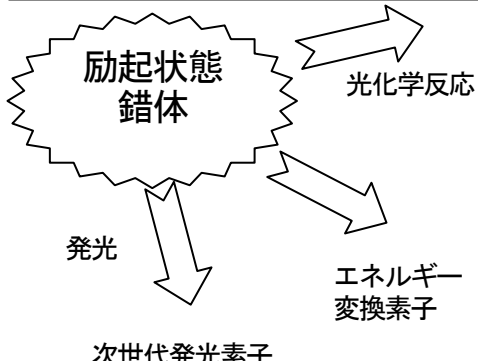
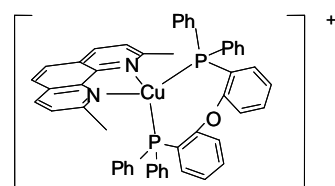


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

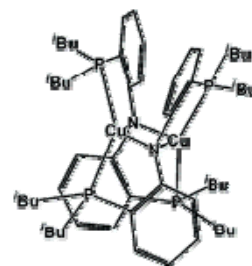
大項目	1. 錯体化学
中項目	1-2. 錯体の光物性と触媒
小項目	1-2-5. 光励起状態と発光性錯体

概要（200字以内）	
<p>金族錯体の発光の研究は急速に発展しつつあるが、本項目では特にd電子を10個有する金属（銅(I)、パラジウム(0)など）の錯体の発光と励起状態の研究の現状を紹介し、将来の方向性を考える。これらの錯体は単に発光材料としてのみならず、励起状態での構造変化を伴うことから、新しい光化学反応、エネルギー変換等への応用が期待される。また、励起状態の構造や特性の研究手段は限られていることから、励起状態プローブとして発光を研究することも今後ますます有用となろう。</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>錯体の励起状態の理解はこれからの新技術の要の1つ</p> </div> 
現状と最前線	
<p>次世代表示、発光素子ともいわれる有機EL素子用の発光材料として、金属錯体の優位性が20世紀の最後に発表されて以来、世界的に発光性金属錯体の研究がブームとも言える状況となっている。年を追って着実に強発光性錯体の種類は増加している。しかし、大半の論文や特許によって報告される錯体は、発光性が以前から知られている錯体の亜種とも言える化合物であり、全く新規な化合物の報告はそれほど多くはない。また、d電子数が6個と8個の金属種を用いた錯体の化合物が数としては圧倒的に多く報告されており、それ以外の金属種の報告は限られている状況であるが、その中で、d電子が10個の金属錯体種は注目されているものの1つである。本項目では、発光材料としてのd¹⁰金属錯体の現状を中心に、光化学反応やエネルギー変換の基盤化合物としての金属錯体について、また、その励起状態の理解に対して発光の研究が如何に重要であるかという観点からも、研究状況を概観する。</p> <p>電子がd軌道を不完全に占有することが遷移元素の特徴であるとすれば、d¹⁰金属錯体はその特徴から外れているものであるが、「配位数が2から6まで可能であり多様な構造を有している」・「励起エネルギーの失活を招くd-d励起状態をもたない」などの特徴を有している。また、低配位数故、構造変化を起こしやすく、それが元で失活しやすいことが強発光材料を設計する上での1つの問題点であったが、配位子を設計することで、その弱点をカバーする錯体が最近では次々と設計されている。</p>	

d^{10} 錯体で、研究が特に進められている金属種には銅(I) 錯体と金(I) 錯体が挙げられる。銅(I) 錯体の発光は古くから知られていたが、発光効率(量子効率)は非常に低いものであった。Purdue大学のMcMillinら、いくつかのグループにより精力的な研究が行われており、配位子のデザインによって励起状態の構造変化に伴う失活を押さえることで、右に示したように10%以上の量子効率を達成した錯体が報告されるようになった。私共も汎用的なホスフィン配位子を用いて10%の量子効率を示す錯体の合成に成功している。 d^{10} 金属錯体の中で報告例が少ないものとしてはパラジウム(0)や白金(0)が挙げられる。私共はビアリールジホスフィンを有する錯体[Pd(biphep)₂]が38%という、高い量子効率の発光を溶液中で示すことを見いだしている。

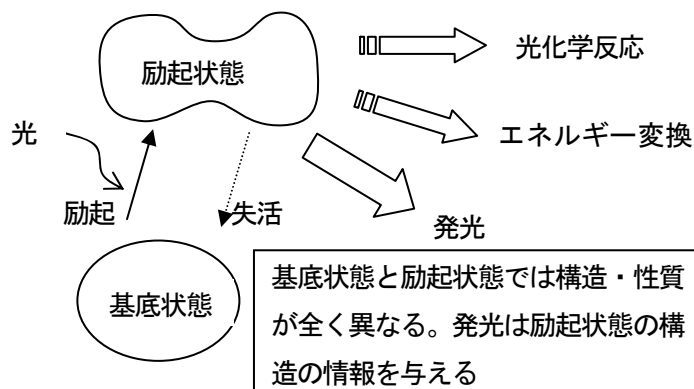


McMillin 2002



Peters 2005

発光のみならずこれらの d^{10} 錯体の励起状態を利用する応用としては、DNA切断、太陽電池などエネルギー変換への利用等も今後の発展が期待できる分野である。発光が強い錯体は、励起状態の失活が比較的遅いことを意味し、そのため光化学反応や電子移動、エネルギー変換などの可能性も高くなる。



また、これらの錯体は、配位子への電荷移動励起状態になると錯体の電子配置が変化するため、大幅な構造変化がおきやすい。強発光性錯体の設計に当たっては構造変化をできるだけ少なくすることが求められたが、基底状態とは異なる構造は非常に反応性に富んだ状態とも言え、これを積極的に利用することも今後の研究課題と言えよう。このような興味深い励起状態の構造や特性を直接診るプローブとしても発光は重要な手段である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 強発光性錯体分子の設計指針の確立と、表示素子への応用研究・励起状態構造の解析。
 - これまでに報告の少ない金属種での研究やこれらを用いたエネルギー変換等の基礎研究。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 多様な錯体の励起状態を活かした、新しい光電子デバイス、光化学反応系、光エネルギー変換系等の構築とそれらの解析手段としての発光の利用。

キーワード

発光・ d^{10} 金属錯体・励起状態・光エネルギー