

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350070

研究課題名(和文) 渡環型白金錯体の集合分散制御に基づく高輝度リン光性物質の開拓

研究課題名(英文) Investigation of highly emissive platinum complexes bearing vaulted structure based on their aggregation control

研究代表者

直田 健 (Naota, Takeshi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20164113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機EL発光材料の決定版として不動の地位を持つ超希少元素イリジウム錯体を代替しうる高発光性白金錯体を創成するため、d軌道を分子構造的に完全保護する渡環構造を有する平面性白金錯体の構築を行った。高い発光特性はd軌道との分子間相互作用を極端に減少させることで達成できるという作業仮説に基づき、合成した多数の新規白金錯体の多様な結晶系を精査することで、これまで不可能とされてきた「結晶でむしろよく光るリン光材料製法の確立と発光と分子間力の関係の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized trans-bis(salicyl)aldiminatoplatinum complex bearing vaulted alkyl-chain to investigate highly emissive properties of these complex.

研究分野：有機化学

キーワード： 個体発光 燐光 白金錯体 分子集合

1. 研究開始当初の背景

紫外光や電気によって高輝度に発光するリン光性素子の開拓は、面発光照明やディスプレイ、レーザー素子など、省エネルギーで豊かな人間生活に不可欠なテーマである。なかでもイリジウム錯体は、最も高い発光効率を有するリン光性材料であり、すでに有機EL素子の発光体として実用化がなされている。しかしすべてのリン光性材料は、高輝度化のために高濃度凝集させると失活が起こり、発光しなくなる。豊富元素の白金は特にd軌道の外部接触が顕著で使用不能とされてきた。有機EL素子開拓には、この凝集による失活の根本的問題点を回避するために多くの制約がつかまとう。これらの高輝度素子開拓を阻む根本原因を解決するためには、基礎研究の観点で発光体の分子間相互作用の基礎研究を行い、「むしろ固体でよく光る材料」の開拓とその発光原理解明こそが急務の課題である。超希少元素のイリジウムの使用を回避し、白金に代替するための研究は、将来を見据えた光学材料開拓に必須である。

申請者らはd軌道上空をポリメチレンやPEG鎖で渡環した新型白金錯体は、結晶状態においてこれまでになく高い量子収率で発光することを明らかにした。この研究によって、分子構造と分子集合の精密制御によって、高濃度凝集体においても実用に値するレベルの高い発光効率が十分確保できること、希少金属であるイリジウムの数十倍の産出量のある白金錯体においても高い発光が実現できることを明らかにし、有機EL素子や関連発光素子開拓における大きな可能性を開いた(特願 2010-54699、国際特許 PCT Int. Appl. (2011), WO 2011111497、特願 2011-196274)。

申請者らは短い超音波照射による力学的な外部因子によって分子集合を精密制御す

る手法を世界に先駆けて開発してきた(J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9324-9325)。最近この手法を用いることで潜在的リン光能を有する2核白金錯体の溶液を瞬時にゲル化させて強く発光させるこれまでにない新現象を明らかにした(図 1d、文献 2)。この研究により、メカノストレスによる新手法を含む様々な分子集合の精密制御が発光制御に極めて重要であることを明らかにし、高輝度発光体開拓への可能性を広げた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの新規構造を有する白金錯体の発光特性と分子集合制御の成果を踏まえて、(1) 現在最高のリン光発光特性を有すると言われる Ir(ppy)₃ とその誘導体を超える発光特性を有する白金錯体及びそれによる発光物質の開拓、(2) 青色発光を指向した有機EL発光素子への応用、さらに(3) これまで顧みられることのなかった分子集合と発光特性との関係の解明を目指し研究を行う。

具体的な研究テーマは以下の通りである。高輝度リン光発光のための分子バリアを有する平面性白金錯体の創成: 白金錯体は、最初に発見されたリン光性材料であるが、その後上述のイリジウム錯体の安定性と高発光性のために、発光材料としての地位を奪われ、現在これを用いた発光材料の開発研究はほとんど行われていない。申請者らは、この主たる原因が周辺環境によるd軌道への相互作用によるエネルギー失活であるとの仮定に基づき、これを渡環構造で自己擁護することで、白金錯体でこれまでになく極めて高い発光特性を達成した(文献 1)。この考えに基づき渡環構造や、それに準ずる白金d軌道を保護する多様な「分子バリア」を有する多くの白金錯体を合成し、その発光特性を検証する。

分子集合とリン光発光との関係を解明し、高輝度な凝集体や多層膜を自由に設計する指針を確立することは、現在、トライアンドエラーに基づく人海戦術で行われると揶揄される発光素子研究に、重要な学術的指導原理を与えると期待される。このために、単結晶の X 線構造解析を基本に、項目 1 で合成した多くのリン光性白金錯体の分子配列と発光特性の関係を精査する。さらに申請者らが切り開いた超音波照射法や、圧縮、遠心などのメカノストレスによるゲル繊維の作成法等の分子集合制御法、分子ユニットの共有、および非共有結合によるネットワーク化等を積極的に取り入れた高輝度材料の開発にも取り組む。これらを通して分子集合と発光との学術的関係を解明する。

上述の結晶、ゲル等を素材とする基礎研究から、ホスト材料やポリマーマトリクス中の薄膜発光研究へ進展させる。大阪大学先端科学イノベーションセンターや企業との連携の基に有機 EL 素子を作成し、その発光性能を精査する。これらの研究により、希少性の故に将来に不確定要素を抱えるイリジウムから、その数十倍の埋蔵量を持つと言われる白金への代替技術を確定させるに足る基礎知見を提供したい。

本研究は d 軌道バリア能を有する白金錯体がきわめて高い発光特性を示すこと、またその分子集合制御に基づく分子間力制御でさらなる高輝度化が行えるという実験事実に基づく独創的仮説を、論理的かつ実践的に実証し、発光制御の指導原理にまで高めようとするものであり、その学術的意義は大きい。また、将来の照明の主流となる有機 EL 発光素子開拓における超希少元素 Ir の豊富元素 Pt への代替は、極めて大きな社会的意義を生む。

3. 研究の方法

有機 EL 発光材料の決定版として不動の地位を持つ超希少元素イリジウム錯体を代替しうる高発光性白金錯体を創成するため、先で述べた d 軌道を分子構造的に完全保護する渡環構造を有する平面性白金錯体を構築する。室温の結晶状態で極めて高い量子収率を示した錯体を基準にイミノピロールやイミノフェニルを配位平面のプラットフォームに用いた新規渡環型錯体やその「ダブルボールテッド」型拡張錯体、「たすきがけ」錯体、「ロタキサン」等の多様な新形式の渡環型錯体を合成し、その溶液、固体、結晶、ホスト材料混合薄膜等の多様な条件下での発光特性を検証する。

発光素子開拓にとって重要でありながら、ほとんど指導原理のない分子間力と発光特性の関係を解明し、集合体や薄膜における分子相互作用に基づく発光制御法確立のための基礎研究を行う。

申請者らは 2011 年に分子バリアを有するリン光性白金錯体の結晶が、極めて高い強度および量子発光収率で発光することを明らかにし、これまでの「リン光性の凝集体は外部失活=濃度消光で光らない」という一般常識を打ち破った。この手法を用いると現在緑、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、さらにこれらの高い発光特性は d 軌道との分子間相互作用を極端に減少させることで達成できることを明らかにしている。この考えに基づき先で合成した多数の新規白金錯体の多様な結晶系を精査すること、これまで不可能とされてきた「結晶でむしろよく光るリン光材料製法の確立と発光と分子間力の関係の解明を目指す。

さらに共有および非共有結合相互作用による分散効果を積極的に活用した高輝度化に関しても鋭意検討する。類似構造を有しつつもエネルギー移動能力の低い「ダミー分

子」「水素結合型リンカー分子」との混晶やゲル化、モノマー存在下での重合反応(発光増大現象を発見済み)や、ポリロタキサン化、Pd ジャンクションによる 3 次元超分子ネットワーク化等、様々な発光ユニットの分散制御法を用いた発光分子の孤立化に基づく固体発光素子の高輝度化を検討する。また現在産業界で最も要望が高い「青色リン光発光」のための理論的実践的研究に取り組む。

キラルな渡環型錯体は「左右巻き」の光学的に純粋な錯体およびその結晶が容易に合成できる。この結晶では原理的に左右円偏光発光(CPL)が発生している。高い CPL を発生する錯体として巻きの深い S 字錯体等を用い、3D グラフィックスに使用可能なリン光性立体光学素子材料の開拓を目指す。

申請者らは、2011 年に白金錯体 2 の有機溶媒の希薄溶液に数秒程度の短い超音波を照射して瞬時に得られるゲルが溶液状態ではほとんど観測されない黄色のりん光を示すことを明らかにした。これは世界初の外部刺激による発光 ON-OFF 制御である。本研究では、上記錯体 2 の両エナンチオマーに別々の機能を持たせ、赤色発光する(S)-5-MeO 体と緑色発光の(R)-4-Et₂N 体を左右に組み込んだ、円偏光励起光のキラリティに応じて発光色が変化する超音波応答型多色発光ゲルの開発を行う。

超音波照射による発光性ゲルに重合可能なモノマーを用い、発光性のゲルポリマーハイブリッド素材を開拓する。

弾性ゴムのモノマーとなるアルキル不飽和エステルを溶媒に用い、得られた発光性超音波ゲルをさらに重合することで弾性に優れた発光性透明ゴム素材を開拓する。本素材の伸縮による分散度変化に起因する発光強度変化の可能性を検討し、伸ばすと光る新素材・延伸発光性ソフトマテリアルの開拓を目指す。

4. 研究成果

本研究では発光性 2 核錯体および、単核渡環錯体の様々なバリエーションの開発を実施し、それぞれの発光特性を調べた。これまで開発してきたサリチルアルジミン型錯体に加えて、新たなプラットフォームとしてのイミノピロール型やアミノトロン型錯体を用いて 2 核錯体、ならびに単核渡環型錯体を合成し、その発光特性や分子運動制御を試みた。

また、長鎖アルキル基を有するビスサリチルアルジミン白金錯体が、結晶作成条件によって異なる発光特性を有する事を見出し、結晶成長速度の制御による発光性調節を実現した。

これらの成果は各種論文や、学会等で報告する機会を得た。

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 8 件)

Kanako Fukumoto, Ngoc Ha-Thu Le, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Synthesis, structure and solid-state emission properties of a vaulted trans-bis(salicylaldiminato)platinum(II) complex bearing a long poly(oxyethylene) spacer," 査読有 *Inorg. Chem. Commun.*, **50**, 88-91 (2014).

Hikaru Takaya, Katsuhiko Isozaki, Yusuke Haga, Kazuki Ogata, and Takeshi Naota, "Synthesis and self-assembling properties of Pt-complex-bound oligo(glutamic acid)s," 査読有 *Chem. Lett.*, **43**, 1167-1169 (2014).

Naruyoshi Komiya, Takao Hori, Masaya Naito, and Takeshi Naota,

"Synthesis and Crystal Packing of trans-Bis(2-aminotroponato)palladium(I) Complexes Bearing Linear Alkyl Chains-Hard Lamellar Structures Self-Locked by Cross-Shaped Molecular Units," 査読有 *Eur. J. Inorg. Chem.*, 156-163 (2014).

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," 査読有 *Dalton Trans.*, **43**, 10074-10085 (2014).

Yasushi Imada, Chiaki Okita, Hiroki Maeda, sayuki Kishimoto, Yoshinori Sugano, Hiroyuki Kaneshiro, Yuri Nishida, Soichiro Kawamorita, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Ring-expanding metathesis oligomerization of cyclic nitrones," 査読有 *Eur. J. Org. Chem.*, 5670-5674 (2014).

Yasushi Imada, Takahiro Kitagawa, Shotaro Iwata, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Oxidation of sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by synthetic flavin adducts with dendritic bis(acylamino)pyridines," 査読有 *Tetrahedron*, **70**, 495-501 (2014).

Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Makoto Hoshino, Ngoc Ha-Thu Le, and Takeshi Naota, "Controlled Linker Dependence of Solution- and Solid-State Emission of Vaulted trans-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes with Amino Functionalities," 査読有 *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6085-6096 (2014).

Masaya Naito, Hiroyuki Souda,

Hiroshi Koori, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, "Binuclear trans-Bis(β -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).

〔学会発表〕(計 26 件)

内藤順也, 荘田浩之, 小宮成義, 直田 健, "洗濯バサミ型トランス-ビス (β -イミノアリロキシ)Pd(II) 複核錯体の合成、構造及び分子運動" P-82, 第 34 回有機合成若手セミナー, 大阪大学 豊中キャンパス (大阪府豊中市), 2014.08.05.(ポスター発表)

吉田篤史, 小宮成義, 直田 健, "ツヴィッターイオン型イミダゾリウム化合物の合成と固体発光特性" 1P-69, 2014.09.10.13:00-14:00(ポスター発表)

内藤順也, 荘田浩之, 小宮成義, 直田 健, "洗濯バサミ形状を有するパラジウム(II)複核錯体の分子運動と会合特性" 2Aa-02, 第 64 回錯体化学討論会, 中央大学 後樂園キャンパス (東京都文京区), 2014.9.19.(口頭発表)

井上 僚, 川守田創一郎, 直田 健, "アルキルアミドリンカーを有する洗濯ばさみ型パラジウム 2 核錯体の合成と開閉運動の遠隔制御" 2Aa-03, 第 64 回錯体化学討論会, 中央大学 後樂園キャンパス (東京都文京区), 2014.9.19.(口頭発表)

橋本拓弥, 福本可奈子, 小宮成義, 直田 健, "トランス - ビス (サリチルアルデヒドヒドラゾノ) 白金 (II) の合成と構造" 1PA-98, 第 64 回錯体化学討論会, 中央大学 後樂園キャンパス (東京都文京区), 2014.9.18.(ポスター発表)

岩田翔太郎, 小宮成義, 高橋秀典, 直田 健, "分子内白金 \square 水素相互作用を有する N-アリアルトランス-ビス(サリチルアルジミナ

ト)白金(II)錯体の構造と固体発光特性" 1Ac-07, 第 64 回錯体化学討論会, 中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区), 2014.9.18.(口頭発表)

田中智也, 小宮成義, 直田 健, "O[^]N[^]N[^]O 4 座配位形式を有するビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の構造と反応性" 1PA-009, 第 64 回錯体化学討論会, 中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区), 2014.9.18.(ポスター発表)

内藤順也, 荘田浩之, 小宮成義, 直田 健, "洗濯バサミ型トランス-ビス(β-イミノアリロキシ)パラジウム(II)複核錯体の分子運動と会合特性" P3-063, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2014.10.14.(ポスター発表)

井上 僚, 川守田創一郎, 直田 健, "アルキルアミドリンカーを有する洗濯ばさみ型パラジウム 2 核錯体の合成と開閉運動の遠隔制御" P2-040, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2014.10.14.(ポスター発表)

岩田翔太郎, 小宮成義, 高橋秀典, 直田 健, "分子内白金-水素相互作用を有する N-アリールトランス-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の構造と固体発光特性" P2-037, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2014.10.14.(ポスター発表)

Ryo INOUE, Soichiro KAWAMORITA, Takeshi NAOTA, "Synthesis and Controlled Flapping Motion of Clothespin-Shaped Binuclear Palladium Complexes Bearing Alkyl Amide Linkers", 2014.12.10.(Presentation)

Masaya NAITO, Hiroyuki SOUDA, Naruyoshi KOMIYA, Takeshi NAOTA, "Flapping Motion and Heterochiral Association Behavior of Clothespin-Shaped Binuclear trans-Bis(β-iminoaryloxy)Pd(II) Complexes" PB-25, 2014.12.11.(Poster presentation)

Shotaro IWATA, Naruyoshi KOMIYA, Hidenori TAKAHASHI, Takeshi NAOTA, "Structure and Solid-State Emission of N, N'-Diaryl-trans-bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes Bearing Intramolecular Pt-H Interactions" PB-27, 2014.12.10.(Poster presentation)

他 12 件

〔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

直田 健 (Naota Takeshi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 20164113

今田 泰嗣 (Imada Yasushi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・準教
研究者番号: 60183191

小宮 成義 (Komiya Naruyoshi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 00301276