

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05821

研究課題名(和文)ビスマス含有発光性イリジウム錯体の重原子相互作用研究

研究課題名(英文)Heavy Atom Interaction Study of Bismuth-Containing Luminescent Iridium Complexes

研究代表者

古賀 裕二 (KOGA, Yuji)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：60373148

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)：配位子にビスマスを含むタイプの錯体(イリジウムとビスマスは直接結合していない)として、ホスフィン支持配位子にビスマスを含むイリジウム錯体とビピリジン支持配位子にビスマスを含むイリジウム錯体の合成に成功した。発光性イリジウム錯体にビスマスを導入することが可能であることを初めて明らかにした。また、リチウムをもつトリフェニルホスフィンとブロモジフェニルビスムチンとの反応によるビスマス原子を1つ、ホスフィン原子を2つもつ新規ピンサー型配位子の合成法を新たに見出した。このピンサー型配位子を用いることによって中心イリジウムに直接ビスマスが配位するタイプの錯体が合成可能となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により発光性イリジウム錯体にビスマスを導入することが可能であることを初めて明らかにした。今後の多くの類似分子の合成・研究によって、我々の唱えるイリジウムとビスマスの重原子相互作用が明らかになっていくものと考えられる。この研究の推進によって、より高付加価値のディスプレイや照明、生体プローブの開発が可能となり、生活の質の向上に貢献できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Succeeded in synthesizing iridium complexes containing bismuth in the phosphine-auxiliary ligand and iridium complexes containing bismuth in the bipyridine-auxiliary ligand as a type of complex containing bismuth in the ligand (iridium and bismuth are not directly bonded). It was revealed for the first time that bismuth could be introduced into the luminescent iridium complex. We also found a new synthetic method for a novel pincer ligand having one bismuth atom and two phosphine atoms by the reaction of lithium-containing triphenylphosphine with bromodiphenylbismuthine. By using this pincer type ligand, it is possible to synthesize a type of complex in which bismuth is directly coordinated with central iridium.

研究分野：化学・金属錯体化学

キーワード：イリジウム ビスマス 発光 重原子効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は次世代のディスプレイや照明などへの応用が期待されている。シクロメタル化イリジウム(III)錯体であるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)は室温で強い燐光を発するため、その発光材料として最も注目されている有機物質である。その強い燐光は、イリジウムの重原子効果によって三重項の励起状態分子が一重項の基底状態へ容易に緩和できるようになることによると考えられている。これまでこの錯体のシクロメタル化配位子の構造変化やシンプルな補助配位子の導入によって分子の HOMO/LUMO 準位を変化させ、発光色を調節する研究が主に行われてきた。しかしながら短い波長の青色発光材料や長い波長の赤色発光材料では十分な発光効率を示すものがまだ得られていない。申請者の注目しているビスマスは、安定元素中で最も重い元素である。ビスマスのシクロメタル化配位子への導入は、ビスマスとイリジウムの重原子相乗効果により、きわめて効率の高い項間交差を導く可能性をもっており、発光効率の飛躍的改善が期待できる。

2. 研究の目的

配位子にビスマスを含むタイプの錯体(イリジウムとビスマスは直接結合していない)と中心イリジウムに直接ビスマスが配位するタイプの錯体を合成し、発光特性の調査によってビスマス導入の効果を検証する。配位子にビスマスを含むタイプは、ビスマスと配位子の相互作用、中心イリジウムに直接ビスマスが配位するタイプは、ビスマスとイリジウムの相互作用を研究することができる。

3. 研究の方法

(1) 配位子にビスマスを含むタイプの錯体は、既存のビスマス導入法を用いてビスマス含有配位子を合成し、塩化イリジウムまたは前駆イリジウム錯体を用いた錯体化によって合成する。場合によっては先に発光性イリジウム錯体を合成した後にビスマスを導入する。合成した配位子及び錯体は各種 NMR、質量分析、単結晶 X 線構造解析、元素分析等によって同定する。合成した錯体の発光スペクトル測定、量子収率測定、発光寿命測定を行うとともに、量子化学計算を行うことによって、ビスマス導入の効果を検証する。

(2) 中心イリジウムに直接ビスマスが配位するタイプの錯体は、まずはトリフェニルビスムチンのような単純な配位子を用い、類縁体であるトリフェニルホスフィンなどと同様の方法、あるいは反応条件を再検討し、合成を試みる。錯体の安定性の向上やビスマス-イリジウム間の距離の調節が期待できるビスマス含有ピンサー型配位子及びその錯体の合成も試みる。合成した錯体の発光特性調査と量子化学計算からビスマス導入の効果を検証する。

4. 研究成果

(1) ホスフィン支持配位子にビスマスを含むイリジウム錯体

4 位にリチウムをもつトリフェニルホスフィンとプロモジフェニルビスムチンを反応させることにより、ビスマスを含む新規なホスフィンを合成・単離することに成功した。それと 2 種のビス(2-フェニルピリジン)イリジウム塩素架橋二量体錯体を反応させ、ビスマス含有ホスフィンを支持配位子としてもつ 2 種の新規発光性イリジウム錯体の合成・単離にも成功している。これらは各種 NMR、ESI-MS により同定し、そのうち 1 種は単結晶 X 線構造解析によって立体構造も明らかにした。

別途ジフェニルビスムチンを含まないイリジウム錯体も合成し、可視・紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトルの吸収及び発光極大波長を比較したところ、ビスマスを含む錯体と含まない錯体でほとんど差が無いことが明らかになった。量子化学計算によって、発光に關与する HOMO と LUMO がビスマスの結合しているホスフィン支持配位子上に局在していないことも明らかにした。

さらに興味深いことに、絶対量子収率においてもこれらの錯体の間にはほとんど差が無いことを明らかにした。一般的に構成原子の数が増加すると熱的失活確率が増加するために量子収率は低下する。つまり置換基を導入すると量子収率は低下する傾向がある。しかしながらこのホスフィン支持配位子にジフェニルビスムチンを導入したイリジウム錯体は量子収率の低下が見られなかった。この錯体は構成原子数の増加での熱失活の増加による量子収率減少とビスマス導入での重原子効果の増強による量子収率の増加が釣り合っている状態ではないかと考えられる。

(2) ピピリジン支持配位子にビスマスを含むイリジウム錯体

ピピリジン支持配位子をもつイリジウム錯体は発光に關与する LUMO がピピリジン上に局在していることが知られている(引用文献)。量子化学計算によって、ピピリジンにジフェニルビスムチンを導入したイリジウム錯体もピピリジン上に LUMO が局在することを明らかにした。

2 つの方法でこの錯体を合成した。先にプロモピピリジンを支持配位子としてもつ発光性イリジウム錯体を合成し、(1)と同様にしてジフェニルビスムチンを導入する方法と、先に(1)と同様にしてジフェニルビスムチンを導入したピピリジンを合成し、ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム塩素架橋二量体錯体と反応させることによってジフェニルビスムチンをもつイリジウム錯体を合成する方法である。どちらの方法でもジフェニルビスムチンを導入したピピリジンのイリジウム錯体を合成することに成功した。この錯体と別途合成したジフェニルビスムチンを含まない錯体の可視・紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定することにより、ピピリジンへのビスマス導入がブルーシフトを引き起こすことを明らかにした。

(3) シクロメタル化配位子にビスマスを含むイリジウム錯体

(1)と同様の方法でジフェニルビスマスを導入した新規な 2-フェニルピリジンの合成・単離に成功した。それと塩化イリジウムやビス(シクロオクテン)イリジウム塩素架橋二量体錯体を反応させると通常の(無置換の)トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体が生成することが明らかになった。一方、臭素を導入した 2-フェニルピリジン(シクロメタル化配位子)を 3 つもつ発光性イリジウム錯体の合成に成功し、(1)と同様の方法でジフェニルビスマスを導入した。現在精製中であり、精製後に発光特性を調査する。

(4) ビスマスが直接イリジウムに配位した錯体

ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム塩素架橋二量体錯体とトリフェニルビスムチンとの反応を NMR 測定で追跡することにより、室温下ではこの反応が全く進行していないことを明らかにした。反応条件を検討したがこの反応は全く進まないことが分かった。同族のホスフィン生成物と比較してビスムチン生成物は安定性が低いことも量子化学計算によって明らかにした。

また、(1)の 4 位にリチウムをもつトリフェニルホスフィンとプロモジフェニルビスムチンの反応の際に生成する、ビスマス原子 1 個とホスフィン原子 2 個をもつ新規化合物の単離に成功した。この結果より、リチウムをもつトリフェニルホスフィンとプロモジフェニルビスムチンとの反応によるビスマス原子を 1 つ、ホスフィン原子を 2 つもつ新規ピンサー型配位子の合成法を新たに見出した。

本研究によって発光性イリジウム錯体にビスマスを導入することが可能であることを初めて明らかにした。この成果は今後、高付加価値のディスプレイや照明、生体プローブの開発に貢献することが期待される。

< 引用文献 >

M. Dongxin et al. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 3428-3437.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 古賀裕二、高津大貴、松原公紀
2. 発表標題 ピスマス含有ホスフィンを配位子としてもつ発光性ヘテロ二核イリジウム錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松原 公紀 (Matsubara Kouki) (00294984)	福岡大学・理学部・教授 (37111)	