

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19086

研究課題名(和文) 固相合成法を用いた強発光性銅錯体の成膜プロセスにおけるその場合合成法の開発

研究課題名(英文) Development of a thin film preparation of strongly emissive Cu(I) complex based on solid state synthesis

研究代表者

小林 厚志(Kobayashi, Atsushi)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：50437753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：安価で豊富な資源量を背景に発光性銅(I)錯体は、発光性貴金属錯体を代替する材料として注目を集めている。しかし、溶液状態の不安定さが実用化に向けた大きな障害となっていた。本研究では、この問題を回避する新手法として、不安定な溶液状態を経ずに合成可能な新規固相合成法を開発した。具体的には全工程を無溶媒条件で進行させるべく、発光性銅(I)錯体の固相加熱合成を検討し、配位子の融点を超える温度で焼成することで、錯形成反応を促進しつつ余剰の配位子を取り除き、定量的に合成可能なことを見出した。熱耐久性に優れた配位高分子系であれば、従来の溶液反応により合成したものに劣らない発光特性を示すことも確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した強発光性銅(I)錯体の固相加熱合成法は、環境負荷の大きな有機溶媒を使用せず、短時間・高収率・高純度に合成可能な新手法であり、これまで幅広く利用されてきた有機溶媒中における錯形成反応を置き換える可能性を秘めたものである。

機能性金属錯体の実用化に向けた障害の一つに、有機溶媒の大量使用による高コストな合成プロセスが挙げられ、本手法はこれを打開する有効な低コスト手法になり得る。さらに溶液状態では不安定な化合物でも本手法であれば合成できる可能性もあり、今後のさらなる開発が強く望まれる研究シーズを見出したと考えている。

研究成果の概要(英文)：Luminescent Cu(I) complexes have attracted considerable attention recently as the promising alternative of luminescent noble metal complexes. One of the most disadvantages of Cu(I) complexes is the instability in the solution state. In this work, to overcome this issue, we have developed a new synthetic method based on the solid-state thermal reaction.

The findings of this work are as follows. 1. The melting of organic ligand effectively promotes the complex formation reaction. 2. The excess ligand can be removed by evaporation in the heating process. 3. Comparable luminescent quantum yield for thermally synthesized complexes to that synthesized by normal solution reaction was achieved for thermally stable Cu(I) coordination polymers.

研究分野：錯体化学、光化学

キーワード：発光性 固相反応 銅錯体 グリーンケミストリー 配位高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

安価かつ豊富な資源量を背景に強発光性 Cu(I)錯体は、Pt(II)、Ir(III)イオン等を有する発光性貴金属錯体を代替する次世代発光性材料として、近年注目を集めている物質群である。近年では、発光量子収率が 100%近いものが数多く報告され、青色から赤色まで幅広い発光色を実現でき、さらには熱活性型遅延蛍光 (TADF: thermally-activated delayed fluorescence) を活用した発光寿命制御も可能と言われ、次世代発光デバイスの一翼を担い得るほど大きな期待を集めている。しかし、有機 EL を始めとする薄膜型デバイスでは、正孔輸送層と電子輸送層で発光層を挟み込むサンドイッチ型多層膜構造が必須とされ、その成膜プロセスに発光性錯体が耐えられるか否かが非常に重要な要因の一つとされる。Cu(I)イオンは Ir(III)イオンなどの貴金属イオンと較べて配位子置換活性であるため、溶液状態では安定性に乏しく、成膜プロセス中に錯体自身が分解する問題が多発する。この問題を回避するべく、分子の安定性増強を志向した配位子の構造制御が検討されてきたが、複雑な官能基修飾が仇となり強発光性 Cu(I)錯体の特徴であった発光色および寿命制御の自由度が奪われてしまっていた。

2. 研究の目的

本研究では前項 1 で述べた背景のもと、従来型の「成膜プロセスに適する強発光性 Cu(I)錯体の合成」から、「成膜プロセス中における強発光性 Cu(I)錯体のその場合成」への転換を図るべく、新しい合成プロセスの開発を目指した。すなわち、成膜プロセス中に強発光性 Cu(I)錯体をその場合成して成膜できれば、成膜プロセスに要求される発光性分子の安定性問題を回避しながら、成膜プロセス自体の簡易化と低コスト化も狙える。さらに、蒸着法等の高真空成膜プロセスに不適とされた配位高分子等の不揮発性材料についても、適応させることも可能となるかもしれない。そのための具体的な研究戦略として、研究代表者らが近年見出した強発光性 Cu(I)錯体の固相合成法をさらに発展させる。発光性 Cu(I)錯体の合成は有機溶媒を用いた溶液反応が一般的だが、研究代表者らは Cu(I)イオンが配位子置換活性であることを利用して、無溶媒条件下において原料をすりつぶしたり、加熱したりすることで、環境負荷の大きな有機溶媒を大量に使用することなく、簡便かつ迅速に強発光性 Cu(I)錯体が得られることを見出してきた(文献 1-3)。本研究ではこの固相合成法に基づき、原料となる Cu(I)塩と有機配位子を磨砕混合して加熱するだけで、強発光性 Cu(I)錯体を迅速かつ高収率・高純度に合成する新規合成法の開発を目的とした。同時に、従来の溶液反応によって合成されるものと発光挙動を詳細に比較検討し、合成法による差異がどの程度現れるのか? についても定量的に評価した。

3. 研究の方法

研究代表者らが見出してきた固相合成法は、使用する有機溶媒の量を抑制でき、環境負荷の小さな合成手法として期待される一方、一般的に広く使われる有機溶媒中における反応よりも制御可能な合成因子は少なく、すりつぶしや加熱温度、加熱時間などの数少ない制御因子で高純度かつ高収率に目的物を単離できるか? という課題が想定される。また、加熱操作によって生成した強発光性 Cu(I)錯体が熱的損傷により、強発光性が損なわれてしまうリスクもある。そこで、本研究ではこのような合成上の課題を段階的かつ確実に突破するべく、合成標的となる化合物を熱耐久性に大きな影響を与える配位高分子構造の有無によって 2 種に大別し、加熱合成法の確立に必要な制御因子の特定に注力した。

(1) 強発光性 Cu(I)錯体分子の加熱合成法の開発

(2) 強発光性 Cu(I)配位高分子の加熱合成法の開発

4. 研究成果

(1) 強発光性 Cu(I)錯体分子の加熱合成法の開発

研究開始当初において、研究代表者らのこれまでの研究により、配位高分子構造を持たない Cu(I)単核錯体や複核錯体の固相合成法は検討してきており(文献1および2)、原料の Cu(I)塩をある程度溶解させる補助溶媒の添加が錯形成反応に効果的なこと、補助溶媒を用いない場合には反応に用いる有機配位子の加熱融解が錯形成反応を促進する重要因子であることを明らかとしていた(文献3)。しかし、配位子が2種類以上存在する場合には、どちらの融解が効果的なのか?は不明であり、配位子の分子形状が与える影響についても未解明であった。そこで、新たに発光性 Cu(I)複核錯体[Cu₂I₂(pyrpy)₂(PR₃)₂] (pyrpy = 4-pyrrolidinopyridine; PR₃= triphenylphosphine (1), tri-*m*-tolylphosphine (2), tri-*p*-tolylphosphine (3))の加熱合成を行い、ホスフィン配位子の形状や融点の違いが与える影響を評価した(図1、発表論文1)。その結果、tri-*m*-tolylphosphine を用いた複核錯体 2 以外の錯体は、

2種類の配位子の融点を超える温度まで原料混合物を加熱することで目的とする複核錯体が生成し、これまでの単核錯体系だけでなく複核錯体系においても加熱合成法が有望な手法であることが立証できた。一方で錯体 2 の加熱合成を困難にした要因としては、

ホスフィン配位子の分子対称性の低下が挙げられる。錯体 2 で用いた tri-*m*-tolylphosphine 配位子は錯体 1 や 3 のものと比べて対称性が悪く、加熱合成過程における目的錯体の結晶化を妨げた可能性が考えられる。加熱合成に成功した錯体 1 および 3 の発光特性を一般的に使われる溶液反応で合成した結晶と比較しながら詳細に検討したところ、ほぼ同等の発光スペクトルを与えた一方、発光量子収率では低下する傾向が認められ、加熱合成による熱的損傷を如何に抑制するかが克服すべき課題であることも明らかとなった。

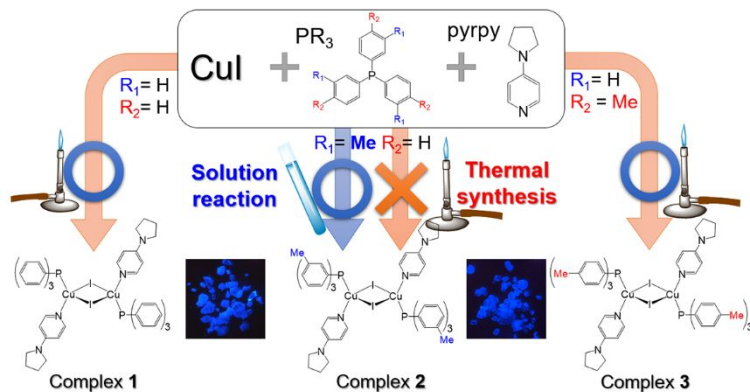


図1. 複核錯体 1-3 の迅速加熱合成法の開発

(2) 強発光性 Cu(I)配位高分子の加熱合成法の開発

研究代表者らがこれまで検討を進めてきた強発光性 Cu(I)錯体の固相合成および加熱合成法は、反応に用いる有機溶媒が不要(または極微量のみ)であり、迅速かつ簡便に合成できる方法として有望であるが克服すべき問題として、精製過程に有機溶媒による洗浄が必要なことに加え、加熱合成過程における目的錯体の熱的損傷を如何に抑制するかが残存していた。そこで、完全無溶媒条件で目的錯体の合成から精製までを実現するべく、架橋配位子を1種類のみ有する比較的シンプルな発光性 Cu(I)配位高分子[Cu₂I₂(bpy)₂]_n (bpy = 3,3'-bipyridine (CuI-3), 4,4'-bipyridine (CuI-4))の加熱合成を検討した(図2、発表論文2)。一般に高分子構造を有する配位高分子系は、分子性結晶に比べて熱的耐久性に優れており、目的錯体の熱的損傷を防ぎつつ、余剰配位子を揮発分離させることで有機溶媒による洗浄を省ける可能性があった。また近年の発光性 Cu(I)錯体の固相合成法に関する研究において、極少数であるが加熱により目的とする配位高分子の生成が認められた例が報告されており(文献4)、配位高分子系においても加熱合成法が適応できる可能性が示唆されていた。配位高分子 CuI-3, CuI-4 はいずれも 180°C程度まで熱的に安定であったことから、アルゴン雰囲気中で生成した配位高分子を分解させない程度の温度(140°C)で加熱

合成を行い、有機溶媒で洗浄することなく精製可能かを検討した。熱重量分析により加熱反応中における重量減少は、過剰分に加えた bpy 配位子に相当すること（計算値-18.39%, 実測値-18.35%, ）得られた配位高分子も計算値と一致する元素分析結果を与えたことから、本配位高分子系では加熱によって反応



図 2. 配位高分子 CuI-3,4 の迅速加熱合成法の開発

から精製まで完全無溶媒条件下で合成可能であることが確認された。しかし、加熱合成により得られた配位高分子 CuI-3 の発光特性を溶液反応で得られたものと比較したところ、77 K における発光寿命や発光量子収率に大きな違いが見られなかったものの、室温（298 K）では発光寿命と発光量子収率が低下しており、この配位高分子系においても加熱合成法による熱的損傷を抑制しきれていない可能性が示唆された。

これまでの研究により無溶媒条件下における強発光性 Cu(I)錯体および配位高分子の加熱合成は可能であることを立証してきたが、肝心の発光特性に関しては、溶液反応により得られるものよりも劣化していることが確認され、この問題を如何に克服するか？が重要な課題となった。そこで、より熱的耐久性に優れた配位高分子系であれば、発光性 Cu(I)錯体の熱的損傷を回避できるのだろうかと考え、ホスフィン配位子を導入した強発光性 Cu(I)配位高分子 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PR}_3)_2(\text{bpy})]_n$ (CuI_{Ph}-3: PR_3 = triphenylphosphine, bpy = 3,3'-bipyridine; CuI_{Tol}-3: PR_3 = tri-*p*-tolylphosphine, bpy = 3,3'-bipyridine; CuI_{Tol}-4: PR_3 = tri-*p*-tolylphosphine, bpy = 3,3'-bipyridine) の加熱合成を詳細に検討した(図 3、論文審査中 3)。ホスフィン系配位子はピリジン系配位子よりも Cu(I)イオンと強く結合して安定な錯体を形成することが知られており、熱安定性向上に向けた有効な手段となり得る。2種類の有機配位子とヨウ化銅(I)を磨碎混合して、アルゴン雰囲気中で 140 または 160 °C での加熱合成を試みたところ、配位子の融点付近で大きな発熱

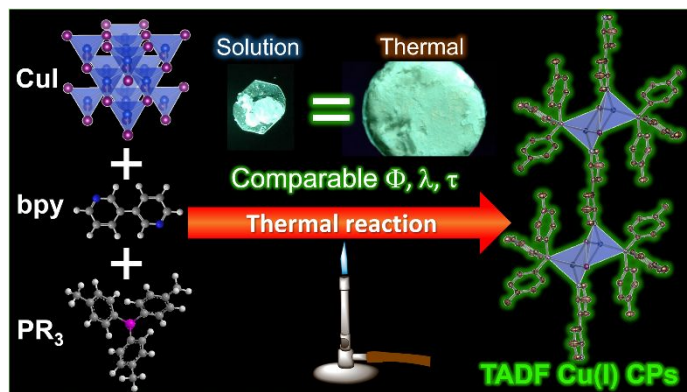


図 3. 配位高分子 CuIR-n の迅速加熱合成法の開発

ピークが熱重量分析により確認され、配位高分子化反応が進行していること、反応後の重量変化値が過剰量分の有機配位子の重量とほぼ一致したことから、この2種類の配位子が存在する本配位高分子系においても、加熱合成法が有効であり、完全無溶媒条件下における定量合成が可能であることが実証できた。この配位高分子系は 200 °C を超える温度まで安定であることが熱重量分析により確認され、前述した CuI-3 および CuI-4 配位高分子よりも熱耐久性に優れていることも明らかとなった。得られた3種の配位高分子 CuI_{Ph}-3、CuI_{Tol}-3、CuI_{Tol}-4 の発光特性を詳細に検討した結果、発光寿命と発光量子収率が室温（298 K）と低温（77 K）のいずれにおいても、溶液反応により得られるものとほぼ同等であり、熱的損傷による発光特性の低下は認められなかった。

以上、本研究では強発光性 Cu(I)錯体および配位高分子の新しい迅速合成法の開発を目的として、環境負荷の大きな有機溶媒に依存しない固相加熱合成法を開発してきた。本研究で得られた基盤的知見は以下の5点に集約できる。

- I. 配位子の融解が錯形成反応を促進する鍵となること。
- II. 定量合成には少過剰量の配位子が必要なこと、
- III. 溶液反応と比べて短時間かつ高収率で合成可能なこと
- IV. 過剰量に添加した配位子は加熱によって揮発させることで除去可能なこと
- V. 熱的安定性に優れた錯体・配位高分子であれば、通常の溶液反応で得られるものと遜色ない発光特性が得られること

これらの知見は、溶媒を用いない環境負荷の小さな迅速合成法の制御因子を明確にするものであると同時に、今後本手法を薄膜発光デバイスの作成に活用するために必須かつ有益なものとして位置付けできよう。配位子の融点制御や加熱反応を促進するフラックス等の活用によって基板上における発光層のその場成膜ができれば(図4)環境に優しく低コストな手法で薄膜デバイスが構築可能になると期待でき、さらなる研究の進展が望まれる。

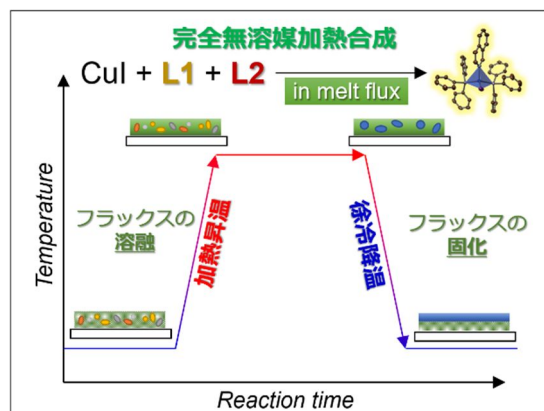


図4. 完全無溶媒加熱合成に基づく薄膜形成プロセス

<文献>

1. H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1324.
2. A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1978.
3. P. Liang, A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, M. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5134.
4. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, P. P. Mazzeo, B. Ventura, *New. J. Chem.* **2011**, 35, 339.

<発表論文>

1. P. Liang, A. Kobayashi, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 5929.
2. A. Kobayashi, M. Fujii, Y. Shigeta, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 4456.
3. A. Kobayashi, T. Ehara, Y. Shigeta, M. Yoshida, M. Kato, *under revision.*

<その他の関連発表論文>

1. A. Kobayashi, Y. Yoshida, M. Yoshida, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14750.
2. S. Yanagida, M. Yoshida, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 1684.
3. M. Yoshida, S. Yanagida, D. Saito, A. Kobayashi, M. Kato, *Anal. Sci.* **2020**, 36, 67.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Liang Panyi, Kobayashi Atsushi, Sameera W. M. C., Yoshida Masaki, Kato Masako	4. 巻 57
2. 論文標題 Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes with Triarylphosphines	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5929 ~ 5938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Atsushi, Yoshida Yuya, Yoshida Masaki, Kato Masako	4. 巻 24
2. 論文標題 Mechanochromic Switching between Delayed Fluorescence and Phosphorescence of Luminescent Coordination Polymers Composed of Dinuclear Copper(I) Iodide Rhombic Cores	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14750 ~ 14759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802532	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Atsushi, Fujii Momoko, Shigeta Yasuhiro, Yoshida Masaki, Kato Masako	4. 巻 58
2. 論文標題 Quantitative Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Cu(I) Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4456 ~ 4464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b03641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 YOSHIDA Masaki, YANAGIDA Sae, SAITO Daisuke, KOBAYASHI Atsushi, KATO Masako	4. 巻 36
2. 論文標題 Aromatic <i>versus</i> Aliphatic -Diimine Ligands in Heteroleptic Copper(I) Emitters: Photophysical and Electrochemical Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 67 ~ 73
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19SAP07	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagida Sae, Yoshida Masaki, Sameera W. M. C., Kobayashi Atsushi, Kato Masako	4. 巻 92
2. 論文標題 Insight into the Origin of Competitive Emission of Copper(I) Complexes Bearing Diimine and Diphosphine Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1684 ~ 1693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190128	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小林厚志	4. 巻 50
2. 論文標題 強発光性銅(I)錯体のメカノケミカル合成法の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 87-96
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 近藤 早瑛・吉田 将己・小林 厚志・加藤 昌子
2. 発表標題 スピンコート法による強発光性銅(I)錯体を用いた薄膜の作製と蒸気応答性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井 桃子・重田 泰宏・吉田 将己・小林 厚志・加藤 昌子
2. 発表標題 強発光性Cu(I)配位高分子の完全無溶媒合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤 早瑛・吉田 将己・小林 厚志・加藤 昌子
2. 発表標題 スピンコート法による強発光性銅(I)錯体を用いた薄膜の作製と蒸気応答性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 厚志
2. 発表標題 刺激に応答する錯体を追いかけて
3. 学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2019」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Grinding and Thermal Syntheses of Luminescent Copper(I) Complexes
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Soft Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤 早瑛・吉田 将己・小林 厚志・加藤 昌子
2. 発表標題 ジホスフィンキレート配位子を有する強発光性単核Cu(I)-ハライド錯体の合成と光物性
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江原 智香・小林 厚志・吉田 将己・加藤 昌子
2. 発表標題 強発光性Cu(I)配位高分子の無溶媒加熱合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江原 智香・小林 厚志・吉田 将己・加藤 昌子
2. 発表標題 菱形M2I2コア構造を有する配位高分子の無溶媒加熱合成と発光特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤 早瑛・吉田 将己・小林 厚志・加藤 昌子
2. 発表標題 ジホスフィンキレート配位子を有する強発光性単核Cu(I)-ハライド錯体の蒸気応答性
3. 学会等名 錯体化学若手の会北海道地区第8回勉強会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤 早瑛・吉田 将己・小林 厚志・加藤 昌子
2. 発表標題 ジホスフィンキレート配位子を有する強発光性単核Cu(I)-ハライド錯体薄膜の光物性
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 厚志・藤井 桃子・重田 泰宏・吉田 将己・加藤 昌子
2. 発表標題 発光性Cu(I)配位高分子の完全無溶媒合成法の開発
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
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