}} = 0.095$, $\tau_{\text{em}} = 0.89 \mu\text{s}$ の発光を示す。一方, **B2n** および **B1n** の MLCT 吸収・発光極大波長は[Ru(bpy)₃]²⁺ に比べ大きく長波長シフトするとともに, これらの新規錯体はいずれも強発光 ($\Phi_{\text{em}} = 0.20 \sim 0.43$) かつ長発光寿命 ($\tau_{\text{em}} = 1.7 \sim 2.5 \mu\text{s}$) を示した。なお, **B23** 錯体は $\Phi_{\text{em}} = 0.43$ を示し, ポリピリジン系 Ru(II)錯体として世界最強の発光性錯体である (A. Nakagawa et al., *Inorg. Chem.* 2015, 54, 10287 (論文 6))。

1,10-フェナントロリン (phen) に二つのアリールホウ素置換基を有するトリス錯体 (**B23phen**, Fig. 4) を新たに合成した。その結果, 298 K の CH₃CN 中において

B23phen 錯体は $\lambda_{\text{abs}} = 471 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{em}} = 671 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{em}} = 0.29$, $\tau_{\text{em}} = 8.7 \mu\text{s}$ を示し, 強発光と長励起寿命を同時に併せ持つ錯体であることを明らかにした (A. Nakagawa, E. Sakuda, A. Ito, and N. Kitamura, 論文投稿中)。

4-2 正八面体型金属6核クラスターに基づく強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製

4-2-1 [Mo₆X₈L₆]²⁻ (X = Br, I; L = カルボキシレート) 光物性のターミナル配位子 (L) 制御

L として種々のカルボン酸 (Fig. 5) を有する Mo(II) 6核クラスター錯体 ([Mo₆X₈L₆]²⁻, X = Br (1Br ~ 9Br) あるいは I (1I ~ 9I)) を

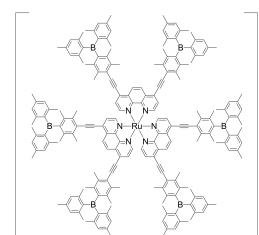


Fig. 4 **B23phen** 錯体

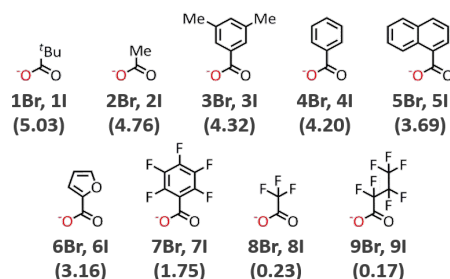


Fig. 5 カルボン酸 (L) の構造と略号 (1Br ~ 9Br あるいは 1I ~ 9I), 括弧内は pK_a(L)

Table 2 [Mo₆X₈L₆]²⁻ (X = Br, I) の発光および酸化還元特性 (アセトン中, 298 K)

Compound	1Br	2Br	3Br	4Br	5Br	6Br	7Br	8Br	9Br
	pK _a (L)	3.05 [31]	4.76 [31]	4.82 [31]	4.30 [31]	3.69 [31]	3.16 [31]	1.75 [31]	0.25 [31]
$E_{\text{ox}} \text{ vs. Fc/Fc}^+$ (V)	0.52	0.65	0.71	0.72	0.78	0.81	1.07	1.23	1.53
$E_{\text{red}} \text{ vs. Fc/Fc}^+$ (V)	-2.28	-2.18	-2.11	-2.03	-2.02	-2.09	-1.97	-1.74	-1.24
$\nu_{\text{em}} (\text{cm}^{-1})$	13.32	13.51	13.58	13.69	13.66	13.63	13.56	13.74	13.70
$\nu_{\text{em}} (\text{cm}^{-1})$	0.92	0.83	0.83	0.86	0.83	0.89	0.74	0.23	0.26
$\tau_{\text{em}} (\mu\text{s})$	58	50	58	38	50	350	368	350	300
$\lambda_{\text{abs}} (\text{nm})$	0.49	0.62	0.61	0.64	0.62	0.62	0.65	0.669	0.653
$\Phi_{\text{em}} (\text{割合})$	32	31	33	31	30	60	113	116	120

Compound	1I	2I	3I	4I	5I	6I	7I	8I	9I
	pK _a (L)	5.03 [31]	4.76 [31]	4.25 [31]	4.20 [31]	3.89 [31]	3.16 [31]	1.75 [31]	0.25 [31]
$E_{\text{ox}} \text{ vs. Fc/Fc}^+$ (V)	-2.25	-2.12	-2.07	-2.06	-2.07	-2.07	-1.74	-1.77	-2.00
$\nu_{\text{em}} (\text{cm}^{-1})$	13.97	14.00	14.11	14.15	14.18	14.18	14.35	14.79	14.81
$\nu_{\text{em}} (\text{cm}^{-1})$	0.35	0.38	0.43	0.42	0.45	0.46	0.56	0.68	0.64
$\tau_{\text{em}} (\mu\text{s})$	370	270	280	280	230	290	330	330	740
$\lambda_{\text{abs}} (\text{nm})$	1.3	2.4	1.6	1.5	1.6	1.6	1.8	2.3	1.9
$\Phi_{\text{em}} (\text{割合})$	1.4	2.3	3.1	3.3	3.9	3.9	3.4	3.2	3.1

合成し, その発光特性を検討した。クラスターのアセトン中における発光特性および酸化還元電位 (E_{ox} , E_{red}) を Table 2 に示す。

臭素クラスターの発光極大エネルギー (ν_{em}) は $(13.42 \sim 13.76) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{em}} = 727 \sim 745 \text{ nm}$), ヨウ素クラスターの ν_{em} は $(13.97 \sim 14.82) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{em}} = 675 \sim 716 \text{ nm}$) となった。また, 臭素クラスターは $\Phi_{\text{em}} = 0.02 \sim 0.26$, $\tau_{\text{em}} = 50 \sim 390 \mu\text{s}$, ヨウ素クラスターは $\Phi_{\text{em}} = 0.35 \sim 0.64$, $\tau_{\text{em}} = 270 \sim 340 \mu\text{s}$ の発光を示した。同一のターミナル配位子を有する場合, ヨウ素クラスターにおいて高い発光量子収率と長い発光寿命を示した。特に, **7I** (L = パールオロベンゾエート) では $\Phi_{\text{em}} = 0.56$, $\tau_{\text{em}} = 320 \mu\text{s}$, **8I** (CF₃COO) では $\Phi_{\text{em}} = 0.60$, $\tau_{\text{em}} = 330 \mu\text{s}$, **9I** (n-C₇F₇COO) では $\Phi_{\text{em}} = 0.64$, $\tau_{\text{em}} = 340 \mu\text{s}$ となり, いずれのクラスター錯体においても強発光と長励起寿命が達成された。

さらに, クラスター錯体の ν_{em} (Fig. 6), および Φ_{em} と τ_{em} (Fig. 7) は L の酸解離定数 (pK_a(L)) と良い相関関係を示し, クラスターの発光特性 (ν_{em} , Φ_{em} , τ_{em}) を pK_a(L) により合成化学的に制御可能であることを明らかにした。クラスター錯体の酸化還元電位は pK_a(L) と良い相関がある。従って, ターミナル配位子の pK_a(L) 値によりクラスター錯体の酸化電位に対応する HOMO が, また, 還元電位が LUMO を決めている事が明らかになった。そのため, HOMO-LUMO エネルギー差を反映する ν_{em} は pK_a(L) と直線的に相関する (Fig. 6)。さらに, 無輻射速度定数 (k_{nr}) に対するエネルギーギャップ則 ($\ln k_{\text{nr}} - \nu_{\text{em}}$) から予測されるように, 一般的に ν_{em} が低エネルギーになるとともに $\ln k_{\text{nr}}$ 値は直線

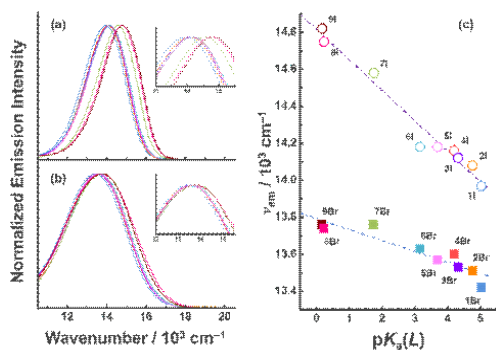


Fig. 6 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$)の発光スペクトル (a) と発光極大エネルギー (ν_{em}) と $pK_a(L)$ の関係 (b) (アセトン中, 298 K)

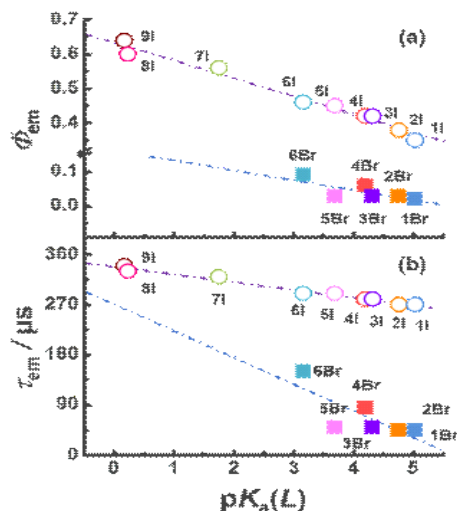


Fig. 7 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$)の発光量子収率 (Φ_{em} , (a)) および発光寿命 (τ_{em}) の $pK_a(L)$ 依存性

的に増加する。そのため、クラスター錯体の ν_{em} 値と直線関係を示す $pK_a(L)$ と Φ_{em} あるいは τ_{em} との間にも直線関係 (Fig. 7) が得られたものと考えられる。以上のように、系統的な研究を通して $pK_a(L)$ により $\text{Mo}(\text{II})$ 6核クラスター錯体の ν_{em} , Φ_{em} , τ_{em} 等の光物性を合成化学的に制御可能であることを明らかにした (M. A. Mikhailov et al., *Inorg. Chem.* 2016, 55, 8437 (論文3); S. Akagi et al., *J. Clust. Sci.* 2017, 28, 757 (論文1))。

4-2-2 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{Y}_6]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; Y = \text{カルボキシレート}$) の光物性の温度依存性

有機ポリマーマトリックス中に均一分散させた $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の 3 ~ 300 K にわたる発光スペクトル・寿命の温度依存性の測定を行った (Fig. 8)。

Fig. 8 から分かるように、 $X = \text{Cl}$ および Br クラスターは 3 K からの温度 (T) 上昇とともに発光スペクトルは低エネルギーシフトし、70 K 付近を境に温度上昇 ($T > 70 \text{ K}$) とともに高エネルギーシフトした。このような挙動は $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ や $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) においても観測されている。一方、溶液中に

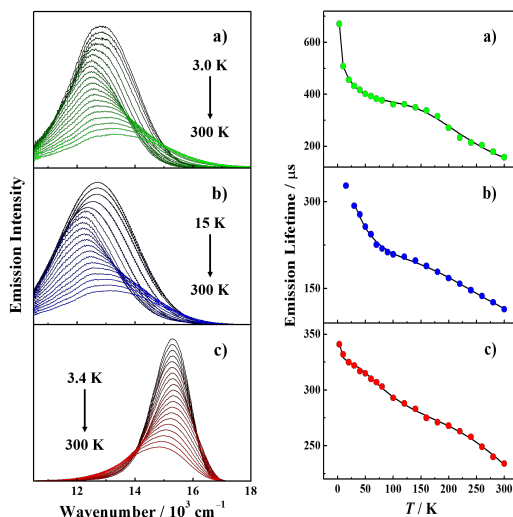


Fig. 8 $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ クラスターの発光スペクトル (左) および寿命の温度依存性 (右): a) $X = \text{Cl}$, b) $X = \text{Br}$, c) $X = \text{I}$

において強発光・長発光寿命 ($\Phi_{\text{em}} = 0.64$, $\tau_{\text{em}} = 340 \mu\text{s}$) を示した $X = \text{I}$ クラスターの発光スペクトルは $T = 3 \sim 70 \text{ K}$ において殆ど温度依存性を示さず、 $T > 70 \text{ K}$ において高エネルギーシフトし、 $X = \text{Cl}, \text{Br}$ クラスターとは大きく異なる温度依存性を示した。また、発光スペクトルの温度依存性は大きな発光寿命の温度依存性を伴う (Fig. 8)。

発光スペクトルおよび発光寿命の温度依存性は発光状態である励起三重項状態のゼロ磁場分裂 (ZFS) に起因し、ゼロ磁場分裂した 4 つの励起三重項スピン副準位 (Φ_n , $n = 1 \sim 4$) からの発光が寄与する。温度変化とともに各スピン副準位の熱分布が変化するため、これを反映して発光スペクトル・寿命に大きな温度依存性が現れる (T. Azumi and Y. Saito, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 1715; N. Kitamura, Y. Ueda, S. Ishizaka, K. Yamada, M. Aniya, and Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6308)。上記の論文を参考にし、Fig. 8 に示した発光の温度依存データを解析することにより励起三重項状態の ZFS パラメータを決定した。解析により得られた ZFS パラメータである ΔE_{1n} ($\Phi_1 - \Phi_n$ 間のエネルギー差, $n = 2 \sim 4$), ν_n (Φ_n の発光エネルギー), k_r^n (Φ_n の相対輻射速度定数 ($k_r^1 = 1.0$)), $\Delta E'$ (基底状態フランク-コンドン振動準位間のエネルギー差) を Fig. 9 に纏めた。

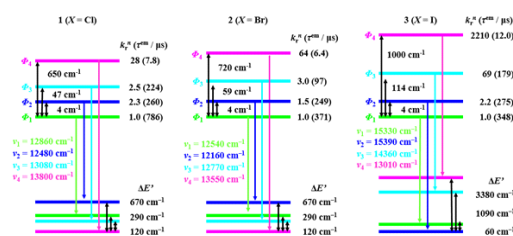


Fig. 9 $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) クラスターのゼロ磁場分裂パラメータ

これらの ZFS パラメータを用いて Fig. 8 の発光寿命の温度依存性をフィッティングした結果を図中の実線で示した。いずれの場合も、ZFS パラメータにより実験結果を良く再現することができた。これらの事から、クラスター錯体の光物性の大きな温度依存性は励起三重項状態のゼロ磁場分裂に起因する事を明らかにした。さらに、 $X=1$ クラスターの発光スペクトルが $3 < T < 70$ K において殆ど温度依存性を示さない事は、 ΔE_{13} が $X=Cl$ (47 cm^{-1}) や $X=Br$ クラスター (59 cm^{-1}) と比べて 114 cm^{-1} と大きく、 $3 < T < 70$ K の $X=I$ クラスターでは ϕ_1 および ϕ_2 からの発光が主として寄与しているためと結論した。

4 - 3 遷移金属錯体の強発光・長励起寿命の物理化学の解明

4 - 3 - 1 トリアリールホウ素置換 Ru(II) 錯体

Table 1 に示したように、**B1n** および **B2n** 錯体ともに、MLCT 吸収の ϵ 値が大きくなるにつれて強発光になる。実際に Fig. 10 に示すように、錯体の ϵ 値と輻射速度定数 (k_r) の間に直線関係が得られるとともに (Fig. 10(a)), Φ_{em} は k_r に比例して大きくなる (Fig. 10(b))。 $\Phi_{em} = k_r / (k_r + k_{nr})$ の関係から分かるように、 $\Phi_{em} \propto k_r$ は $k_r \gg k_{nr}$ を意味する。トリアリールホウ素置換 Ru(II) 錯体においては無発光性の dd 励起状態を介した基底状態への失活が抑えられることにより、一般的な Ru(II) 錯体に比べ、 Φ_{em} や τ_{em} に対する k_{nr} の寄与が大幅に小さくなる： $k_r \gg k_{nr}$ 。従って、Fig. 10(a) の結果は Strickler-Berg 型の関係 ($k_r \propto \epsilon$) であることから、励起一重項と励起三重項の混合により励起三重項からの発光遷移モーメントが増大 (Intensity borrowing) することを意味する。以上のことから、MLCT 吸収のモル吸光係数の増大を通して強発光・長励起寿

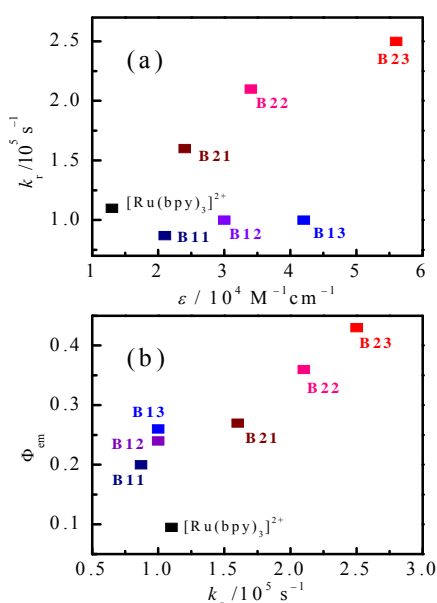


Fig. 10 MLCT 吸収のモル吸光係数 (ϵ) と輻射速度定数 (k_r) の関係 (a) および k_r と Φ_{em} の関係 (b)

命を達成することができることを結論した。同様な事は他の遷移金属錯体にも当てはまると考えられるため、本研究結果は強発光・長励起寿命金属錯体の創製指針になるものと考えられる (A. Nakagawa et al., *Inorg. Chem.* 2015, 54, 10287 (論文 6))。

4 - 3 - 2 正八面体型金属 6 核クラスター

$[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{carboxylate})_6]^{2-}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) の場合、金属 6 核クラスターの ν_{cm} , τ_{em} , Φ_{em} は $pK_a(L)$ により制御可能である。一方、ターミナル配位子を固定した $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の場合、 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順に強発光・長励起寿命となる。この事はキャップ配位子の重原子性 (原子番号 (Z)) の増加と発光性の間の関係を示唆する。即ち、これらの 6 核クラスターの発光性は励起三重項状態のゼロ磁場分裂 (ZFS) が大きな因子となっているはずである。実際に、本研究により励起三重項状態のスピ副準位の ZFS エネルギー (ΔE_{1n} , $n = 3, 4$) は Z の 4 乗に比例することが明らかになった。一般的に、スピン・軌道カップリングの大きさは Z^4 に比例することが報告されている。従って、本実験結果は Mo(II) 6 核クラスターの励起三重項状態の ZFS および光物性はスピン・軌道カップリングにより規定されていることを意味する。また、ゼロ磁場分裂エネルギーが大きいほど強発光・長励起寿命を示すことから、スピン・軌道カップリング・ゼロ磁場分裂を制御することにより強発光・長励起寿命錯体を創製できる可能性が明らかになった (N. Kitamura et al., 論文投稿準備中)。

4 - 4 強発光・長励起寿命遷移金属錯体の機能材料への展開

強発光性の $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ 核クラスターをゾル-ゲル法により SiO_2 ナノ微粒子中に導入することに成功した (Y. A. Vorotnikov et al., *RSC Adv.* 2016, 43367 (論文 5))。また、アンモニウム基を有するメタクリル酸メチルモノマーを合成し、これを対カチオンとする強発光性 Mo(II) 6 核クラスター ($[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]^{2-}$) に基づき、共重合によりポリメタクリル酸メチル (PMMA) 型 $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ 核複合体の合成に成功した (Fig. 11)。また、得られた PMMA - $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ 核ファイバーの発光性を共焦点蛍光顕微鏡観察により確認している。今後、これらの複合材料を有機 EL 素子の発光層とした研究へ展開していく予定である (O. A.

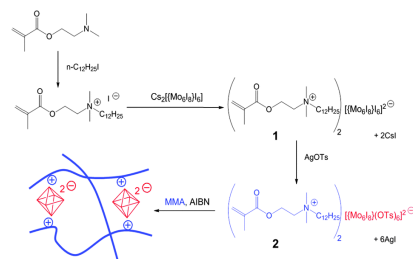


Fig. 11 PMMA - $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OTs})_6]^{2-}$ ファイバーの合成

Efremova et al., *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 497 (論文4))

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計18件)

- [1] S. Akagi, S. Fujii, T. Horiguchi, and N. Kitamura, $pK_a(L)$ Dependences of Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters: $[Mo_6X_3L_6]^{2-}$ ($X = Br$ or I ; $L = Carboxylate$). *J. Clust. Sci.* 査読有, 2017, 28(2), 757-772. DOI: 10.1007/s10876-016-1110-z
- [2] Fujii, T. Horiguchi, S. Akagi, and N. Kitamura, Quasi-One-Step Six-Electron Electrochemical Reduction of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Cluster. *Inorg. Chem.* 査読有, 2016, 55(20), 10259-10266. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01525
- [3] A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, and M. N. Sokolov. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ -Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* 査読有, 2016, 55(17), 8437-8445. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01042
- [4] O. A. Efremova, K. A. Brylev, Y. A. Vorotnikov, L. Vejsadová, M. A. Shestopalov, P. Topham, S.-J. Kim, N. Kitamura, and A. J. Sutherland. Photoluminescence Materials Based on PMMA and Highly-emissive Octahedral Molybdenum Metal Cluster. *J. Mater. Chem. C* 査読有, 2016, 4, 497-503. DOI: 10.1039/c5tc0320k
- [5] Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, N. A. Vorotnikova, K. A. Brylev, M. V. Edeleva, A. R. Tsygankova, A. I. Smolentsev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, and M. A. Shestopalov. On the Synthesis and Characterization of Luminescent Hybrid Particles: Mo_6 Metal Cluster Complex/ SiO_2 . *RSC Adv.* 査読有, 2016, 2016(6), 43367-43375. DOI:10.1039/c6ra04321f
- [6] A. Nakagawa, E. Sakuda, A. Ito, and N. Kitamura, Remarkably Intense Emission from Ruthenium(II) Complexes with Multiple Borane Centers. *Inorg. Chem.* 査読有, 2015, 54(21), 10287-10295. DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b01626M.
- [7] Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda, and N. Kitamura, Diimine Ligand Structure Effects on Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 査読有, 2015, 313, 107-116. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.05.034S.
- [8] E. Sakuda, C. Matsumoto, Y. Ando, A. Ito, K. Mochida, A. Nakagawa, and N. Kitamura, Dual Emissions from Ruthenium(II) Complexes Having 4-Arylethynyl-1,10-phenanthroline at Low Temperature. *Inorg. Chem.* 査読有, 2015,

54(7), 3245-3252. DOI:10.1021/ic502843x
他10編

〔学会発表〕(計15件)

- [1] N. Kitamura, Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters, *42nd International Conference on Coordination Chemistry* (Invited lecture), Brest International Convention Center, Brest (France), 2016.7.3 ~ 2016.7.8.
- [2] N. Kitamura, Spectroscopic and Photophysical Properties of $\{Mo_6I_8\}$ Clusters with A Series of Terminal Carboxylate Ligands, *CLUSPOM 1* (Invited lecture), University of Rennes, Rennes (France), 2016.6.29 ~ 2016.7.2.
- [3] N. Kitamura, Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters., *2015 光化学討論会(特別講演)*, 2015.9.9 ~ 9.11, 大阪市立大学, 大阪府, 大阪市
- [4] N. Kitamura, Photophysical Properties of Ruthenium(II) Complexes Having Arylborane-Appendent Ligands, *8th Asian Photochemistry Conference* (Invited lecture), Lavav Gandhi Conference Center, Trivandaram (India), 2014.11.10 ~ 2014.11.13.
- [5] N. Kitamura, Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters, *IVth International Workshop on Transition Metal Cluster Complexes* (Invited lecture), Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk (Russia), 2014.9.8 ~ 9.11.
他10件

〔図書〕(計1件)

- [1] 喜多村 昇, 光化学の事典(分担執筆), 朝倉出版, pp. 1~418 (2014).

〔その他〕

ホームページ

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~bunseki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多村 昇 (KITAMURA, Noboru)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 50134838

(2) 研究分担者

伊藤 亮孝 (ITO, Akitaka)
高知工科大学・環境理工学部・講師
研究者番号: 20708060

作田 絵里 (SAKUDA, Eri)
長崎大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80554378