

平成 30 年 5 月 10 日現在

機関番号：32651

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05476

研究課題名(和文) 燐光性白金錯体における配位平面の d - 共役変化に基づく発光制御

研究課題名(英文) Emission Control of Phosphorescent Platinum Complexes Based on Adapting d-pi conjugation

研究代表者

小宮 成義 (Komiya, Naruyoshi)

東京慈恵会医科大学・医学部・准教授

研究者番号：00301276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：平面4配位型白金錯体の配位面のd-pi共役の程度が異なることによる発光挙動変化に関する知見を得るため、種々の長さのメチレン架橋部位を持つ錯体、および、種々の置換位置にメトキシ基を有する渡環型ビス(サリチルアルジミナト)白金錯体を用いて、分子間相互作用の影響を受けない希薄溶液中における発光挙動を調べた。その結果、金属錯体の配位面の折り曲げによって、d-pi共役の程度を精密に制御することで発光波長を制御することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we successfully controlled the emission wavelength by precisely controlling the degree of d-pi conjugation by folding the coordination plane of the phosphorescent polymethylen-valuted trans-bis(4-methoxysalicylaldiminato)platinum complexes.

研究分野：有機化学

キーワード：白金 燐光

1. 研究開始当初の背景

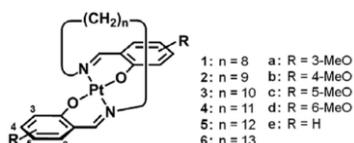
高輝度に発光する燐光性金属錯体の開拓は、省エネルギーで豊かな人間生活のための次世代発光素子に応用するために重要で不可欠な課題である。現在、有機 EL 素子の発光体として実用化されているイリジウム錯体は、最も発光効率が高いとされているが、イリジウム自体が超希少元素であり、これを用いて全世界で必要な量のすべてをまかなうことは難しい。このような状況の中で、イリジウムよりも数十倍も産出量の多い白金は、代替金属あるいは補完する金属として有望である。一般に、平面型の白金錯体は、高濃度の凝縮状態では、濃度消光し発光が弱まる。著者らは、この問題を根本的に解決するために、架橋構造を導入したと環型白金錯体を開発し、このものが、結晶のような固体状態で高輝度発光することを報告してきた (日本国特許第 5499420 号、米国特許 US 2013/0001535)。これまでに、結晶構造と発光強度の関係を精査し、発光強度の温度に対する耐性の大小が分子配列と相関があることを明らかにし、熱耐性型結晶や熱失活型結晶という新しい概念を提唱してきた。これまでの研究で結晶内における分子間相互作用と発光の関係がある程度明らかになってきたが、一方で、本錯体の渡環導入に由来した分子の配位平面が折れ曲がり構造と発光の関係がわかっておらず、これを明らかにすることは重要課題である。

2. 研究の目的

本研究では、著者らの見出している渡環型白金錯体の強い固体燐光の本質を理解するために、渡環型錯体の分子構造と発光特性の関係を精査することを目的とする。すなわち、平面 4 配位型白金錯体において、渡環鎖による締め上げによって配位平面を折り曲げたときに、すなわち $d-\pi$ 共役に変化が起こったときに、発光挙動にどのような影響を与えるかについて知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

平面 4 配位型金属錯体の配位面の $d-\pi$ 共役の程度が異なることによる発光挙動変化に関する知見を得るため、種々の長さのメチレン架橋部位を持つ錯体、および、種々の置換位置にメトキシ基を有する渡環型ビス (サリチルアルジミナト) 白金錯体を用いて、分子間相互作用の影響を受けない希薄溶液中における発光挙動を調べた。分子間相互作用の影響の少ない条件における白金錯体の発光波長と分子の折れ曲がり構造の関係を精査し、さらに、計算化学の手法を用いて、折れ曲がり構造と発光波長の関係を調べた。



4. 研究成果

ポリメチレンで架橋された錯体 **1-6** は、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)溶液の低温ガラス状態(77K)において、365 nm の紫外線照射に応答して強い発光を示すことを見出した。積分球を用いた絶対発光量子収率(Φ)は、3-,4-,6-メトキシ置換体で、0.49-0.88 という値を示し、これは、対応する無置換体よりも高い。一方で、5-メトキシ体は、その値が減少する(0.22-0.47)。このときの発光波長が、メトキシ置換基の置換位置の変化で大きく変化することがこの錯体の 1 つ目の特徴として挙げられる。3-,4-,5-,6-メトキシ置換体は、それぞれ、黄色、緑、橙、黄緑色の発光色を示す。置換位置の違いだけで、発光極大波長が 70nm 変化することが明らかとなった (図 1)。

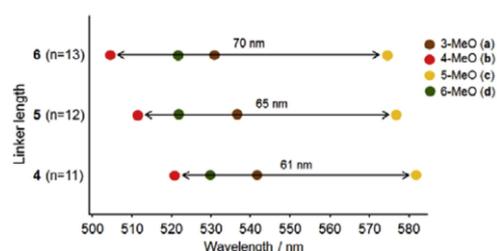


図 1. メトキシ錯体(4,5,6)の置換位置に依存した発光極大波長変化(2-MeTHF, 77K)

この渡環型錯体におけるもう一つの重要な特徴として、渡環鎖長によって発光波長がコントロールされることが明らかとなった。例えば、4 位にメトキシ基を有する錯体 **1b-6b** では、渡環鎖長が $n=8$ から $n=13$ まで長くなるにつれて、発光色が黄色から黄緑色まで変化し、そのときの発光極大波長は、563 nm から 504nm まで順番に短波長シフトする (図 2-3)。

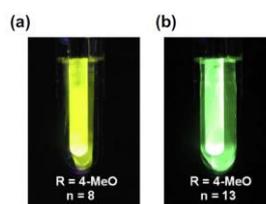


図 2. 4-メトキシ錯体 **1b** ($n=8$)および **6b** ($n=13$)の低温ガラス状態での黄色発光および緑色発光 (2-MeTHF, 77K)

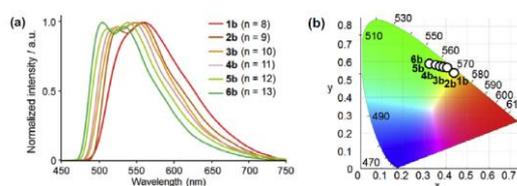
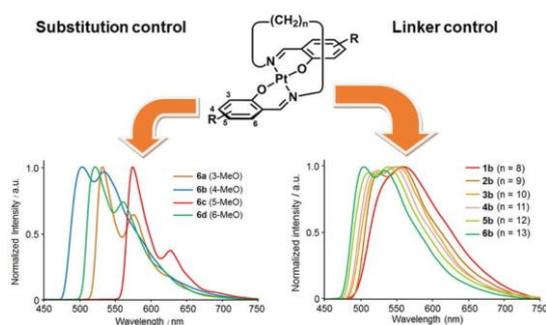


図 3. 4-メトキシ錯体(**1b-6b**)のメチレン鎖長($n=8-13$)に依存した発光波長変化 (a) 発光スペクトル、(b)CIE 色座標。(2-MeTHF, 77K)

密度汎関数法を用いて白金錯体 **1b-6b** の安定化構造を求めた結果、メチレン鎖長が $n=8$ から 13 まで長くなるにつれて、巨視的折れ曲がり角度 ($C5-Pt-C5'$) が大きくなることが明らかとなった。このことから、白金配位面が折り曲げ状態から平面状態に変化することによって発光波長が長波長シフトすることが判明した。さらに、基底状態および励起状態のエネルギー準位を求めたところ、 T_1-S_0 ギャップと発光極大の波数と相関が見られることも明らかとなった。

以上、要約すると、メトキシ置換型ビス(サリチルアルジミナト)白金錯体の発光波長が、メトキシ基の置換位置、および、メチレン鎖長の長さによって制御できることを明らかにした。特に後者の制御法は、白金配位面の折り曲げによるものであり、これは独自の渡環構造によって初めて達成できるものである。本研究は、金属錯体の配位面の折り曲げによって、 $d-\pi$ 共役の程度を精密に制御することで発光波長を制御に成功したものであり、新しい発光制御法の基礎研究として重要であると考えられる。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Shotaro Iwata, Hidenori Takahashi, Asami Ihara, Kumiko Hiramatsu, Junya Adachi, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Syntheses, Structures and Solid-State Phosphorescence Characteristics of *trans*-Bis(salicylaldiminato)Pt(II) Complexes Bearing Perpendicular *N*-Aryl Functionalities," *Transition Met. Chem.* **43**, 115-125 (2018). (査読有)

DOI: 10.1007/s11243-017-0198-9

2. Naruyoshi Komiya, Atsushi Yoshida, Di Zhang, Ryo Inoue, Soichiro Kawamorita, and Takeshi Naota, "Fluorescent Crystals of Zwitterionic Imidazolium Pyridinolates: A Rational Molecular Design for Intense Solid-State Emission Based on the Twisting Control of Proemissive *N*-Aryl Imidazolium Platforms," *Eur. J. Org. Chem.* 5044-5054 (2017). (査読有)

DOI: 10.1002/ejoc.201700943

3. Atsushi Yoshida, Masahiro Ikeshita, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Solid-state Fluorescence of Zwitterionic Imidazolium Pyridinolates Bearing Long Alkyl Chains: Control of Emission Properties Based on Variation of Lamellar Alignment," *Tetrahedron* **73**, 6000-6007 (2017). (査読有)

DOI: 10.1016/j.tet.2017.08.045

4. Kento Anzai, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Convenient Spectroscopic Method for Quantitative Analysis of Trace Hydrochloric Acid in Chlorinated Organic Solvents Using 2-(1-Adamantylimino)methyl-1*H*-pyrrole as a Robust Indicator," *Chem. Lett.* **46**, 672-675 (2017). (査読有)

DOI: 10.1246/cl.170065

5. Naruyoshi Komiya, Tomoko Nakajima, Masato Hotta, Takatoshi Maeda, Tatsuya Matsuoka, Soichiro Kawamorita, and Takeshi Naota, "Kinetic Studies of the Chirality Inversion of Salicylaldiminato Ruthenium Using Racemic η^6 -*p*-Cymene Complexes as a Mechanistic Probe," *Eur. J. Inorg. Chem.* 3148-3156 (2016). (査読有)

DOI: 10.1002/ejic.201600221

6. Masaya Naito, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Homochiral Association Behavior of Binuclear *trans*-Bis(β -iminoaryloxy)palladium (II) Complexes Doubly Linked with *m*-Xylylene Spacers: Drastic Linker-Dependence of the Association Chirality of Chiral Clothespin-Shaped Molecules," *Org. Chem. Front.* **3**, 1286-1294 (2016). (査読有)

DOI: 10.1039/c6qo00315j

7. Takumi Hashimoto, Kanako Fukumoto, Ngoc Ha-Thu Le, Tatsuya Matsuoka, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Dynamic Neighbouring Participation of Nitrogen Lone Pairs on the Chromogenic Behaviour of *trans*-bis(Salicylaldiminato)Pt(II) Coordination Platforms," *Dalton Trans.* **45**, 19257-19268 (2016). (査読有)

DOI: 10.1039/c6dt04005e

8. Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Ryo Inoue, Soichiro Kawamorita, and Takeshi Naota, "Variations in the Emission of Polymethylene-Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes Incorporating Methoxy Functionalities with Linkage Length and Substitution Position," *Polyhedron* **98**, 75-83 (2015). (査読有)

DOI: 10.1016/j.poly.2015.05.035

9. Masaya Naito, Ryo Inoue, Masayuki Iida,

Yuuki Kuwajima, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Control of Metal Array Based on Heterometallic Masquerade in Heterochiral Aggregation of Chiral Clothespin-shaped Complexes," *Chem. Eur. J.* **21**, 12927-12939 (2015). (査読有)
DOI: 10.1002/chem.201500996

10. Masaya Naito, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Synthesis, Structure and Crystal Packing of a Clothespin-Shaped Binuclear *trans*-Bis(2-aminotroponato)palladium(II) Complex Bearing *m*-Xylidene Linkers," *J. Mol. Struct.* **1102**, 230-234 (2015). (査読有)
DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.08.057

11. Haruka Suzuki, Ryo Inoue, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, Yasushi Imada, and Takeshi Naota, "Highly Fluorescent Flavins: A Rational Molecular Design for Quenching Protection Based on Repulsive and Attractive Control of Molecular Alignment," *Chem. Eur. J.* **21**, 9171-9178 (2015). (査読有)
DOI: 10.1002/chem.201406346

[学会発表] (計 16 件)

1. 池下雅広、高橋功一、川守田創一郎、小宮成義、直田 健, "メトキシ基を有する洗濯バサミ型 Pt(II)錯体の超音波応答性発光増大現象" 日本化学会第 98 春季年会, 1A6-34, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 2018.3.20-23.

2. 植野和志、片倉直樹、川守田創一郎、小宮成義、直田 健, "ピレニルエチニル部位を有するトランス-ビス(*o*-イミノスルフェナト)白金錯体の折れ曲り構造変化による発光制御" 日本化学会第 98 春季年会, 1A6-36, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 2018.3.20-23.

3. Md Al Raihan, Tomoya Tanaka, Shuichi Suzuki, Naruyoshi Komiya, Takeshi Naota, "Synthesis and Properties of Highly Strained *cis*-Bis(π -extended-salicylaldiminato)platinum(II) Complexes" 日本化学会第 98 春季年会, 2PA-155, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 2018.3.20-23.

4. Takatoshi Maeda, Yuki Kuwajima, Takuya Akita, Yosuke Iwai, Naruyoshi Komiya, Yoshiaki Uchida, Takeshi Naota, "Helicity Control of Supramolecular Gel Fiber consisting of Achiral Ni(II) Complex in Chiral Nematic Liquid Crystal" 錯体化学会第 6 7 回討論会, 2Fc-01, 北海道 (北海道大学), 2017.9.16-18.

5. 杉浦 奨、山根達徳、小宮成義、川守田創一郎、鈴木修一、直田 健, "対称型及び非対称型 *trans*-ビス(サリチルアルジミナト)白

金錯体の集積構造と発光特性" 錯体化学会第 6 7 回討論会, 3PA-011, 北海道 (北海道大学), 2017.9.16-18.

6. 池下雅広、伊丹奈緒、川守田創一郎、小宮成義、直田 健, "洗濯バサミ型 2 核 Pd(II) 錯体の超音波照射によるホモ及びヘテロキラル会合" 錯体化学会第 6 7 回討論会, 3PA-011, 北海道 (北海道大学), 2017.9.16-18.

7. 池下雅広、伊丹奈緒、川守田創一郎、小宮成義、直田 健, "洗濯バサミ型 2 核 Pd 錯体の超音波応答性ゲル化におけるホモ及びヘテロキラル会合" 日本化学会第 97 春季年会, 2G3-48, 神奈川 (慶應義塾大学日吉キャンパス), 2017.3.16-19.

8. 前田貴星、桑嶋祐己、秋田拓也、岩井陽典、小宮成義、内田幸明、直田 健, "コレステリック液晶によって発現するアキラルなトランス-ビス(サリチルアルジミナト)ニッケル(II)錯体の超分子キラリティ" 日本化学会第 97 春季年会, 4G5-42, 神奈川 (慶應義塾大学日吉キャンパス), 2017.3.16-19.

9. Masaya Naito, Naruyoshi Komiya, Takeshi Naota, "Linker-Dependence of Association Chirality of Chiral Clothespin-Shaped Binuclear Pd(II) Complexes" 日本化学会第 97 春季年会, 2G3-49, 神奈川 (慶應義塾大学日吉キャンパス), 2017.3.16-19.

10. Masaya Naito, Hiroyuki Souda, Naruyoshi Komiya, Takeshi Naota, "Linker-Dependence in Homochiral and Heterochiral Association of Chiral Clothespin-Shaped Binuclear *trans*-Bis(β -iminoaryloxy)palladium(II) Complexes" 錯体化学会第 6 6 回討論会, 3Ab-03, 福岡 (福岡大学), 2016.9.10-12.

11. 前田貴星、小宮成義、川守田創一郎、直田 健, "ペンタメチレンスパーサーを有するトランス-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)二核錯体の発光性メカノクロミズム" 日本化学会第 96 春季年会, 2D6-04, 京都 (同志社大学京田辺キャンパス), 2016.3.24-27.

12. 片倉直樹、小宮成義、直田 健, "ピレニルエチニル基を有するトランス-ビス(チオサリチルアルジミナト)白金錯体の合成とその多色発光特性" 日本化学会第 96 春季年会, 2D6-09, 京都 (同志社大学京田辺キャンパス), 2016.3.24-27.

13. 山根達徳、小宮成義、直田 健, "非対称型サリチルアルジミナト白金(II)錯体の構造と発光特性" 日本化学会第 96 春季年会, 2D6-10, 京都 (同志社大学京田辺キャンパス), 2016.3.24-27.

14. 安西研人、川守田創一郎、小宮成義、直田 健, "イミノピロールを用いる有機溶媒中での微量酸の定量" 日本化学会第 96 春季年会, 1F3-37, 京都 (同志社大学京田辺キャンパス), 2016.3.24-27.

15. Masaya Naito, Ryo Inoue, Masayuki Iida, Yuuki Kuwajima, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, Takeshi Naota,, " Control of Metal Arrays Based on Heterometallics Masquerading in Heterochiral Aggregations of Chiral Clothespin-Shaped Pd(II) and Pt(II) Complexes" 日本化学会第 96 春季年会, 2D6-01, 京都 (同志社大学京田辺キャンパス), 2016.3.24-27.

16. Masaya Naito, Ryo Inoue, Masayuki Iida, Yuuki Kuwajima, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, Takeshi Naota,, " Control of Metal Array Based on Heterometallic Masquerade in Heterochiral Aggregation of Chiral Clothespin-Shaped Complexes", 錯体化学会第 6 5 回討論会, 1Aa-07, 奈良 (奈良女子大学), 2015.9.21-23.

6. 研究組織

(1)研究代表者

小宮 成義 (KOMIYA NARUYOSHI)
東京慈恵会医科大学・医学部・准教授
研究者番号：00301276

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし