

三座配位子内にシクロメタル結合を有する 発光性イリジウム錯体の合成とその光機能

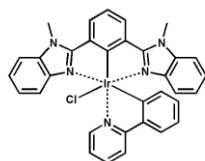
Synthesis of Luminescent Cyclometalated Iridium (III) Complexes with Tridentate Ligand and their Application

応用化学専攻 角田 泉
TSUNODA Izumi

【1. 緒言】

シクロメタル結合を持つ Ir(III)錯体は、室温で強いりん光を示し、配位子の設計により発光波長をチューニングできることから、有機 EL デバイス (OLED) やバイオセンサーへの応用が検討されている。フェニルピリジン (ppy) を二座配位子とする Ir(ppy)₃ 誘導体は、その高いりん光性から数多く合成されてきたが、三座配位子を用いた発光性 Ir 錯体の研究例はあまり多くなかった。そこで当研究室では、熱安定性に優れている N[^]C[^]N 型三座配位子と二座 ppy 配位子を持つ混合配位子型 Ir 錯体^[1](Scheme 1) を合成し、高い発光量子収率をもつことを見出した。

Scheme 1. [Ir(Mebib)(ppy)Cl] の分子構造



Complex 1

本研究では、OLED の発色で最も難しい青色を示す Ir 錯体の合成を目指した。また、発光バイオセンサーとして利用できる N[^]C[^]N 型三座配位子をもつ新規シクロメタル化 Ir 錯体の合成とその光機能についてあわせて検討した。

【2. 青色りん光 Ir 錯体の合成と発光特性】

青色りん光を得るために N[^]C[^]N 型三座配位子のベンズイミダズリル基を共役系の小さいイミダズリル基に置換した一連の錯体を合成した (Scheme 2)。当研究室ではこれまでに、N-メチルイミダズリル基を持つ N[^]C[^]N 型三座配位子 Ir 錯体を合成しているが、固体中での分子間ππ相互作用によって発光波長の長波長化などの問題が生じることがわかった。そこで、分子を孤立化させて分子間距離を引き離すために、かさ高いイソプロピル基を持つ Ir 錯体の合成を行った。

Scheme 2. 合成した Ir 錯体の分子構造

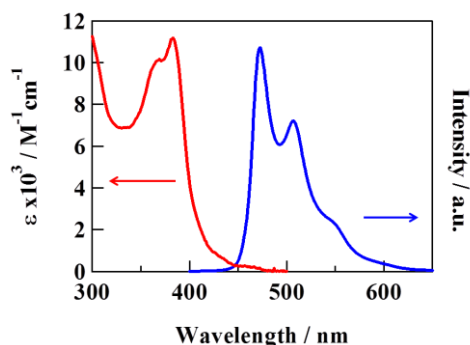
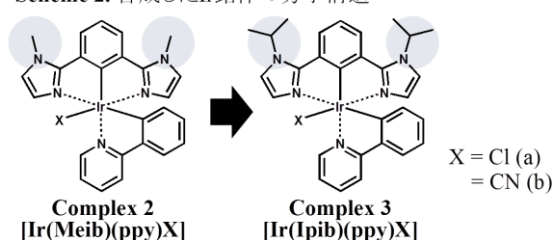


Fig. 1 錯体 2b の UV-vis 吸収(赤)および発光スペクトル(青)(室温、CH₂Cl₂ 中)

Table 1. 錯体 2a,2b の発光特性 (室温、CH₂Cl₂ 中)^[2]

	$\lambda_{\text{Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Em}} / \text{nm}$	Φ	$\tau / \mu\text{s}$	$k_f / 10^5 \text{s}^{-1}$
2a	259, 367, 381, 455	490	0.056	0.19	3.0
3a	256, 364, 377, 455	489	0.16	0.38	4.2
2b	259, 367, 381, 455	474	0.39	2.73	1.4
3b	256, 364, 377, 455	474	0.39	1.41	2.8

λ_{Abs} 吸収波長、 λ_{Em} 発光波長、 Φ 発光量子収率、 τ 発光寿命、 k_f 輻射速度

合成した錯体 3a,3b のジクロロメタン溶液中における UV-vis 吸収および発光スペクトルを、Fig. 1 に示す。また、錯体 3a,3b の発光特性を Table 1 にまとめた。メチル基をかさ高いイソプロピル基に変えても、溶液中での発光波長に大きな変化は見られなかった。しかし、X 線構造解析から固体中での分子間距離は大きくなっていることが分かった。また、錯体 3 で X を Cl 基から CN 基に置換すると発光波長の短波長化が見られた。次に、励起状態の軌道の性質を知るために TD-DFT 計算 (Gaussi90 suite B3PW91/LANL2DZ) を行った。計算結果より、錯体 1 よりも錯体 3 の HOMO-LUMO ギャップは大きくなることわかった。さらに錯体 3 では、LUMO が三座配位子と二座配位子のピリジン基側に、HOMO が一座配位子と二座配位子のフェニル基側に電子が分布しており、錯体 1 とは大きく異なった。錯体 1 よりも錯体 3 のりん光状態の LC 性への MLCT 性の混合の割合が下がったことで、量子収率の低下をも

たらしめていると考えられる。今後は、二座配位子のピリジン基をイミダゾールなどに変え、電子密度を大きくし π^* 軌道を不安定化させ、LUMO を上げる。または、二座配位子のフェニル基に電子求引基のものを導入し、安定化させて HOMO を下げ、バンドギャップを大きくする。さらに、Ir5d π と配位子 π 軌道の混合による MLCT 性の割合を増やすなどの工夫が必要である。

[3. ドーパミン発光バイオセンサー]

最近、高発光性 Ir 錯体のバイオセンサー・イメージングへの応用が注目を集めている。ボロン酸基を持つ化合物は、糖やドーパミンなどのジオール基と反応することから、N⁴C⁴N 型三座配位子にボロン酸基を導入した Ir 錯体を、センサーデバイスに応用することを検討した。ここでは、ボロン酸基を持つ新規りん光発光性 Ir 錯体(Scheme 3)^[3]を合成し、種々のジオール基を持つ分子との相互作用による発光変化から分子認識能の評価を行った。

Scheme 3. 合成したボロン酸基を持つIr錯体

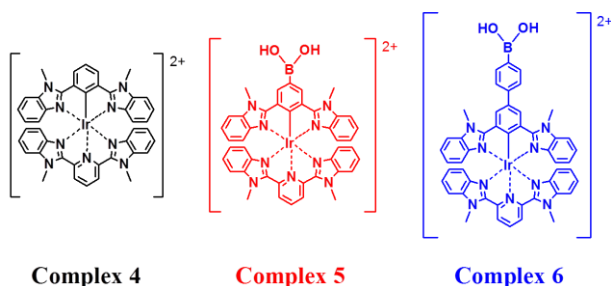


Table 2. 錯体 1,2,3 の発光特性(室温、MeCN 中)

	$\lambda_{\text{Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Φ	$\tau / \mu\text{s}$
4	300, 320, 364, 416	600	0.19	0.9
5	298, 325, 362, 420	590	0.21	1.3
6	300, 323, 367, 410	597	0.17	0.8

ボロン酸基を持つ Ir 錯体の基底状態での pKa は、錯体 5 が 8.7、錯体 6 が 9.5 を示した。アセトニトリル溶液中の錯体の発光特性を、Table 2 にまとめた。錯体 4 に比べて、ボロン酸基を導入した錯体 5,6 は、発光量子収率も発光寿命もほぼ変わらない値を示した。発光特性が最も優れているボロン酸基を持つ錯体 5 にジオール基を有するドーパミンを添加すると、発光強度の著しい減少が見られた(Fig. 2)。測定には、ドーパミンの溶解度の関係から、アセトニトリル：緩衝溶液(1:1 v/v)混合液(pH 7)で行った。発光極大である 597 nm における Stern-Volmer プロットを Fig. 3 の左に示す。プロットが直線から下向きにずれ、錯体 5 とドーパミンの間には複合体形成に伴う平衡反応があると考えられる。縦軸に (I/I_0) 、横軸にドーパミン濃度の逆数 $(1/[\text{Dopamine}])$ をプロットすると直線になることから(Fig. 3 左図)、静的消光過程が起きていることがわかった。

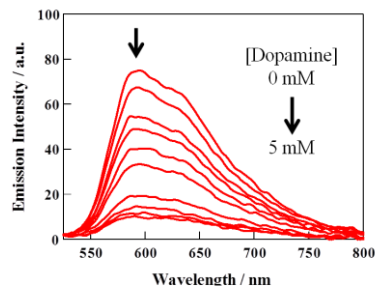


Fig.2 ドーパミンとの反応による発光スペクトル変化 (室温、MeCN : Buffer (1:1 vol.) pH 7、[Complex 5] = 10 μM)

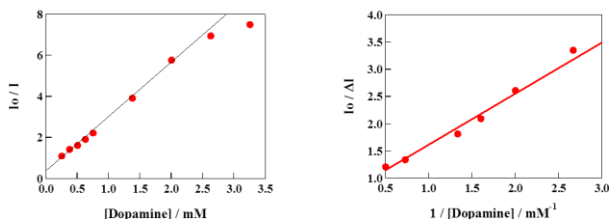


Fig. 3 Stern-Volmer プロット

この静的消光過程では二つの発光成分が存在するため、発光寿命の測定を行った。ドーパミンを加えることによって、初め一成分であった寿命が二成分となり、溶液中に二つの錯体種の存在が示唆された。このことから、静的消光反応が妥当であると考えられる。以上のように、新しく合成したボロン酸基を持つ Ir 錯体はジオール基との反応により消光されることから、発光センサーとして動作することが明らかになった。

[4. 結論]

イミダゾール基を用いた N⁴C⁴N 型三座配位子を持つ新規青色りん光 Ir 錯体の合成に成功した。今後は、さらなるりん光の短波長シフトのために、二座配位子を変化させることでバンドギャップを大きくする必要はある。

ボロン酸基を有する新規りん光性 Ir 錯体の合成に成功した。この錯体は、種々のジオールとの反応によって静的消光を起こすことから、ドーパミンなどの発光センサーへの応用が期待される。

[5. 参考文献]

- [1] M. Haga, et. al, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8907
- [2] 芦澤美佐 2007 年度中央大学 修士論文
- [3] M. Haga, et. al, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4737

[6. 外部発表リスト]

- ・第 24 回配位化合物の光化学討論会 ポスター発表
- ・40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-40) ポスター発表
- ・錯体化学会第 62 回討論会 口頭発表