

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05611

研究課題名(和文)多配位錯体構造を利用した高効率集積発光材料の創成

研究課題名(英文)Preparation of high efficient luminescence materials using multi-coordination complex structures

研究代表者

森口 哲次(Moriguchi, Tetsuji)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40243985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：縮環芳香族を結合させた配位子群の合成を行い、これらの配位子群の金属イオンとの錯化によって、複数の芳香族部位の配向を制限し、溶液内及び結晶内で平面共役系芳香族どうしのスタッキングを抑えることで従来の芳香族分子では発現しない特異な特性を持つ材料を創成した。単結晶X線構造解析により、上記で合成した錯体群の構造特性評価を行った。これらの錯体の中心金属イオンの配位様式に従い、先述の配位子の配向が決定され、濃度消光やエキシマ形成といった濃度依存性を抑えた特異な蛍光特性の発現を確認した。また、結晶内では分子間パッキングにより選択的にエキシマ発光を発現させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Many ligands carrying fused aromatics such as naphthalene anthracene, pyrene, perylene, etc. can be synthesized using condensation reaction. And, the desired complexes were successfully obtained by complexation of the ligands with 3d or 4f ions in good yields. Structures of the complexes were determined using single crystal structure analyses. The ligand units in the complexes were oriented by bulkiness of the ligands. And it is also affected by intramolecular weak interaction such as CH-pai interaction. Further, in conc. solution only monomer emission was observed. But in crystal or solid state, excimer emission was observed due to intermolecular interaction such as pai-pai interaction.

研究分野：有機化学

キーワード：金属錯体 縮環芳香族 配位子 電気伝導性 蛍光

1. 研究開始当初の背景

主に真空蒸着法に頼り、大気暴露後の高安定動作が期待されない高価な半導体特性を有する EL (エレクトロルミネッセンス) 材料にとって代わる、フレキシブル且つ塗布法を用いたデバイス製作を可能とするなどの先進的メリットを有する有機及び有機無機ハイブリッド進化型 EL 材料についても盛んに研究が行われているが、その長時間動作安定性のみならず、デバイス柔軟性、高い発光効率や低駆動電圧の改善が必要な課題である。近年、有機 EL 材料開発分野に於いて 100% に近い高発光効率と同時に、低駆動電圧及び高安定性特に大気暴露安定性を有する材料が幾つか報告されているが、実用段階までの更なる性能向上が強く求められており、新たな物質材料の創成が必須である。

しかし、国内で合成されたほぼ全て有機 EL 材料は複雑且つ長い合成工程を経るもので、価格が全く用途に適合しないばかりか、殆どが平面芳香族化合物群であり、上記の塗布法の際必須条件となる高溶解性を欠くためにデバイス作成が困難である。さらに、結晶内での整列分子配向と異なり、デバイス作製の際の膜内での分子配向の悪さによって電気伝導性能の再現性が大幅に揺らぎ、特に蒸着法ではないスピコートインクやインクジェット、ダイコーティング印刷等の溶液法では分子同士のスタッキングを促進させ得る部位を積極的に付与させなければ良好な伝導特性と EL 特性の発現と再現性が期待出来ない。

一方、大きな配向制御部位はそれ自体を電気伝導部位に付加することによる EL 性能に及ぼす悪影響も無視できないため、出来るだけコンパクト且つ多数(8~9配位)の配位結合部位を有する希土類ランタノイド錯体部位が望ましい。

2. 研究の目的

これらの問題点を克服した安価且つ新しい有機無機ハイブリッド型 EL 化合物群を合成することで、次世代型フレキシブル且つ高耐久性デバイスに適した多機能蛍光材料として実用化させることが可能となる。

本研究に適合する有機無機混合ハイブリッド部位としては、複数の有機化合物発光部位と良好な錯形成特性を発現する 4f 軌道充満(偶数或いは空)ランタノイド金属錯体があるが、これらの錯体は有機発光励起部位から金属 f 軌道励起順位へのエネルギー移動閾値の高い障壁を軌道電子充満や不対電子を無くすという方法を巧みに用いることで、分子設計により錯化配向制御部位としての金属イオンも含んだ電気伝導準位を制御することが出来る。研究代表者はこれら新規な構造の有機部位含有錯体材料の合成評価技術を有し、職務発明によって既に国際特許化(US 第 7736620B2 号, 特許第 3975278 号)している。

(1) 先ず研究代表者らが国際特許化した基本構成分子である有機分子部位(錯化部位)が 8 つから最大 9 つに達する高配位ランタノイド錯体や 3d 金属(図 1)を構造中に組み込み、共役電子系を導入した蛍光材料部位を複数ペンダント様に組み込んだ分子合成及び評価を計画した。

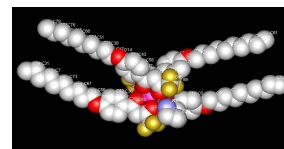
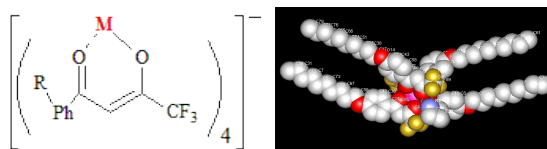


図1 8配位ランタノイド錯体(1,2-オルタネート型配位構造)

(2) その性能の1つの要となる配向制御部位錯体群(図2)の段階的な合成法の確立を第一の目的としている。具体的にはこれらの化合物を製膜した際、先ず電気伝導を担う部位が整列させることが必須条件で

あり、申請者が特許化している極めて大気安定な p 型及び n 型電気伝導特性有機部位を配位部位として組み込み、縮環芳香族部位を複数個結合させた**高配位型ランタノイド錯体群**や**3 d 金属錯体群**を合成する。

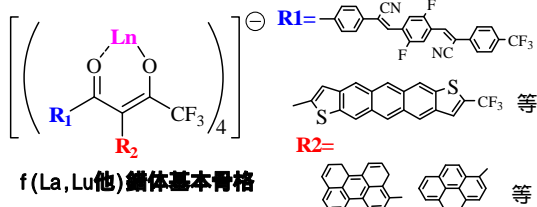


図2 電気伝導部位を錯化整列させ、EL 部位を独立させた高 8 配位型ランタノイド錯体群

分子の高度な整列配向制御による電気伝導と発光特性を両立、性能を極めて向上させる新規電気デバイス有機無機ハイブリッド材料として使用出来る。これらの合成した化合物群の基礎物性及び機能性評価を化合物構造評価や物性評価の設備を有する本学内で行い、その電気伝導特性の向上及び大気中安定動作性能の最適化を行う(図3)。

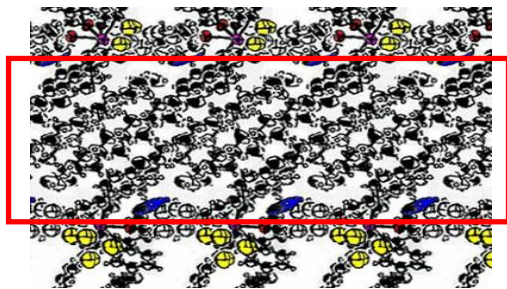


図3 錯体の高整列構造

次の段階として、上記で開発した基本概念の拡張として、更なる複合機能付与を目指し、有機発光材料としてキャリア輸送能力も併せ持つ有機無機ハイブリッド配位錯体群の合成評価を続けて行い、それらの分子構造及び光化学的物性を明らかにする。これらの基礎性能評価も本学内に於いて十分に実行可能である。

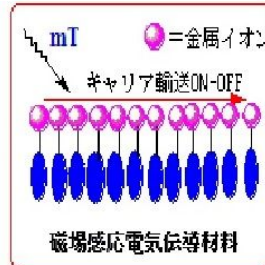
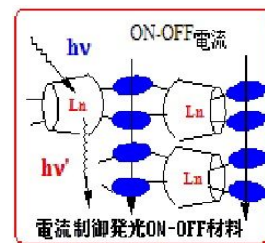
当該分野における本研究の学術的な特

色・独創的な点、予想される結果と意義として、先ず有機半導体などの電子材料の応用範囲を大きく拡張できる点にある。また、材料中の金属イオンの変更によって、電子輸送系材料や電荷分離材料、磁性制御材料や光応答性材料への展開の可能性が挙げられる(図5)。さらに、工業的な新機能物質の創出だけでなく、デバイス材料とすることで使用量が少なく、回収分解が容易且つ環境に優しくリサイクル可能な材料群の創成も併せて達成出来る。

このような半導体特性を有し、且つ機能拡張性を有する有機無機ハイブリッド型化合物群の合成及び機能性特に半導体性能評価に関する研究報告は殆ど無く、本研究計画で得られた結果

はフレキシブル且つ大気安定な有機無機ハイブリッド型半導体デバイス

の実用化並びに発光や集光効果などの複数の物理的性質を併せ持つ新規光機能材料の創成に大きく寄与するものであり、上記のような新しい複合機能性材料への発展も十分期待できる(右図)。



3. 研究の方法

(1) 本研究では、基本構成分子である有機分子部位(錯化部位)が2つから最大4つ~6つに達するテトラゴナル型~オクタヘドラル型3 d 金属錯体や高配位4 f ランタノイド錯体材料を構造中に組み込み、共役電子系を持たないスペーサーを間に挿入したp型及びn型半導体材料部位を複数ペ

ンダント様に組み込んだ分子合成及び評価を行う。

(2) また、ペンダント部位間のスタッキング相互作用以外に水素結合部位やイオン化部位を導入し、まずは相互作用部位となる歪芳香族部位の合成とその構造特性評価を行う。次いで、それらをペンダント部位へ導入、錯体化しそれらの構造特性評価を行う。具体的には、それらの構造決定を単結晶X線構造解析装置を用いて行い、その分子構造やスタッキング構造から特異な蛍光特性や電気伝導可能性を評価する。

4. 研究成果

(1) 本研究で、種々の錯体化合物群の合成及び構造特性評価を行った。配位子合成に続いて、錯化を行い、いずれも良好な収率で錯体化合物が得られた(図4)。

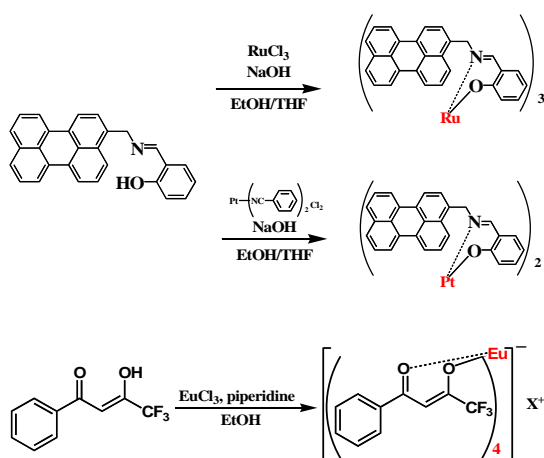


図4 錯体群の合成スキーム(上: 3d錯体群、下: 4f錯体群)

(1) 本錯体の基本分子に複数の芳香族置換基を導入し、各々の絶対構造を単結晶X線構造解析装置を用いて決定した(正四面体型錯体)。本構造解析から、ある特定の縮環芳香族部位を三次元的な広がりの中で整列させることが可能となった。特に、分子内では2つの芳香族部位がCH-相互作用をし、互いに垂直に配向することを見

出した(図5及び図6)。

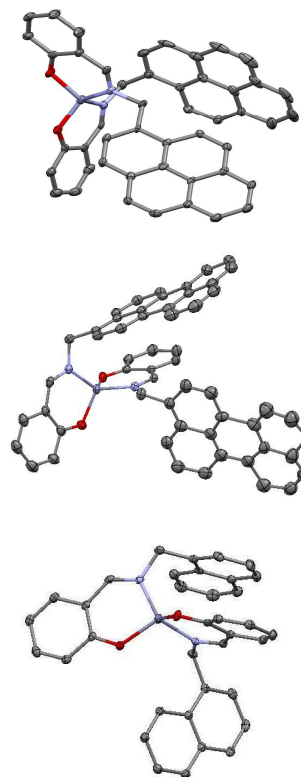


図5 縮環芳香族3d亜鉛錯体の構造(上: ビレン、中: ペリレン、下: ナフタレン縮環部位)

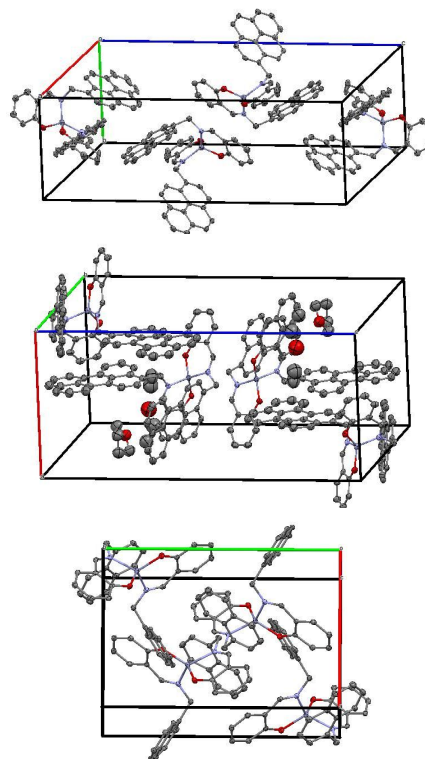


図6 縮環芳香族3d亜鉛錯体のスタッキング構造(上: ビレン、中: ペリレン、下: ナフタレン縮環部位)

また、ピレンなどの芳香族部位を組み込んだ4f錯体の構造を図7に示す。

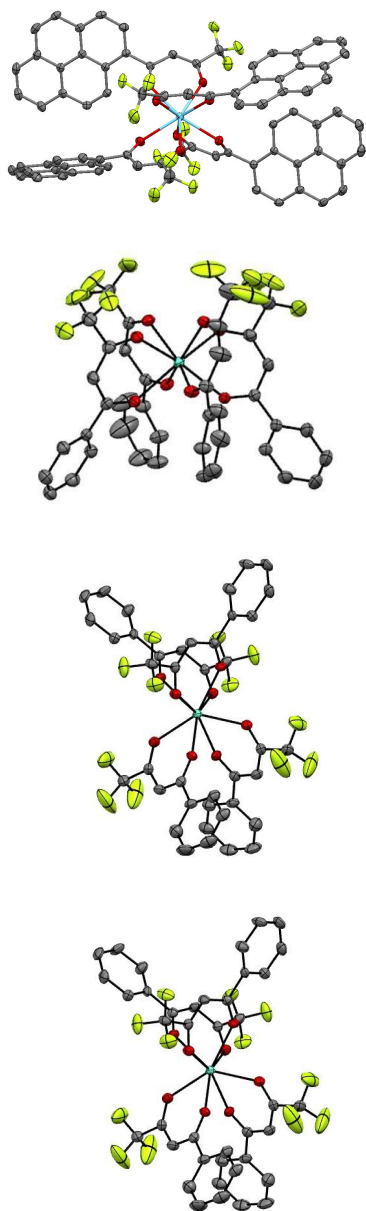


図7 縮環芳香族4f錯体の構造(上:ピレン、中上~下:フェニル)

表1 4f軌道錯体群の構造変化

cone	partial cone	1,2-alternate	1,3-alternate

図7及び表1に示すように、芳香族部位やカウンターイオンを変化させることで、

配位構造を4パターンに変化させることが可能となった。

次いで、これらの錯体群の蛍光特性評価を行った。通常縮環芳香族部位はスタッキングによる濃度消光やエキサイマー形成が観測されるが、錯化によって縮環芳香族部位はモノマー蛍光しか発現できないよう制御が可能であることが判明した。

しかし、溶液中では濃度変化によって極めて濃度が大きい場合のみエキサイマー発光が観測されたが、その濃度領域は通常の配位子ではすべてがエキサイマー発光のみであり、錯体化することでモノマー発光を維持することが可能であることが判明した(図8)。

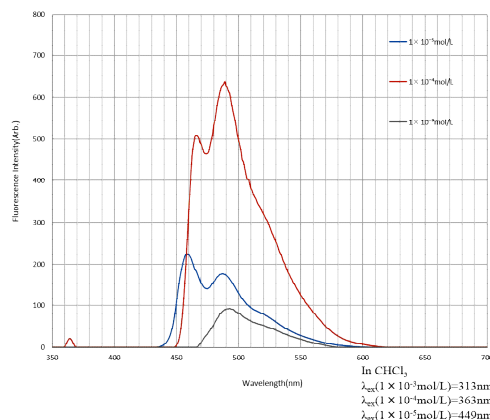


図8 3d亜鉛錯体の蛍光測定結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9件)

森口哲次、東真人、焼谷大輔、柘植頭彦、予座健治、Venkataprasad Jalli, Synthesis of three new thiophene condensed pyrene derivatives, crystal structure and evaluation of their photophysical properties, *J. Mol. Structure*, Vol. 2018, No. **1157**, 査読有, pp. 348-354 (2018年)

doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.081

森口哲次、木登直也、焼谷大輔、柘植頭彦、予座健治、Venkataprasad Jalli, Syntheses, Crystal structure and Photoluminescence properties of Piperidinium Tetrakis (1,3-diphenyl-1,3-propanedionato)europate (III) Complex and its Two Different Crystals, *Crystal Structure Theory and Applications*, Vol. 2017, No. **6**, 査読有, pp. 57-66 (2017年)

doi.org/10.4236/csta.2017.64005

森口哲次、田淵大治、焼谷大輔、柘植

顕彦, 予座健治, Venkataprasad Jalli, Synthesis of Two Novel S-Shaped Highly Fluorinated Dibenzo[c,l]Chrysene Derivatives, Crystal Structure and Evaluation of their Photophysical Properties, *Crystals*, Vol. 2017, No. 7, 査読有, p.251, 10 pages (2017年)

doi.org/10.3390/cryst7030085

森口哲次, 広崎聖, 柘植顕彦, 予座健治, Venkataprasad Jalli, The Syntheses, Crystal Structure and Luminescence Properties of Cone-Like Octadentate Europium (III) Complexes with Four Short Alkoxy Substituents, *Crystals*, Vol. 2017, No. 7, 査読有, p. 85.9 pages (2017年)

doi.org/10.3390/cryst7080251

森口哲次, 東真人, 柘植顕彦, 岡内辰夫, 高嶋授, 永松秀一, Venkataprasad Jalli, Synthesis, characterization and air stable semiconductor properties of thiophene-condensed pyrene derivative, *J. Mol. Structure*, Vol. 2017, 1127, 査読有, pp. 413-418 (2017年)

doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.104

森口哲次, 烧谷大輔, Venkataprasad Jalli, 柘植顕彦, 与座健治, Synthesis and Molecular Structures of Two Novel π -Conjugation Extended Dithia[3.3]metacyclophanes, *Crystal Structure Theory and Applications*, Vol. 2017, No. 6, 査読有, pp. 1-10 (2017年)

doi.org/10.4236/csta.2017.61001

森口哲次, 光本啓一, 烧谷大輔, Venkataprasad Jalli, 柘植顕彦, Syntheses, Characterization and DFT Analysis of Two Novel Thiaheterohelicene Derivatives, *Crystal Structure Theory and Applications*, Vol. 2016, No. 5, 査読有, pp. 63-73(2016年)

doi.org/10.4236/csta.2016.54006

森口哲次, 江上達也, 烧谷大輔, Venkataprasad Jalli, 与座健治, 柘植顕彦, Synthesis and Crystal Structure Determination of 4',9',4'',9''-Tetra-*t*-Butyl-1',6',1'',6''-Tetra-methoxy-2,5-Dithia-[3.3]metabiphenylophane, *Crystal Structure Theory and Applications*, Vol. 2016, No. 5, 査読有, pp. 56-62(2016年)

doi.org/10.4236/csta.2016.53005

森口哲次, 木登直也, Venkataprasad Jalli, 与座健治, 永松秀一, 岡内辰夫, 柘植顕彦, 高嶋授, Molecular structures of n-type semiconducting material 2,5-difluoro-1,4-phenylene-3,30-bis{2-[(4-trifluoromethyl)phenyl]acrylonitrile} and its photo dimerization product, *J. Mol. Structure*, Vol. 2016, No. 118, 査読有, pp. 372-377(2016年)

doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.035

[学会発表](計10件)

Shiori Yokoyama, Tetsuji Moriguchi, Akihiko Tsuge, Syntheses and properties of 3d Zn complexes having multiple light-concentrating antenna sites, Busan National University, KIT-BNU joint symposium, 2017年11月19日, Busan South Korea.

田淵大地, 森口哲次, 柘植顕彦, 高共役系芳香族化合物群の合成と構造特性の評価, 九州大学, 第28回基礎有機化学討論会, 2017年9月8日, 福岡県福岡市

木村伸仁, 森口哲次, 柘植顕彦, 1,3,4-オキサジアゾール環を有する有機半導体の合成とその特性評価, 化学関連支部合同九州大会, 2017年7月3日, 福岡県北九州市

横山菜, 森口哲次, 柘植顕彦, 集光アンテナ部位を複数有する亜鉛錯体群の合成とその光特性評価, 化学関連支部合同九州大会, 2017年7月3日, 福岡県北九州市

光本啓一, 森口哲次, 柘植顕彦, 新規デュアルヘリセン様化合物群の合成と構造特性, 化学関連支部合同九州大会, 2017年7月3日, 福岡県北九州市

田淵大地, 森口哲次, 柘植顕彦, 高共役系芳香族化合物群の合成と構造特性の評価, 慶應義塾大学理工学部, 第97日本化学会年会, 2017年3月18日, 神奈川県横浜市

廣崎聖, 森口哲次, 柘植顕彦, 8配位Eu錯体の合成とその構造特性評価, 慶應義塾大学理工学部, 第97日本化学会年会, 2017年3月17日, 神奈川県横浜市

Shiori Yokoyama, Tetsuji Moriguchi, Akihiko Tsuge, Synthesis of metal complexes having the antenna site for the light, Busan National University, KIT-BNU joint symposium, 2016年11月2日, Busan South Korea.

田淵大地, 森口哲次, 柘植顕彦, 高気安定性n型有機半導体化合物の合成とその評価, 広島国際会議場, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月2日, 広島県広島市

東真人, 森口哲次, 柘植顕彦, デュアルヘリセン様縮環芳香族化合物の合成とその化合物の評価, 北九州国際会議場, 化学関連支部合同九州大会, 2016年7月4日, 福岡県北九州市

6. 研究組織

(1)研究代表者

森口 哲次 (MORIGUCHI, Tetsuji)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 40243985