

# N-ヘテロ環二核化配位子で架橋された Ir 二核錯体の合成と発光特性

## Synthesis and luminescent properties of mixed-ligand Ir(III) complexes with dinucleating N-heterocyclic ligand

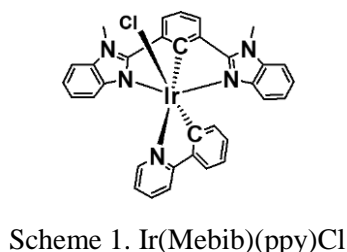
応用化学専攻 加藤 悠里

KATO Yuri

### 1. 緒言

りん光性 Ir 錯体は高発光性を示すことから、有機 EL 素子やバイオプローブなどへの応用に向けて多くの合成的研究がされてきた。しかし、これまで報告されてきた多くは代表的なりん光性錯体  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  ( $\text{ppy}=2\text{-phenylpyridine}$ ) を基とした単核錯体を中心に、二核錯体の報告は限られている。<sup>1)</sup> 当研究室では、これまでに発光量子収率が高い bis(N-methyl-2-benzimidazolyl)benzene (**Mebib**) を  $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$  型三座配位子に有する  $\text{Ir}(\text{Mebib})(\text{ppy})\text{Cl}$  ( $\lambda_{\text{em.}} = 555 \text{ nm}$ ,  $\phi = 0.78$ ,  $\tau = 1.78 \mu\text{s}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 錯体およびその誘導体<sup>2)</sup> (Scheme 1) を報告してきた。本研究では、例の少ない発光性二核錯体の合成を目指して二核化配位子 4,6-diphenylpyrimidine (**dpp**) を架橋基とする、三座二座単座混合配位型 Ir 二核錯体 (Scheme 2) の合成

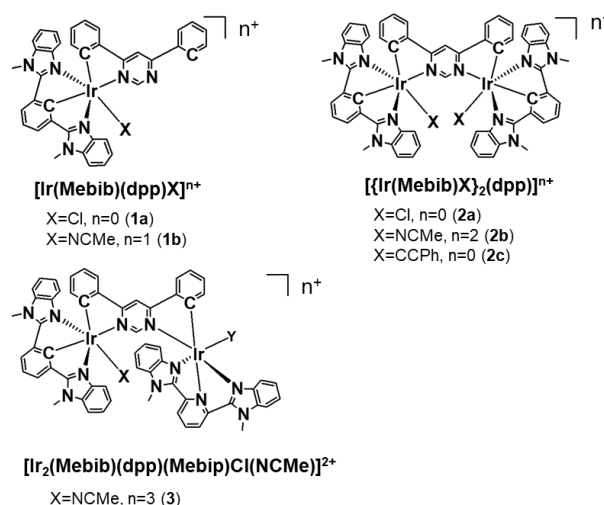
を行い、発光特性及び電気化学的特性を評価した。また、比較のために同じ配位子の組み合わせをもつ単核錯体も合成した。



### 2. 実験方法

#### 2-1. Ir 単核・二核錯体の合成

三座配位子 **Mebib** ( $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) と二座配位子 **dpp** ( $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ ) を用いて単核錯体 **1a-1b** 及びホモ型二核錯体 **2a-2c** を合成した。さらに三座配位子 **Mebib** ( $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) と **Mebip** ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ) を用いてヘテロ型二核錯体 **3** の合成を行った。それぞれの錯体の単座配位子の置換反応は比較的容易に起こった。



Scheme 2 新規に合成した単核及び二核 Ir 錯体の構造

### 3. 結果及び考察

#### 3-1. 二核化による発光特性の変化

それぞれの Ir 錯体の発光特性を Table 1 にまとめた。二核化すると極大発光波長は約 20nm 長波長シフトし、量子収率及び発光寿命はわずかに低下した。二核化による発光波長のシフトについて検討するために、サイクリックボルタンメトリー測定をした。(Fig. 1)

Table 1 錯体の発光特性(in  $\text{N}_2$ -saturated MeCN, at R.T.)

Complex	$\lambda_{\text{em.}} / \text{nm}$	$\phi / -$	$\tau / \mu\text{s}$
<b>1a</b>	586	0.58	0.87
<b>1b</b>	508, 542, 589(sh)	0.70	0.84
<b>2a</b>	606	0.54	0.63
<b>2b</b>	569	0.55	0.74
<b>2c</b>	635	0.35	0.40

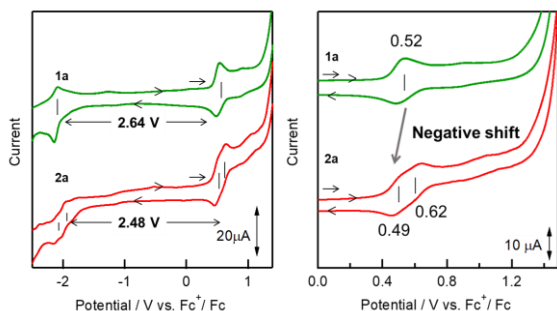


Fig. 1 0.1M TBAPF<sub>6</sub>-MeCN 中での単核錯体 **1a** 及び二核錯体 **2a** のサイクリックボルタモグラム(作用極: Glassy Carbon) (左)全体図、(右)正電位側

錯体 **1a** と **2a** は、Ir(III/IV)に帰属される可逆的な酸化がそれぞれ+0.52、及び+0.49 と+0.62 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc に観測された。二核化により Ir(III/IV)の第一酸化電位はわずかに低電位シフトした。このことより、[Ir(Mebib)Cl]部位の配位による二核錯体形成は、**dpp** 架橋基を通して Ir-Ir 間の電子的相互作用を引き起こすことがわかる。しかし、この Ir-Ir 間の電子的相互作用の大きさは、Ir-X の単座配位子を置換することで CPh>Cl>MeCN の順に小さくなる傾向があることがわかった。一方、二核化により架橋配位子 **dpp** の還元ピークは正電位側にシフトした。これは二核化により2個の Ir 部位が架橋配位子を通じて相互作用して LUMO エネルギーを低下させるためと考えられる。すなわち、二核化による発光波長の深色シフトは主に LUMO の安定化によることが明らかになった。また、単座配位子が異なる二核錯体の発光波長を比較すると CPh>Cl>NCMe の順に発光波長は短波長シフトした。中心金属 Ir に直接配位している単座配位子をかえることで発光波長をチューニングできる。

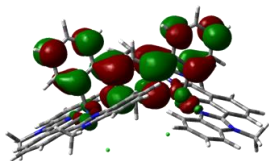


Fig. 2 DFT 計算より得られた二核錯体 **2a** の LUMO の電子分布図

### 3-2. ヘテロ型 Ir 二核錯体の構造と光物性

2つの異なる三座配位子 **Mebib** 及び **Mebip** を含むヘテロ型二核錯体の単結晶 X 線構造解析を Fig. 2 に示した。二核化する時に、2つの3座配位子の空間的な幾何配置により、2種類の構造異性体が考えられる。錯体 **3** では2つの三座配位子のベンズイミダゾール部位同士の立体反発が大きいいため、Ir 架橋配位子に対して三

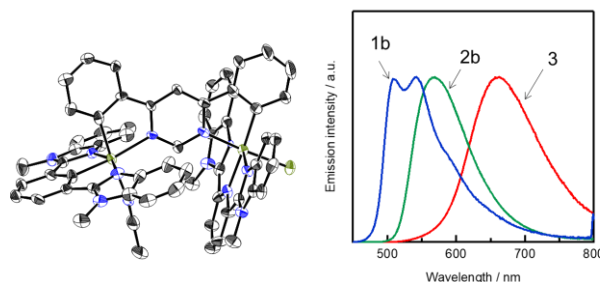


Fig. 3 錯体 **3** の X 線結晶構造の ORTEP 図(左)と錯体 **3** と **1b** の発光スペクトル(右)

座配位子が互いに垂直な配置をとる安定な立体構造をとったと考えられる。

錯体 **3** は 661nm に極大発光波長をもち、赤色発光を示す。錯体 **1b** の発光極大波長と比較すると、大きく長波長シフトした。(Fig 3)さらに、ホモ型二核錯体 **2b** と比較しても長波長化している。ヘテロ型錯体は2種類の三座配位子を用いることでエネルギー準位が異なる2つの Ir 部位が近接して存在している。エネルギー準位の違いはサイクリックボルタメトリー測定より確認できた。錯体 **3** は Ir(III/IV)に帰属される2段の可逆的な一電子酸化が 0.96 と 1.25 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc に観測される。類似の構造ユニットの酸化電位と比べることで、最初に [Ir(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)(N<sup>^</sup>C)(NCMe)] 部位が、続いて [Ir(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)(N<sup>^</sup>C)Cl]部位が酸化されると帰属できる。2つの Ir 部位が光励起されるとエネルギー準位の高い [Ir(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)(N<sup>^</sup>C)(NCMe)] から [Ir(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)(N<sup>^</sup>C)Cl]へのエネルギー移動が起き、主に [Ir(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)(N<sup>^</sup>C)Cl]部位由来の発光が観測されたと推察できる。

## 4. 結論

新規三座二座単座混合配位型 Ir 二核錯体の合成を行い、その発光特性及び電気化学的特性を比較検討した。二核化することで2つの Ir を結ぶ架橋配位子の LUMO が安定化し、エネルギーギャップが小さくなり発光波長の長波長シフトが見られることが分かった。このことは DFT 計算からも裏付けられた。

## 引用文献

- (1) V.N. Kozhevnikov *et al.*, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 6949
- (2) S. Obara *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8907

## 対外発表

- (1) 6<sup>th</sup> ACCC, Australia (2017, July)  
他ポスター発表 1件、口頭 2件