HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Highly Luminescent Mononuclear Copper(I)-Halide Complexes with N-heteroaromatic ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大原, 裕樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11583号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57514
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroki_Ohara_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

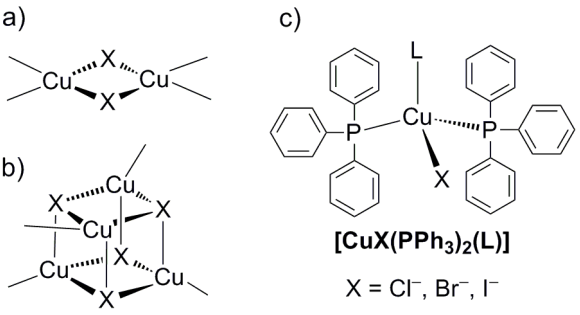
博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　大原　裕樹

学 位 論 文 題 名

Studies on Highly Luminescent Mononuclear Copper(I)-Halide Complexes with N-heteroaromatic ligands

（N-ヘテロ芳香族配位子を有する強発光性ハロゲン化銅(I)単核錯体に関する研究）

近年、テレビや携帯電話、パソコンなどの普及により、それらのディスプレイに用いられる発光性材料の重要性がますます高まっており、より高効率な発光性材料が求められている。発光性材料の中でも、イリジウムや白金錯体などの貴金属錯体は非常に高効率な発光性を示すとともに、適切な配位子を用いることで発光色を赤から青まで幅広く変えられるため、これまでに多くの研究がなされてきた。しかしながら、これらの錯体は希少かつ高価なため、より安価で豊富な代替材料が求められている。銅(I)錯体は貴金属錯体に比べ、安価かつ豊富に存在し、強発光性を示すことが知られており貴金属錯体の代替材料として期待されている。発光性銅(I)錯体の中でも、ハロゲン架橋銅(I)複核錯体(scheme. 1a および b)は強発光性など興味深い発光特性を示すことが知られている。一方、ハロゲン化銅(I)単核錯体の発光性に関する研究例は複核系に比べると非常に少ない。単核錯体は複核系のような集積構造を取りえないため、構造の制御が容易になり、簡便に合成できると考えられる。また、構造がシンプルになることから、発光色などの発光特性も精密に設計できることが期待される。本研究では、N-ヘテロ芳香族配位子(L)を有する発光性ハロゲン化銅(I)単核錯体[CuX(PPh_3)$_2$(L)] (Scheme 1c) の簡易的な合成法の確立および発光特性の解明をめざし、すりつぶし法による[CuX(PPh_3)$_2$(L)]の合成およびそれらの錯体の発光特性の詳細な検討を行った。



Scheme 1. 発光性ハロゲン架橋銅(I)複核錯体の a) 二核, b) 四核構造および c) ハロゲン化銅(I)単核錯体[CuX(PPh_3)$_2$(L)]の分子構造

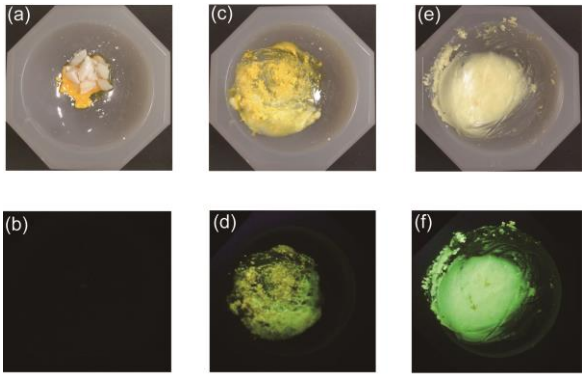


Figure 1. [CuI(PPh_3)$_2$(iq)]の乳鉢によるすりつぶし合成の様子; (a, b) すりつぶし前、(c, d) すりつぶし 8 秒後、(e, f) すりつぶし 2 分後; (a, c, e) 蛍光灯下および (b, d, f) 紫外光照射下

本論文は５章からなり、第１章序論に続き、第２章では強発光性銅(I)錯体の簡便な合成法を確立するため、$[CuI(PPh_3)_2(L)]$ (L = *i*–quinoline (iq), pyridine (py), 1,6–naphthyridine (1,6–nap)) のすりつぶし法による合成およびそれらの発光特性を検討した。CuI に対して PPh_3 を 2 当量、*i*–quinoline を 3 当量加え、乳鉢で数分すりつぶすことにより、紫外光照射下で強い緑色発光を示す固体が得られた (Figure 1)。粉末 X 線回折測定（PXRD）および ^{1}H NMR 測定により,この発光性の固体は$[CuI(PPh_3)_2(iq)]$錯体であることが明らかになった。また、原料のすりつぶしという簡便な方法であるにもかかわらず、この錯体は非常に高収率（85%）で得られた。他の L 配位子においても同様にすりつぶしによる合成を検討したところ、$[CuI(PPh_3)_2(1,6\text{-nap})]$は$[CuI(PPh_3)_2(iq)]$と同様の条件で 63%の収率で得られた。一方、$[CuI(PPh_3)_2(py)]$において、$[CuI(PPh_3)_2(iq)]$と同様の条件で合成を試みたところ、未反応物および不純物の混入が認められた。合成条件を詳細に検討したところ、まず、CuI と py を数分すりつぶした後、PPh_3 を加えてさらにすりつぶすことによって$[CuI(PPh_3)_2(py)]$を高収率(81%)で得ることに成功した。これらの錯体の発光特性を検討したところ、これらの錯体は非常に高い発光量子収率 (0.63-0.99)を示すとともに、その発光色は L 配位子のπ共役に関係することが示唆された。以上のように$[CuI(PPh_3)_2(L)]$はすりつぶし法により簡便に合成できるとともに、非常に高効率な発光を示すことが明らかとなった。

第３章では、高効率な青色遅延蛍光性材料を目指して、$[CuX(PPh_3)_2(4\text{-Mepy})]$ (X = Cl^-, Br^-, I^-; 4-Mepy = 4-methylpyridine)の合成および発光特性について検討した。$[CuX(PPh_3)_2(4\text{-Mepy})]$は$[CuCl(PPh_3)_3]$と 4-Mepy、もしくは CuX (X = Br^-, I^-)、PPh_3 と 4-Mepy のクロロホルム溶液からジエチルエーテルを貧溶媒とした気液拡散法により結晶として得られた。得られた結晶はいずれも紫外光照射により強い青色発光を示し、その発光量子収率は 0.66–0.99 と非常に高い値を示した。これらの発光寿命は数マイクロ秒～数十マイクロ秒であり、また、室温の輻射速度定数 k_r が低温の輻射速度定数よりも数倍大きいことから、室温における遅延蛍光性が示唆された。このことを確かめるために寿命の温度依存性を検討し、解析を試みたところ、最低励起一重項状態 S_1 と最低励起三重項状態 T_1 のエネルギー差ΔE が 940–1140 cm^{-1} と算出され、これは室温において T_1 から S_1 への熱励起が可能な値であることが明らかになった。

第４章では、N-ヘテロ芳香族配位子およびハライドイオンが発光特性に与える影響を検討するために、$[CuX(PPh_3)_2(L)]$ (X = Cl^-, Br^-, I^-; L = 4–Mepy, iq, 1,6–nap)発光特性について詳細に検討を行った。これらの錯体はいずれも結晶で高い発光量子収率(0.16–0.99)を示すとともに、その発光色は N-ヘテロ芳香族配位子のπ*準位に依存して赤から青まで幅広く変化した。一方、ハライドイオンが発光色に与える影響は N-ヘテロ芳香族配位子の種類によって異なり、4–Mepy や iq 錯体ではハライドイオンに依存した発光色変化はほとんど見られないのに対して、1,6–nap 錯体ではハライドイオンの違いにより黄色から赤まで発光色が変化した。これらの錯体の発光由来は N-ヘテロ芳香族配位子の種類によって異なり、$[CuX(PPh_3)_2(4\text{–Mepy})]$および$[CuX(PPh_3)_2(1,6\text{-nap})]$は室温において主に^1(M+X)LCT からの遅延蛍光であるのに対して、$[CuX(PPh_3)_2(iq)]$は ^{3}(M+X)LCT と $^3\pi\pi^*$の熱平衡状態からのりん光であることが示唆された。

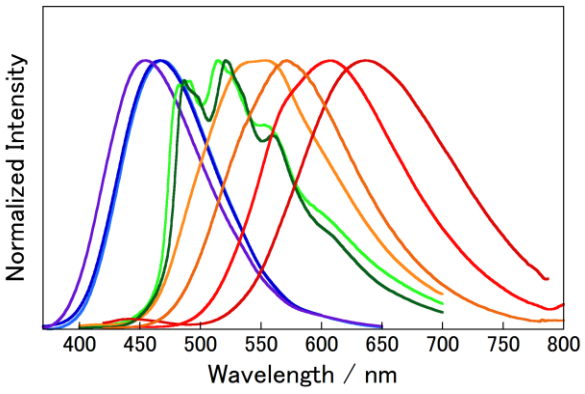


Figure 2. $[CuX(PPh_3)_2(L)]$ (X = Cl^-, Br^-, I^-; L = 4–Mepy, iq, 1,6–nap)結晶の発光スペクトル

第５章では本論文の総括を述べた。

以上のように本論文では、N-ヘテロ芳香族配位子を有する強発光性ハロゲン化銅(I)単核錯体が原料のすりつぶしにより簡便に合成できることを明らかにした。また、それらの錯体を系統的に合成し、発光特性を詳細に検討することによって、N-ヘテロ芳香族配位子が発光色だけでなく、りん光性や遅延蛍光性などの発光由来にも影響を与えることが明らかになった。