

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 28 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550082

研究課題名(和文)フルカラー有機EL発光を目指した単一低分子金属錯体固体の発光色自在制御の研究

研究課題名(英文) A study on the luminescence color tuning of single transition metal complexes aiming application to the multiple color OLED

研究代表者

篠崎 一英 (Shinozaki, Kazuteru)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：40226139

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：Pt錯体の多色発光における濃度依存性および時間依存性を示した。発光色の濃度依存性、時間依存性は励起二量体形成および励起三量体形成によるものであることが明らかとした。特に置換基FおよびCH₃の導入によりPt(II)錯体の青色発光を得たことで、これまでのPt(II)錯体ではほとんど例がない単一物質からなる白色発光を実現できたことは大きな成果である。白色発光は単量体発光と二量体発光の混合により達成でき、発光の濃度変化および時間分解発光において実現できることが分かった。特に時間分解発光での知見は、適当なタイムゲートを用いれば、青色 白色 赤色までの様々な色変化を実現できることが示された。

研究成果の概要(英文)：We investigated the luminescence properties and color tuning of Pt complexes. A blue emissive Pt complex was prepared. As the concentration of the solution was increased, the color of the emission varied from blue to white to orange. The color change resulted from a monomer-excimer equilibrium in the excited state. Upon further increases in concentration, another broad peak appeared in the longer wavelength region of the spectrum. We assigned the infrared band to the emission from an excited trimer in the excited state. The emission lifetimes of the monomer, dimer, and trimer were evaluated as 12.8, 2.13, and 0.68 micros, respectively, which were sufficiently long to allow association with another Pt(II) complex and dissociation into a lower-order aggregate. Based on equilibrium constants determined from a kinetic study, the formation of the excimer and the excited trimer were concluded to be exothermic processes, with 24.5 kJmol⁻¹ and 20.4 kJmol⁻¹ at 300 K, respectively.

研究分野：無機化学

キーワード：発光材料 エキシマー 速度論 白色発光 発光色チューニング 励起三量体

1. 研究開始当初の背景

現在、有機 EL ディスプレイ用低分子リン光発光材料として、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体の緑色発光が注目され、実用化されようとしている。青色光は有機物によるものが主流であるが、25%の効率が限度であるケイ光材料のため、金属錯体を用いる 100%効率のリン光材料の開発が求められている。これまでに、有機合成により ppy 配位子にフッ素などの電子吸引性置換基を導入して MLCT 励起状態エネルギーを高エネルギー側へシフトさせ、緑色発光を青色発光へと変換させることができるようになってきた。またピリジル基を iso キノリン基に替えた piq (2-フェニルイソキノリン) をもつ $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 錯体は、 π 電子系が拡張されたことによる MLCT 励起エネルギー低下のため赤色光を発する。このように合成化学者が得意とする合成化学的手法で発光色チューニングが試みられてきたが、最近になって「すりつぶし」のようなメカニカルな刺激によっても金属錯体の発光色が変化することがわかってきた(安倍ら、*Dalton Trans.* **2009**, 711)。すなわち、単一物質でありながら、結晶状態を変化させることにより、その発光色をさせることが可能となった。

2. 研究の目的

通常、分子が発する光の色は最低励起状態のエネルギーで決定されるため、「カラーバリエーション」は無い。例えば有機 EL リン光材料であるイリジウムトリス(フェニルピリジン)錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ であれば、MLCT 励起状態からの緑色(G)発光のみである。そのため、フルカラーディスプレイ作成のためには、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体の他に緑色以外の光を発する青(B)および赤(R)色発光分子との組み合わせが必要となる。本研究では、単一金属錯体のみを用いた RGB フルカラー発光を実現させることを目指して、溶液中あるいは結晶中における環境変化を利用した単一金錯体分子からの発光色チューニングを検討するとともに、自在発光色制御を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 白金錯体について溶液中での発光スペクトルにおけるエキシマー発光を伴う多色発光について詳細に検討した。Fig.1 に示す $\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$ を新たに合成し置換基導入による電子状態の変化、発光スペクトルの濃度変化、および時間分解発光スペクトルを測定した。

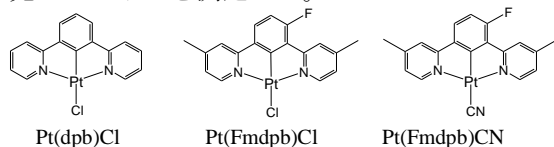


Fig.1. Structures of Pt(II) complexes.

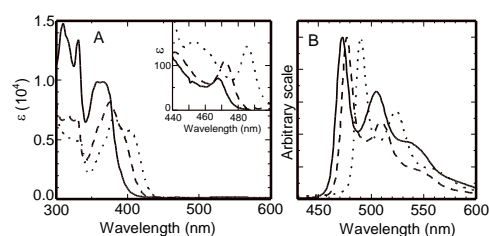
(2) 時間分解発光スペクトル結果について、グローバル解析を行い、励起状態での動的会合

過程の詳細を検討した。

(3) これらの発光色変化を CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ダイアグラムにプロットし、発光色の濃度依存性および時間発展について視覚的に表現した。

4. 研究成果

(1) $\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$, および $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$ 錯体の吸収・発光スペクトルを示す。 π - π^* 遷移に帰属される吸収の 0-0 バンドはそれぞれ 400 nm ($\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$), 390 nm ($\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$), 370 nm ($\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$)に観測された(Fig.2A)。また、長波長側の S-T 吸収帯はそれぞれ 485 nm ($\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$), 473 nm ($\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$), 468 nm ($\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$)に観測された。発光スペクトルの 0-0 バンドは 490 nm ($\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$), 477 nm ($\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$), 472 nm ($\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$)に観測された (Fig.2B)。発光スペクトル測定に使用した溶液の濃度は溶液内でのエキシマー発光は観測されないように低濃度(10^{-6} M)とした。S-T 遷移エネルギーは $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN} > \text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl} > \text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$ の順であった。電子吸引性置換基(-F)と電子供与性置換基(- CH_3)の導入は効果的に HOMO-LUMO ギャップを広げ、発光スペクトルのブルーシフトに寄与した。さらに -Cl を -CN に交換したこともブルーシフトに効いている。結果として、 $\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$ では緑色発光 ($\phi = 60\%$), $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$ では黄緑色発光 ($\phi = 71\%$), $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$ では青(シアン)色発光 ($\phi = 62\%$) となった。

Fig.2 Absorption (A) and emission (B) spectra of $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$ (solid line), $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{Cl}$ (broken line), and $\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$ (dotted line) in CHCl_3 .

(2) Pt(II)錯体は、溶液中で濃度を増加させると、発光が青(あるいは緑)色から黄色さらにオレンジ色と変化した。この色変化は、モノマー発光とエキシマー発光の混合比に依存していた。 $\text{Pt}(\text{Fmdpb})\text{CN}$ の濃度を 10^{-6} M から 10^{-4} M へ増加すると、620 nm に観測されるブロードな発光が、470-550 nm にかけて観測される振動構造を持つモノマー発光に比べて、徐々に強度が増大した (Fig.3)。このドラスティックな発光スペクトル変化に対して、吸収スペクトルには目立った変化は現れなかった。また 10^{-5} - 10^{-3} M の濃度領域で測定した ^1H NMR においてもケミカルシフトの変化やブロードニングなどは観測されていない。これらの結果から、基底状態で、濃度上昇に伴う基底会合体形成はないと結論できる。観測された長波長側のブロード発光は明らかにエキシマー由

来のものであることが分かる。濃度を 10^{-3} M まで増大させると、620 nm のブロード発光はモノマー発光と強度は同じくらいになるとともに、750 nm に新たなブロードな発光が現れた。このときの 505 nm, 620 nm, 750 nm でモニターした励起スペクトルはそれぞれ一致していた。

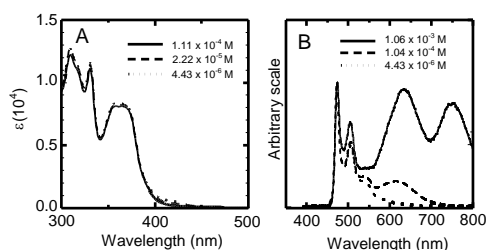


Fig.3. Absorption (A) and emission (B) spectra of Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 .

(4) Fig.4A には Pt(Fmdpb)CN の発光の写真を示した。濃度の増大に伴い、発光色は青からオレンジへと変化している。興味深いことに 1.04×10^{-4} M の溶液の発光は白色であった。これらの発光色変化を CIE ダイアグラムにプロットした。Fig. 4B には、 4.43×10^{-6} M 溶液の青色(シアン色)発光は、●(a)で $x = 0.17$, $y = 0.41$ にプロットされた。その他の濃度(b-e)での発光色も●でプロットした。濃度増加に伴って、 x 値は増加した($x = 0.20$ at 2.33×10^{-5} M (b), 0.30 at 1.04×10^{-4} M (c), 0.44 at 3.94×10^{-4} M (d), and 0.46 at 1.02×10^{-3} M (e))が、 y 値はほとんど変化はなかった($y = 0.4$)。また、Pt(Fmdpb)Cl 錯体についての CIE プロット(□)は Pt(Fmdpb)CN のものとほとんど同じ結果であった。一方、*印で示した Pt(dpb)Cl のものは、 x の増大とともに y は減少した。発光色は緑色から赤色へと変化した。

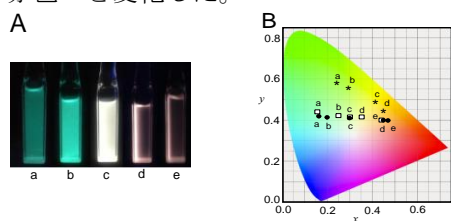


Fig.4. (A) Photograph of emission of Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 (4.43×10^{-6} M (a), 2.22×10^{-5} M (b), 1.11×10^{-4} M (c), 1.97×10^{-4} M (d), and 7.87×10^{-3} M (e)). (B) CIE chromaticity diagram for emission color of Pt(Fmdpb)CN, Pt(Fmdpb)Cl, and Pt(dpb)Cl. The black circles represent Pt(Fmdpb)CN (4.43×10^{-6} M (a), 2.22×10^{-5} M (b), 1.04×10^{-4} M (c), 3.94×10^{-4} M (d), and 1.02×10^{-3} M (e)). The white squares represent Pt(Fmdpb)Cl (2.93×10^{-6} M (a), 7.34×10^{-5} M (b), 2.10×10^{-4} M (c), 3.29×10^{-4} M (d), and 1.05×10^{-3} M (e)). The asterisks represent Pt(dpb)Cl (4.17×10^{-6} M (a), 1.04×10^{-4} M

(5) Fig.5 にはクロロホルム中 10^{-4} M の Pt(Fmdpb)CN の時間分解発光スペクトルを示した。0 から $1.4 \mu\text{s}$ の early ステージでは

470-550 nm に観測される構造を持つスペクトルが徐々に減少していき、620 nm に構造を持たないブロードな発光が増大していく様子が観測された。この時間領域では、等発光点が 570 nm に観測されている。このスペクトル変化は励起モノマー分子が他の基底分子と衝突することによるエキシマー形成過程を示している。2 から $12 \mu\text{s}$ の later ステージでは、モノマー発光とエキシマー発光がともに減少している。この結果は、early ステージで、励起状態でのモノマー-ダイマー平衡が成立しており、later ステージでは平衡状態を保ったまま、モノマー、エキシマーともに減衰していることを示している。

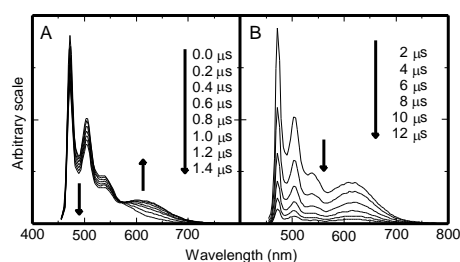


Fig.5. Time-resolved emission spectra of 1.04×10^{-4} M Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 . (A) shows the early stage in the spectral change, from 0 to $1.4 \mu\text{s}$, and (B) shows the later stage, from 2 to $12 \mu\text{s}$.

(6) Pt(Fmdpb)CN 錯体の 10^{-3} M 溶液について、時間分解発光スペクトルを測定した。Fig.7 には early (A), middle (B), および later (C) ステージを示した。0 から 100 ns までの early ステージでは、 10^{-4} M 溶液で観測されたものときわめて類似した、モノマー発光の減衰とエキシマー発光の増大が観測された。もちろん等発光点も 560 nm に観測されている。250-450 ns までの middle ステージでは、モノマー発光とダイマー発光の減衰に加えて 740 nm 付近新しい発光帯を観測した。ここでも新たな等発光点が 710 nm に現れた。モノマー-ダイマー平衡との類推により、このスペクトル変化は励起状態でのダイマーとトリマーの平衡を示していると考えられる。600 から 2400 ns までの later ステージでは、モノマー、ダイマー、トリマーの発光が同時に減衰している。

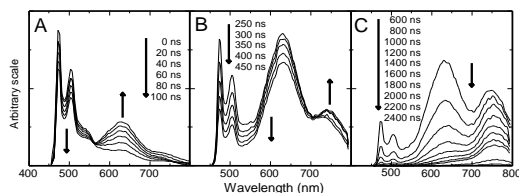


Fig.7. Time-resolved emission spectra of 1.06×10^{-3} M Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 at the early stage of spectral change from 0 to 100 ns (A), the middle stage from 250 to 450 ns (B), and the later stage from 600 to 2400 ns (C). Since time resolution of our detection system was about 40 ns, the time giving the peak in time course of monomer emission was set at 0 ns.

図 8 は時間分解発光スペクトルにおける発光

強度を等高線表示したものである。450-550 nm に振動構造を持つモノマー発光、550-750 nm はブロードなエキシマー発光、750-800 nm にはトリマー発光がはっきりと表れている。モノマー発光は励起直後にピークを与えるが、エキシマーおよびトリマー発光はそれぞれ光励起後 200 ns, 600 ns に現れた。

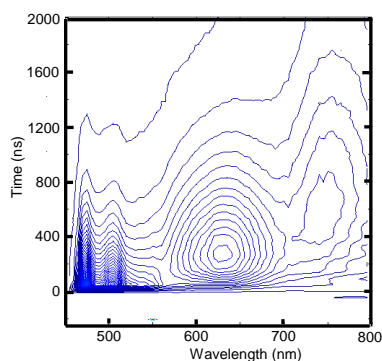


Fig.8. Contour map for emission intensity in the time-resolved emission of 1.06×10^{-3} M Pt(Fmdpb)CN.

(7) Fig.9 は 10^{-3} M の濃度の Pt(Fmdpb)CN の発光のタイムコースを示している。モノマー発光が観測される 475 nm でモニターしたものは、早い減衰のみが観測され、エキシマー発光のピークを与える 625 nm では、早いライズとそれに引き続く減衰が観測されている。長波長側のショルダーが観測される 775 nm でも、625 nm のときと同様にライズと減衰が観測されている。しかしながら、エキシマー発光に比べると、立ち上がりの時間が遅れていることに気が付く。これらの結果を 3 つの指数関数を含んだ式でフィッティングし、scheme1 の各速度定数を得た。その結果を Table 1 にまとめた。エキシマーとトリマーの平衡定数は $k_3/k_4 = 3.87 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, であり、 k_1/k_2 とほぼ等しい値であった。これから算出されるギブズ自由エネルギー変化は $\Delta G^*_T = -20.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (at 300 K) と決定された。他の錯体 Pt(Fmdpb)Cl および Pt(dpb)Cl についても励起状態での会合における自由エネルギー変化 ΔG^* は類似の値となった。

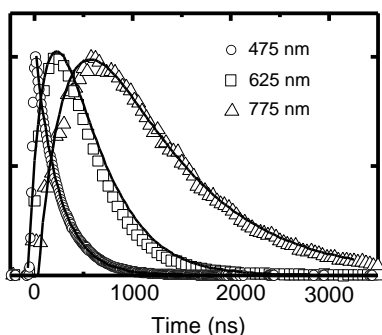
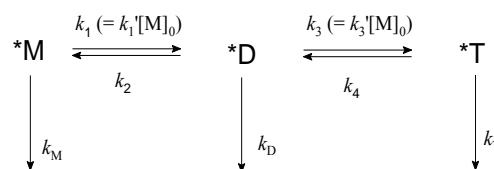


Fig.9. Time courses of emission intensity monitored at 475 nm (circle), 625 nm (square), and 775 nm (triangle) for 10^{-3} M Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 .



Scheme 1.

Table 1. Rate constants for the monomer-dimer-trimer equilibrium in the excited state of Pt(Fmdpb)CN, Pt(Fmdpb)Cl, and Pt(dpb)Cl.

	Pt(Fmdpb)CN	Pt(Fmdpb)Cl	Pt(dpb)Cl
$k_M (10^5 \text{ s}^{-1})$	0.78 (12.8) ^[a]	1.57 (6.37) ^[a]	1.32 (7.57) ^[a]
$k_D (10^5 \text{ s}^{-1})$	4.68 (2.13) ^[a]	6.40 (1.56) ^[a]	7.31 (1.36) ^[a]
$k_T (10^6 \text{ s}^{-1})$	1.46 (0.68) ^[a]	1.03 (0.97) ^[a]	— ^[c]
$k_1' (10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	2.76	3.28	4.54
$k_2 (10^5 \text{ s}^{-1})$	1.34	2.86	0.77
$k_3' (10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	2.33	1.07	— ^[c]
$k_4 (10^5 \text{ s}^{-1})$	6.02	5.84	— ^[c]
$k_1/k_2 (10^4 \text{ M}^{-1})$	2.05 (-24.5) ^[b]	1.14 (-23.1) ^[b]	5.89(-27.2) ^[b]
$k_3/k_4 (10^3 \text{ M}^{-1})$	3.87 (-20.4) ^[b]	1.83 (-18.6) ^[b]	— ^[c]

[a] lifetime (μs), [b] ΔG (kJmol^{-1}), [c] For Pt(dpb)Cl, k_T , k_3' , and k_4 were not evaluated by the curve fitting because the trimer emission was not clearly distinguished.

(8) エキシマー発光、励起トリマー発光によりスペクトルの時間変化が観測されていることは、言い換えると光励起後、時間と共に発光色が変化していることを意味している。ある時間でスライスしたときの時間分解発光スペクトルにおいて、それぞれのスペクトルが示す発光色として CIE 色度図上にプロットした。Fig.10A は Pt(Fmdpb)CN のものであり、 10^{-4} M (□) および 10^{-3} M (●) の溶液についてプロットした。 10^{-4} M 溶液では、光励起後 100 ns (a) での値は $x = 0.20$, $y = 0.42$ であった。時間が 100 ns から 4000 ns へと経過するにつれて、 x 値は大幅に増加した。しかし、 y 値はほとんど変化は見られなかった。最終的に $x = 0.34$, $y = 0.40$ (f) へ到達した。これは光励起直後から平衡状態へ進行する過渡的な現象を CIE プロットによって可視化できたことを示している。また、 10^{-4} M 溶液においても白色発光(f)が観測されていることを示している。 10^{-3} M 溶液においては、50 ns での $x = 0.26$, $y = 0.43$ (a) から 1500 ns での $x = 0.60$, $y = 0.39$ (h) まで変化がみられる。 10^{-4} M 溶液に比べて、大幅な変化が現れている。また、100 ns (b) においては白色、1600 ns (h) では赤色の発光であることが分かる。濃度変化における CIE プロットと同様の結果となった。Pt(Fmdpb)Cl については、

Pt(Fmdpb)CN と極めて類似した結果が得られた。

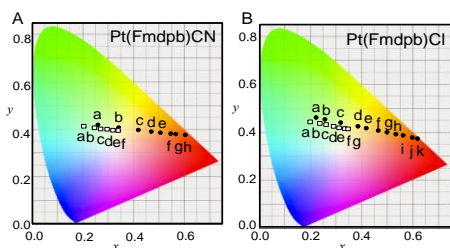


Fig.10. CIE plots for transient emission spectra. (A) Pt(Fmdpb)CN for 1.02×10^{-4} M solution (square) at 100 ns (a), 400 ns (b), 1000 ns (c), 1600 ns (d), 2000 ns (e), and 4000 ns (f), and for 1.06×10^{-3} M solution (circle) at 50 ns (a), 100 ns (b), 200 ns (c), 300 ns (d), 600 ns (e), 900 ns (f), 1200 ns (g), and 1500 ns (h). (B) Pt(Fmdpb)Cl for 1.00×10^{-4} M solution (square) at 100 ns (a), 700 ns (b), 1300 ns (c), 2200 ns (d), 3100 ns (e), 4000 ns (f), and 5100 ns (g), and for 1.00×10^{-3} M solution (circle) at 50 ns (a), 100 ns (b), 200 ns (c), 300 ns (d), 400 ns (e), 500 ns (f), 600 ns (g), 700 ns (h), 1200 ns (i), and 1600 ns (j).

(9) 結論

発光色チューニングに関して Pt(Fmdpb)CN および Pt(Fmdpb)Cl は大変有効で有用な材料であることが分かった。本研究で発光色の濃度依存性、時間依存性は励起二量体形成および励起三量体形成によるものであることが明らかとなった。特に置換基-F および -CH₃の導入により Pt(II)錯体の青色発光を得たことで、これまでに Pt(II)錯体ではほとんど例がない単一物質からなる白色発光を実現できたことは大きな成果である。白色発光はモノマー発光とダイマー発光の混合により達成でき、発光の濃度変化および時間分解発光において実現できることが分かった。特に時間分解発光での知見は、適当なタイムゲートを用いれば、青色—白色—赤色までの様々な色変化を実現化のことが示された。

また、本研究では Pt(II)錯体での励起三量体を検出した。これまで、励起二量体(エキシマー)の研究例は多くあるが、トリマーに関しては初めての発見であると思われる。励起状態での詳細な速度論的解析により、会合現象は励起分子が十分長い寿命を持っており、会合が発熱的であるために起こりやすいということが示された。もし、 10^{-3} M を超える十分に濃い溶液が作成できれば、高次の励起会合体の検出も可能であると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① T. Kayano, S. Takayasu, K. Sato, K. Shinozaki, “Luminescence Color Tuning of Pt(II) Complexes and a Kinetic Study of Trimer Formation in the Photoexcited State”, *Chem. Eur. J.* 20,

16583(2014). DOI: 10.1002/chem.201403789, 査読あり

② S. Takayasu, T. Suzuki, K. Shinozaki, “Intermolecular Interactions and Aggregation of fac-Tris(2-phenylpyridinato-C₂,N)iridium(III) in Nonpolar Solvents”, *J. Phys. Chem. B* 117, 9449(2013), DOI: 10.1021/jp403974h, 査読あり

③ K. Shinozaki, K. Tenmyo, T. Suzuki, “Isotope Effect of Crystal Water on Emission Lifetime of Ru(dbb)₂(CN)₂·2H₂O (dbb = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine) Crystal”, *RSC Advances*, 3, 7579(2013), DOI: 10.1039/C3RA23362F, 査読あり

[学会発表] (計 4 件)

① T. Kayano, S. Takayasu, K. Sato, K. Shinozaki, “A KINETIC STUDY ON TRIMER FORMATION AND LUMINESCENCE COLOR TUNING FOR EXCITED PLATINUM(II) COMPLEXES WITH N^C^N LIGAND” (Oral, Invited), 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), Singapore, Jul. 2014.

② S. Takayasu, T. Suzuki, K. Shinozaki, “INTERMOLECULAR INTERACTION AND AGGREGATION OF fac-TRIS(2-PHENYLPYRIDINATO-C₂,N)IRIDIUM(III) IN NON-POLAR SOLVENT” (poster), 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (ISPPCC20), Traverse City, MI, USA, Jul. 2013.

③ 2013年3月 日本化学会第93回春季年会(草津、立命館大学) 茅野貴広・篠崎一英、「電子供与基・電子求引基の導入による dpb 非対称配位子を有する Pt(II)錯体の発光色チューニング」(口頭)

④ K. Shinozaki, K. Tenmyo, T. Suzuki, “Isotope Effect on Moisture Sensing: A New Class of Vapochromic Ru(dbb)₂(CN)₂ (dbb = 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridine) Crystal”(poster), 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Valencia, Spain, Sep. 2012.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠崎 一英 (Shinozaki Kazuteru)

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：40226139

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者 無し