

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550156

研究課題名(和文) 固体状態で強い燐光性発光を示す3次元渡環型白金錯体の創成

研究課題名(英文) Exploitation of Vaulted Platinum Complexes That Show Strong Phosphorescence in Solid State

研究代表者

小宮 成義 (Komiya, Naruyoshi)

大阪大学・基礎工学研究科・講師

研究者番号：00301276

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)：有機燐光性材料の開拓の分野においては、一般に結晶や高濃度薄膜のような高度凝集された発光体は、分子間のエネルギー移動による無輻射遷移や三重項-三重項失活が避けられず、高凝縮状態での燐光材料の開拓は、溶液や低凝縮薄膜の研究と比較して、未解決の課題であった。本研究では新規な渡環構造や長鎖アルキル鎖を有する白金錯体を創成し、これらが結晶状態で強い燐光を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Solid state emission is important in view of developing new materials for organic light emitting devices; however, most organic molecules lose its high emission ability under high-concentration condition such as crystalline and neat films due to intramolecular interaction resulting in energy transfer and triplet-triplet annihilations. In this study, we have disclosed that novel platinum complexes bearing vaulted and long alkyl chains show intense emission in crystalline state at room temperature.

研究分野：有機化学

キーワード：白金錯体 固体発光 燐光 結晶 渡環錯体

### 1. 研究開始当初の背景

強い固体発光性を示す新しい型の金属錯体のデザインは、将来の高輝度発光体などの機能性発光材料の開発にとって極めて重要である。有機燐光性材料の開拓の分野においては、一般に結晶や高濃度薄膜のような高度凝集された発光体は、分子間のエネルギー移動による無輻射遷移や三重項-三重項失活が避けられず、高凝縮状態での燐光材料の開拓は、溶液や低凝縮薄膜の研究と比較して、未解決の課題であった。分子デザインと結晶中での分子配列によって高凝縮状態を制御して強い固体発光を達成する新しい手法の開発が待たれている。

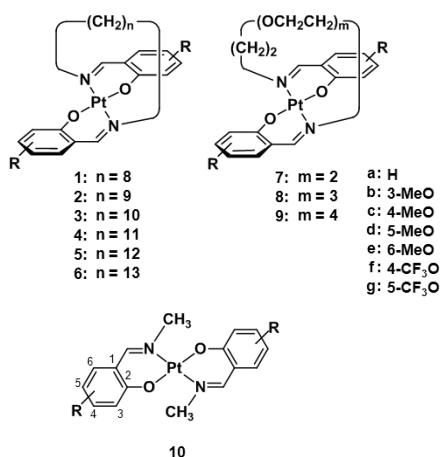
### 2. 研究の目的

本研究では、固体発光、特に、結晶のような高濃度凝縮系において、高輝度な発光を達成するために、新しい3次元渡環構造を有する分子を設計し、結晶中での配列制御を行うことにより、高輝度燐光結晶の開発を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) ビス(サリチルアルジミナト)配位子を有する渡環型白金錯体の合成

結晶状態で高輝度発光を示す燐光性錯体の創成を目的として、各種メチレン鎖長および置換基を有するサリチルアルジミナト配位子と  $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  を反応させることで、対応する渡環型白金錯体 **1-9** を合成した。単結晶X線構造解析によりこれらの錯体の構造を確認した。



### (2) 結晶状態における燐光性発光に関する研究

渡環型白金錯体 **1-9** の結晶状態での発光挙動の検討を行った。蛍光光度計による発光スペクトルおよび積分球を用いた絶対法による発光量子収率を測定し、錯体構造と発光の関係を検討した。

### (3) 結晶発光における熱耐性型、熱失活型概念の提唱と分子配列との関係の解明

再結晶条件を精密に制御することにより

溶媒を含まない単結晶をそれぞれの錯体から得た。液体窒素温度から、常温までの温度可変スペクトルを測定することで、分子配列と発光の熱耐性の関係を検討した。

### 4. 研究成果

(1) ビス(サリチルアルジミナト)配位子を有する渡環型白金錯体の合成

1,ω-アルカンジアミン(ω=8-13)と置換サリチルアルデヒドから合成した種々のスペーサ長(n=8-13)を有する配位子と  $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  を DMSO/トルエン混合溶媒中で反応させることで、各種、渡環メチレン鎖長および置換基を有する白金錯体 **1-9** を合成した。それぞれの錯体は、各種分光的手法により同定し、*anti-1a* および **1c** は、X線結晶構造解析により構造確認を行った(図1)。

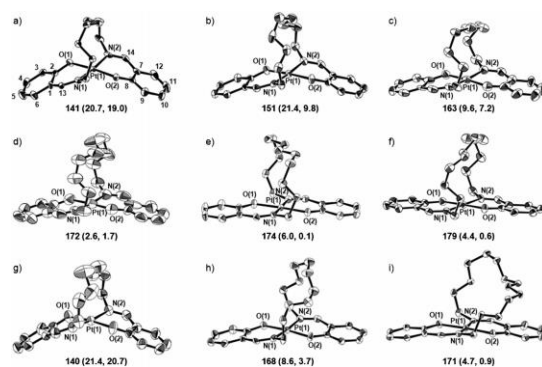


図1. 渡環型白金錯体 a) **1a**, b) **2a**, c) **3a**, d) **4a**, e) **5a**, f) **6a**, g) **7a**, h) **8a**, および i) **9a** のORTEP図。角度 C(5)-Pt(1)-C(11) および 二面角 C(13)-N(1)-Pt(1)-O(1)/C(14)-N(2)-Pt(1)-O(2) (括弧内)を構造の下に示す。

### (2) 結晶状態における燐光性発光に関する研究

渡環型白金錯体 **1-9** は、365 nm の UV 照射下、溶液中ではほとんど発光しないが、結晶状態で発光することが明らかとなった。発光強度は、リンカーの長さやメトキシ置換基の種類によって大きく変化する(図2)。メチレン鎖長の短い錯体 **1a**, **2a**, **3a** ( $\Phi_{298\text{K}} < 0.01$ ) および短い PEG 渡環錯体 **7a** (0.002), **8a** (0.05) は室温で弱発光性である。長い渡環鎖を有する錯体 **4-6** および **9** はメトキシ置換基の置換位置によって強発光性から弱発光性までランダムに変化する。ドデカおよびトリデカメチレン渡環錯体 **5a**, **6a** は強発光性 ( $\Phi_{298\text{K}} = 0.32$  and  $0.21$ ) を示すが、対応する MeO 置換錯体 **5b-e** および **6b-e** は弱発光あるいは非発光性である ( $\Phi_{298\text{K}} < 0.01-0.06$ )。長い PEG 鎖を有する **9a,c,d** ( $\Phi_{298\text{K}} = 0.38, 0.15, 0.33$ ) は強発光性を示すが、それらの異性体である **9b,e** は弱発光性である ( $\Phi_{298\text{K}} = 0.01, 0.03$ )。非渡環型錯体 **10** は **10a,c** が中程度の発光を示すが全般的に

発光が弱い [ $\Phi_{298\text{K}} = 0.16$  (10a),  $< 0.01$  (10b),  $0.20$  (10c),  $< 0.01$  (10d),  $< 0.01$  (10e)].

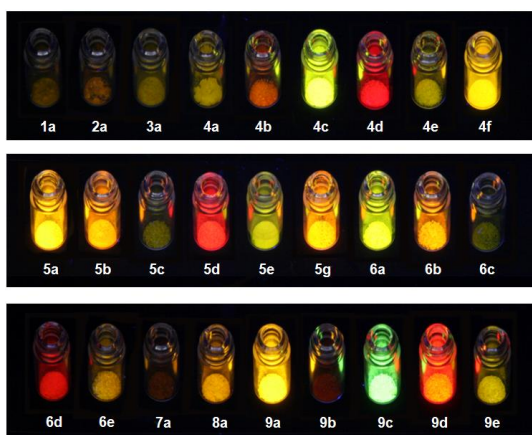


図2. 渡環型白金錯体 1–9 の紫外光照射下での写真

本白金錯体の重要な特徴として、発光色コントロールが簡単に行えることが挙げられる。図3に示すように、化合物9はメトキシ置換基の置換位置を3位から6位まで変えるだけで、緑、黄色、オレンジ、赤の極めて強くかつCIEインデックスから判断して色純度の高い鮮やかな発光が得られることが明らかとなった。従来の発光体の発光色制御は、置換基自体を変化させ、発光体の HOMO-LUMO ギャップを変化させることを主たる戦略として研究されてきた。それに対し、本研究は、同一置換基を用いながら置換位置の違いだけで、発光色変化をもたらすプラットフォームであり、このような発光色を制御するための新しい方法論の開拓は、将来の発光素子開拓にとって重要である。

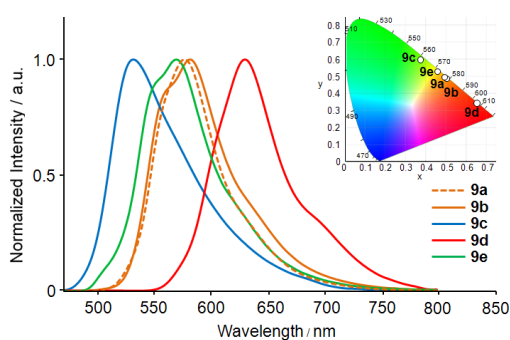


図3. 結晶 9a–9e の発光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm for 9a–c,  $\lambda_{\text{ex}} = 450$  nm for 9d)

(3) 結晶発光における熱耐性型、熱失活型概念の提唱と分子配列との関係の解明

本錯体の 77K における発光量子収率は、配位平面の平面性と相関を持ち、平面性の高い 4–6 および 9 結晶の発光量子収率はいずれも高い。このことは同時に、室温でほとんど

発光性を示さない結晶 4a, 4b, 5c, 5e, 6c, 9b, ( $\Phi_{298\text{K}} = < 0.01-0.02$ ) は熱失活性 ( $\Phi_{77\text{K}} = 0.60, 0.23, 0.30, 0.19, 0.61, 0.21$ ), であるのに対し、室温 298K で強い発光を示す結晶 5a, 6a, 9a, 9d, ( $\Phi_{298\text{K}} = 0.32, 0.21, 0.38, 0.33$ ) は、発光の熱に対する耐性が高いといえる ( $\Phi_{77\text{K}} = 0.51, 0.53, 0.52, 0.70$ ) (図4)。結晶構造における分子配列の解析から、従来の白金白金相互作用だけでなく、高度な3次元水素結合ネットワークによっても発光の熱耐性が獲得できることを明らかにした。

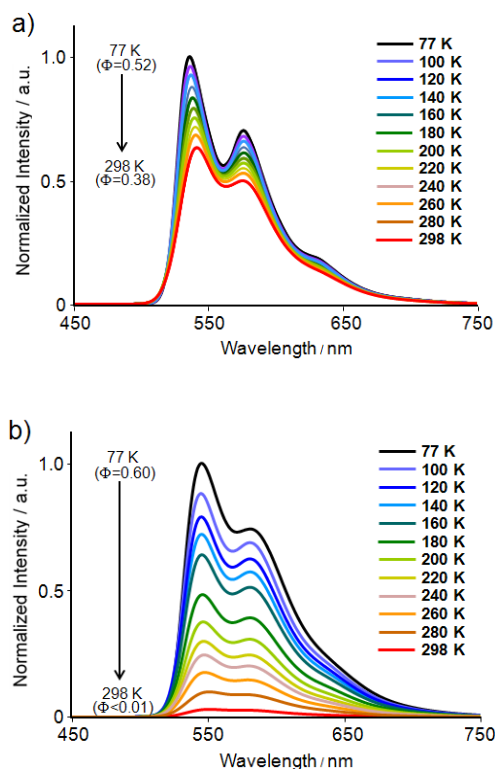


図4. a) 熱耐性型 9a および b) 熱失活型 4a 結晶の温度可変発光スペクトル (77–298 K)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

1. Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Ngoc Ha-Thu Le, Soichiro Kawamorita, Takeshi Naota, “Linker-Dependent Chromogenic Control of the Emission of Polymethylene-Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes,” *J. Lumin.* **161**, 363-367 (2015). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.01.015

2. Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Makoto Hoshino, Ngoc Ha-Thu Le, and Takeshi Naota, “Synthesis, Structure, and Emission Properties of Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes with Amino Functionality,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 6085-60966 (2014).

DOI: 10.1002/ejic.201402712

3. Kanako Fukumoto, Ngoc Ha-Thu Le, Naruyoshi Komiya, Takeshi Naota, "Synthesis, Structure and Solid-state Emission Properties of a Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complex Bearing a Long Poly(oxyethylene) Spacer," *Inorg. Chem. Chem.* **50**, 88-91 (2014).

DOI: 10.1016/j.inoche.2014.10.013

4. Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Kanako Fukumoto, Shotaro Iwata, and Takeshi Naota, "Solid-State Emission Enhancement in Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Crystals with Halogen Functionality," *Dalton Trans.* **43**, 10074-10085 (2014).

DOI: 10.1039/c4dt00560k

5. Masaya Naito, Hiroyuki Souda, Hiroshi Koori, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Binuclear

*trans*-Bis( $\beta$ -iminoaryloxy)palladium(II) Complexes Doubly Linked with Pentamethylene Spacers: Structure-dependent Flapping Motion and Heterochiral Association Behavior of the Clothespin-shaped Molecules," *Chem. Eur. J.* **20**, 6991-7000 (2014).

DOI: 10.1002/chem.201305054

6. Naruyoshi Komiya, Takao Hori, Masaya Naito, and Takeshi Naota, "Synthesis and Crystal Packing

of *trans*-Bis(2-aminotroponato)palladium(II) Complexes Bearing Linear Alkyl Chains: Hard Lamellar Structure Self-Locked by Cross-Shaped Molecular Unit," *Eur. J. Inorg. Chem.* 156-163 (2014).

DOI: 10.1002/ejic.201300914

7. Naruyoshi Komiya, Koichi Takahashi, Atsushi Yoshida, Tomoya Tanaka, and Takeshi Naota, "Synthesis, Structure, and Conformational Mobility of a Vaulted *trans*-Bis(*o*-aminophenolato)platinum(II) Complex," *Transition Metal Chem.* **38**, 659-664 (2013).

DOI: 10.1007/s11243-013-9734-4

8. Naruyoshi Komiya, Nao Itami, and Takeshi Naota, "Solid-State Phosphorescence of *trans*-Bis(salicylaldiminato)Pt(II) Complexes Bearing Long Alkyl Chains: Morphology Control towards Intense Emission," *Chem. Eur. J.* **19**, 9497-9505 (2013).

DOI: 10.1002/chem.201301087

9. Naruyoshi Komiya, Takeharu Kageyama, Masaya Naito, and Takeshi Naota, "A Clothes-Peg-Shaped Binuclear *trans*-Bis(2-aminotroponato)palladium(II)

Complex Bearing Pentamethylene Spacers," *Acta Cryst.* **C69**, 503-505 (2013).

DOI: 10.1107/S0108270113004484

10. Naruyoshi Komiya, Takashi Kashiwabara, Shotaro Iwata, and Takeshi Naota, "Synthesis, Structure, and Solid-state Phosphorescence of Heteroleptic Platinum(II) Complexes Bearing Iminophenyl and Iminophenoxy Ligands," *J. Organomet. Chem.* **737**, 66-75 (2013).

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.04.009

11. Naruyoshi Komiya, Atsushi Yoshida, and Takeshi Naota, "Synthesis and structure of vaulted *trans*-Bis[1-(2-phenoxy)-imidazol-2-ylidene-C2,O]platinum(II) complex," *Inorg. Chem. Chem.* **27**, 122-126 (2013).

DOI: 10.1016/j.inoche.2012.10.036

12. Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Kanako Fukumoto, Kenji Kaneta, Atsushi Yoshida, and Takeshi Naota, "Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Crystals: Heat-Resistant, Chromatically Sensitive Platforms for Solid-State Phosphorescence at Ambient Temperature," *Chem. Eur. J.* **19**, 4798-4811 (2013).

DOI: 10.1002/chem.201203669

[学会発表] (計 2 件)

1. 小宮成義、細川尚之、直田 健, "渡環型ビス(イミノフェニル)白金(II)錯体の合成、構造、および位置選択的白金-水素相互作用" 日本化学会第 95 春季年会, 2F2-02, 千葉 (日本大学船橋キャンパス), 2015.3.26-29.

2. Le Ngoc Ha Thu, HOSHINO Makoto, 小宮成義, 直田 健, "Synthesis, structure and emission property of polymethylene-vaulted *trans*-bis(iminoimidazolato)platinum(II) complexes" 日本化学会第 95 春季年会, 1F2-28, 千葉 (日本大学船橋キャンパス), 2015.3.26-29.

[図書] (計 1 件)

1. 直田 健、小宮成義、川守田創一郎, "有機金属分子の超音波応答性分子集合に基づく有機流体のゲル化とその応用," ゲルテクノロジーハンドブック, 中野義夫監修、エヌ・ティー・エス、(2014), pp. 517-520.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 発光材料  
発明者: 直田 健、小宮 成義  
権利者: 大阪大学

種類：特許  
番号：PCT/JP2013/082534  
出願年月日：2013年12月12日  
国内外の別：国外

名称：白金錯体を含む発光材料  
発明者：直田 健、小宮 成義  
権利者：大阪大学  
種類：特許  
番号：PCT/JP2014/076861  
出願年月日：2014年10月07日  
国内外の別：国外

名称：イリジウム錯体  
発明者：直田 健、小宮 成義、川守田創一郎、  
今田泰嗣  
権利者：大阪大学  
種類：特許  
番号：PCT/JP2014/076862  
出願年月日：2014年10月07日  
国内外の別：国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.soc.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小宮 成義 (KOMIYA NARUYOSHI)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師  
研究者番号：00301276

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし