

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05635

研究課題名(和文)単分子で白色発光を示すd10金属二核ハイブリッド材料の開発

研究課題名(英文)Near-White Light Emission from Organic-Inorganic Hybrid Based on Dinuclear Metal Complexes

研究代表者

大澤 正久(Osawa, Masahisa)

日本工業大学・基幹工学部・教授

研究者番号：80280717

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文): 申請者らは、遅延蛍光性金(I)錯体の合成過程で副生した金(I)二核錯体が白色発光を示すことを見出した。この材料は剛直なリン2座配位子で架橋し、リン原子から伸びた2つの金-ハロゲンユニットが金部位でクロスリンクした構造を有していた。本研究では、新たに置換基を導入した2座配位子を用いこの特異な構造を有した錯体を数種合成し、光物性を検討した。その結果、配位子を嵩高くすることで分子の励起状態での構造変化が抑制され、量子効率が向上することを明らかにした。更に発光分子に“発光色を調整する配位子”を導入することで、ほぼ理想的白色光(デュアル発光)を示す金(I)二核ハイブリッド材料の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白色ELは主としてRGBをそれぞれ発光する三種の材料を適切な割合でブレンドすることにより製作されているが、単分子で高効率白色発光を示す材料を使用することが可能となれば、生産プロセスの大幅な簡素化が期待できる。本研究では、分子の構造と光物性の相関を詳細に調査することで、単分子で高効率白色光を示す有機無機ハイブリッド材料の合成法を見出した点に学術的かつ社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文): We found that the dinuclear gold(I) complex by-produced in the synthesis process of the TADF-type gold(I) complex exhibits white luminescence. This material had a structure in which two gold-halogen units extending from the each phosphorus atom are cross-linked at the gold site. In this study, several complexes having this unique structure were synthesized using a bisphosphine ligand in which substituents were introduced, and their optical properties were investigated. As a result, it was revealed that the bulky ligand suppressed structural changes in the excited state of these complexes and improves quantum efficiency. Furthermore, by introducing “tuning unit of emission color” into the luminescent complexes, we succeeded in synthesizing a gold(I) binuclear hybrid material that exhibits almost ideal white light (dual emission).

研究分野：有機無機ハイブリッド材料

キーワード：有機無機ハイブリッド材料 遅延蛍光性錯体 リン光性錯体 金二核錯体 単分子白色発光

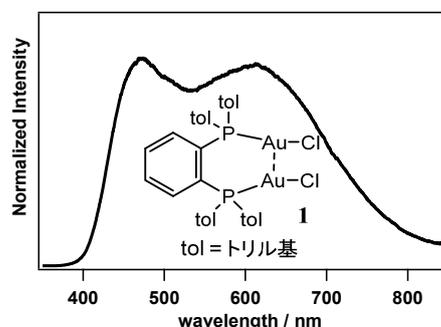
1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子が結びついた所謂発光性ハイブリッド材料は、様々な光デバイス、光増感剤、イメージング材料への応用が期待されている。代表例であるイリジウム(III)リン光錯体は、既にも有機 EL の発光材料として実用化されている。最近市販され始めた有機 EL テレビがバックライトとして白色有機 EL を使用し、カラーフィルターを介して赤緑青(RGB)を発色させていることを考慮すると、高効率な白色発光材料の合成は極めて重要な研究課題である。現在、白色 EL は主として RGB をそれぞれ発光する三種の材料を適切な割合でブレンドすることにより製作されているが、単分子で高効率白色発光を示す材料を使用することが可能となれば、生産プロセスの大幅な簡素化が期待できる。

申請者は、有機 EL のための第三世代熱活性型遅延蛍光(以下、遅延蛍光と記す。)性金属錯体材料に注目し、 d^{10} 金属(金、銀、銅)を中心金属とした単核錯体の合成を行ってきた。遅延蛍光プロセスでは励起一重項状態(S_1)と励起三重項状態(T_1)のエネルギー差が小さく、2つの状態が熱平衡に達することが不可欠である。中心金属による大きなスピン軌道相互作用(SOC)は T_1 から S_1 の熱励起を阻害することから発光の高効率化には不向きと考えられ、合成研究は原子量の小さい金属(銅など)に限られてきた。しかしながら、申請者らは最近、金原子の SOC を利用した混合(遅延蛍光+リン光)メカニズムによって、ほぼ量子効率 100%の光ルミネセンスを示す金一価遅延蛍光性単核錯体の合成に成功した。本研究では、遅延蛍光性金(I)錯体の合成過程で副生した金(I)二核錯体が弱いながらも白色発光を示すことに着目した。この発光材料の発光メカニズムを解明し、新規に高効率白色発光材料を合成することを着想した。

2. 研究の目的

申請者らの合成した d^{10} - d^{10} 金属二核錯体 **1** (図1) の示すマルチな白色発光のオリジン、高効率発光の因子、発光色をチューニングする因子を明らかにし、単分子でより高効率な白色発光を示すホモ、あるいはヘテロ二核ハイブリッド材料を新規に合成することが本研究の目的である。



(図1) 二核錯体の構造と発光スペクトル

3. 研究の方法

具体的な研究項目は以下の通りである。

(1) 金(I)二核錯体の詳細な光物性測定：量子効率、及び発光スペクトル発光寿命の温度依存性測定 (353~77 K)

構造が判明している単結晶状態で測定を行うことによって、それぞれの発光がリン光、遅延蛍光、あるいは混合発光であるかを明らかにした。

(2) 発光オリジンの解明のための量子化学計算：(TD) -DFT

構造解析から得られた原子座標を初期構造として、Gaussian を利用し、 S_0 、 S_1 、 T_1 での最適化構造を決定し、各状態に於ける S_1 、 T_1 のエネルギーとホールと電子の分布を求めた。計算の際には、種々の基底関数、汎関数を試した。

(3) 新規な d^{10} 金属二核ハイブリッド材料の合成

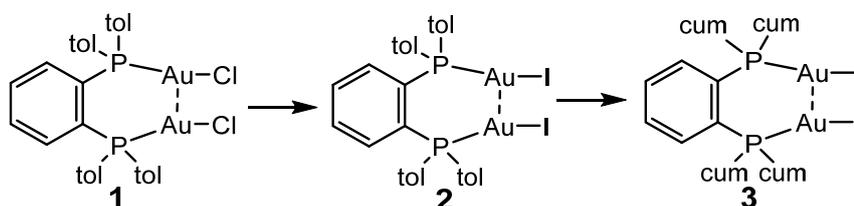
(1) 及び(2)の結果から分子設計した新規な d^{10} 金属二核ハイブリッド材料の合成を行った。

4. 研究成果

研究計画調書に基づいた3年間の研究で「単分子で高効率な白色発光を示す d^{10} 金属ハイブリッド材料の合成」に成功し、ほぼ目的を達成した。以下、3年間で得られた主たる2つの成果について述べる。

(1) 配位子を嵩高くして発光効率を向上させる

図1に示した金(I)二核錯体の光物性測定の結果から、①このデュアル発光はリン光であることが判明した。また量子化学計算の結果から②塩素イオンから配位子の架橋フェニレン基の X ligand-to-ligand charge transfer (XLCT) が発光遷移に大きく寄与していることが判明した。



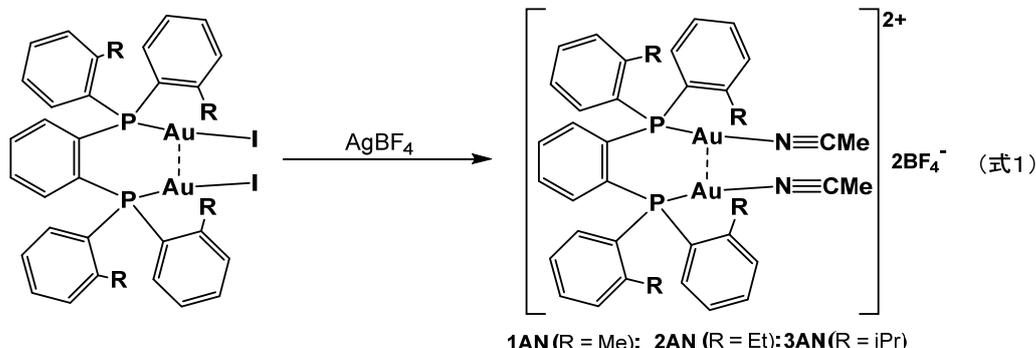
(図2) 金(I)二核錯体の構造

そこで塩素アニオンをヨウ素イオンに変えた(錯体 2: 図 2) とところ量子収率は 0.62 と錯体 1 に対して約 6 倍となった。この事実は塩素をヨウ素に変えることで重原子効果が大きくなったためと解釈でき、このリン光の主遷移が XLCT であることを支持している。更に、リン回りのトリル基をクメンル基に変えた配位子を用いて二核錯体 (3) を合成したところ、量子効率がほぼ 1 となった。しかしながら、錯体 3 は白色発光を示さないことが判明した。また精製のための再結晶の際、溶媒を変えることで 2 種類の単結晶が得られた。アセトン-ヘキサンの混合溶媒からは強い青緑発光を示す 3GB、テトラヒドロフラン (THF)-ヘキサンの混合溶媒からは強いオレンジ発光を示す 3OR が得られた。双方とも量子収率はほぼ 1 であった。図 3 にそれぞれの単結晶状態での発光スペクトルと発光寿命の温度変化を示す。室温での発光寿命がマイクロ秒であること、および温度変化に対して寿命が単調な変化を示したことから、これらの発光はリン光であることが判明した。発光色が大きく異なるにも関わらず、両者の X 線構造解析から得られた構造の違いは含まれている結晶溶媒 (アセトンと THF) の違いのみで、錯体 3 の構造には全く差が無く発光色の違いを説明することは出来なかった。量子化学計算により三重項励起状態の構造最適化を行ったが、同様に励起状態 (T_1) の構造に差は無かった (図 3A)。そこで錯体 3 近傍に位置する結晶溶媒をそれぞれ 4 つ含めた計算を行った。その結果 (図 3B)、3OR 上の二つのロッド (P-Au-I) の内一つが不自然に折れ曲がるのが判明した。このロッド付近に存在する THF 分子が対称的構造変化を阻害すると考えられ、この非対称化による最高被占軌道 (HOMO) の上昇が長波長化を誘起したと結論出来る。さらに自然遷移軌道計算 (NTO) に「よりこの遷移は Triplet X ligand-to-metal-metal charge-transfer (3 XMMCT) と triplet metal centered (3 MC) が混ざった遷移であることが分かった。

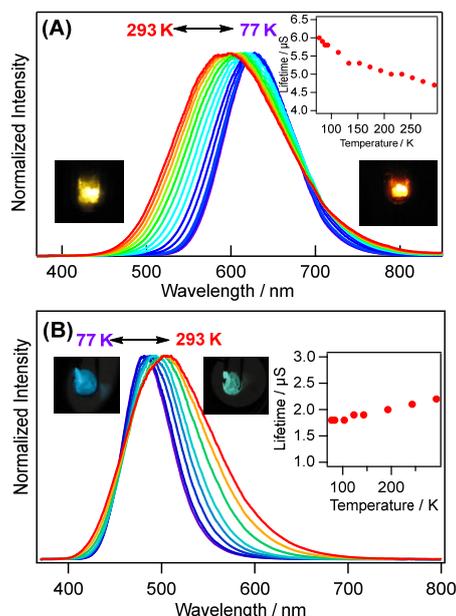
また 3OR と 3GR の発光スペクトルを重ね合わせると 400~700nm の可視部域をカバーする白色光となるため、「分子に動く配位子」を導入することで白色マルチ発光 (デュアル発光) が実現出来るのではないかと考えた。

(2) 分子に“動く配位子”を導入した d^{10} 金属二核ハイブリッド材料の合成

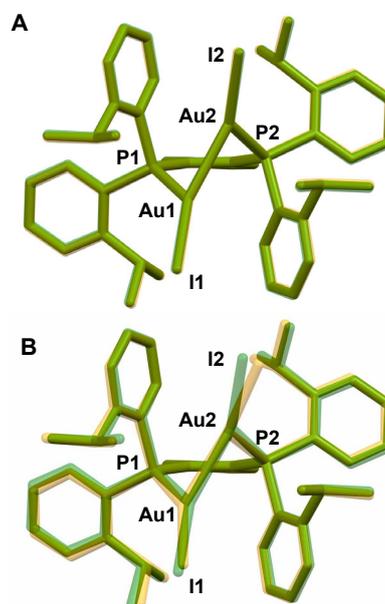
(1) で得られた結果を鑑み、金から伸びるロッドを長くすることを試みた。具体的には、補助配位子としてアセトニトリルを導入した。



式 1 に従い、アセトニトリル存在下、銀塩でハロゲンを抜くことで 1AN~3AN を合成した。図 4 に得られた単結晶の発光スペクトルと励起スペクトルを示す。3AN は室温で 400 から 750nm の可視部をカバーするほぼ理想的なデュアル白色光 [1931 CIE 0.29, 0.32] を示した。量子収率は 0.44 であり、短波側の発光極大波長は 425nm、長波側の値は 580nm であった。それぞれの発光極

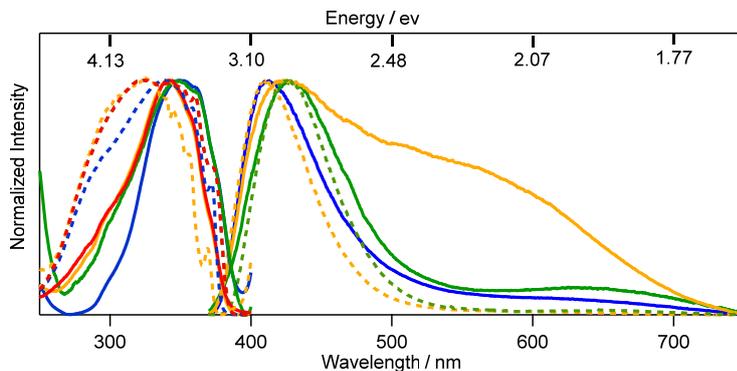


(図3) (A) 3ORと(B) 3GRの発光スペクトルと発光寿命の温度依存性 (293~77K)



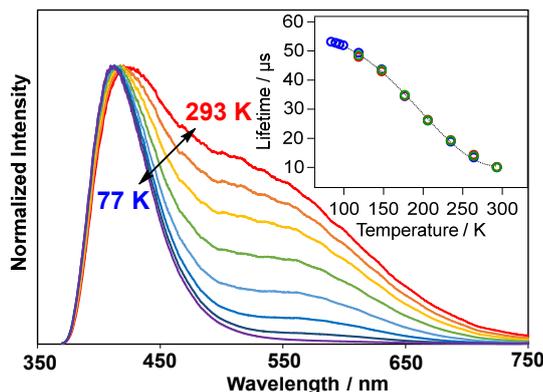
(図4) (A) 3GRと3ORの T_1 最適化構造の重ね書き (B) 結晶溶媒を含めた T_1 最適化構造の重ね書き

大をモニターした励起スペクトル(オレンジと赤)が一致することから、2つの発光は単一分子から生じていると結論できる。また長波長側のスペクトルは低温(図5: オレンジ破線、図6)にするとほぼ消失することから、励起状態における構造変化に基づいて生じたと推測される。一方、1AN及び2ANの長波成分は僅かであることが判明した。また3AMの発光寿命の温度依存性を

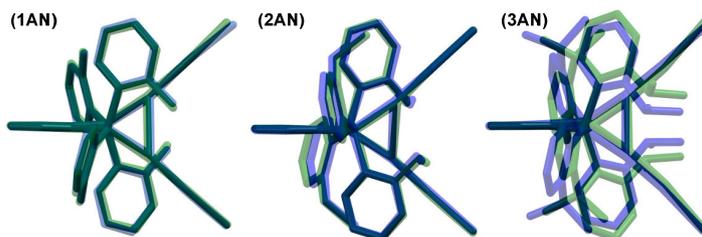


(図5) 1AN(青)、2AN(緑)、3AN(オレンジ)の発光スペクトルと励起スペクトル: 実線(293K) 破線(77K)

420、500、580nmの三点で測定した(図6)。各温度での測定値がほぼ一致したことから、2つの発光は熱的な平衡状態にある一重項励起状態と三重項励起状態から生じていることが分かった。量子化学計算の結果、基底状態 S_0 の構造に対して励起三重項状態 T_1 の構造が3ANだけ大きく異なっていた(図7)。またNTO計算の結果はこの構造変化による発光波長の長波化をサポートしており、3ANのみが長波長側にも発光を示し、かつ低温になると構造変化が抑制され長波成分が消失するという3ANにユニークな光特性が理由付けられた。また二つの発光の主遷移は、短波長成分が Intra-ligand charge-transfer (ILCT)、長波成分は metal-to-ligand (MLCT) であることが示唆された。詳細な光物性解析は現在進行中である。この3ANの特徴はフィルム中でも白色光を示すことであり、有機ELデバイスへの応用が期待できる。



(図6) 3ANの発光スペクトルと発光寿命の温度依存性



(図7) S_0 最適化構造(青)と T_1 最適化構造の(緑)重ね書き

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Masahisa Osawa, Sakie Soma, Mikio Hoshino, Youya Tanaka, Munetaka Akita	4. 巻 49
2. 論文標題 Photoluminescent properties and molecular structures of dinuclear gold(I) complexes with bridged diphosphine ligands: near-unity phosphorescence from 3XMMCT/3MC	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 15204-15212
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0dt03144e	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 Masahisa Osawa, Hiroto Yamayoshi, Mikio Hoshino, Youya Tanaka, Munetaka Akita	4. 巻 48
2. 論文標題 Luminescence color alteration induced by trapped solvent molecules in crystals of tetrahedral gold(I) complexes: near-unity luminescence mixed with thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 9094-9103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9dt01373c	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 相馬咲絵・大澤正久・田中裕也・穠田宗隆
2. 発表標題 二座ホスフィン配位子で架橋した金(I)二核錯体の合成と光特性
3. 学会等名 第11回 CSJ化学フェスタ 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川直希・大澤正久・田中裕也・穠田宗隆
2. 発表標題 非対称型配位子を有した銅(I)錯体の合成と光特性
3. 学会等名 第11回 CSJ化学フェスタ 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Salie Soma, Masahisa Osawa, Yuya Tanaka, Munekata Akita
2. 発表標題 Luminescence color alteration Induced by trapped solvent molecules in crystals of tetrahedral gold(I) complexes
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相馬咲絵, 大澤正久, 田中裕也, 穂田宗隆
2. 発表標題 発光性金(I)錯体の結晶中に取り込まれた溶媒による発光色変化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相馬咲絵, 大澤正久, 田中裕也, 穂田宗隆
2. 発表標題 四面体型金(I)錯体の結晶中に取り込まれた溶媒による発光色変化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------