

シクロメタレート型イリジウム錯体の位置選択的な置換反応を用いる
外部環境応答型発光素子の設計と合成

東京理大薬¹、東京理大がんセ²、リガク X 線研³ ○久松 洋介¹、諸見里 真輔¹、
大和田 紘喜¹、松生 泰樹¹、大多和 修平¹、城 始勇³、北村 正典^{1,2}、青木 伸^{1,2}

遷移金属の一つであるイリジウムを中心金属とするシクロメタレート型イリジウム錯体は、配位子の構造により青、緑、赤といった様々な発光特性を有し、有機 EL 素子用燐光材料、発光センサー、光触媒など様々な応用が期待されている¹。シクロメタレート型イリジウム錯体は、あらかじめ目的の配位子を合成した後に、イリジウム塩との反応によって合成するのが一般的である。一方で、イリジウム錯体上で直接、種々の置換基を導入できれば、それらとは異なる構造と機能を備えた錯体の合成が可能になると期待される。

我々は、最近、イリジウムと *tpy* (2-(4'-tolyl)pyridine) 配位子の *facial* 型 1:3 錯体である $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ **1** に対し、5' 位選択的な置換反応および置換基変換反応を報告した²。本発表では、さらにその研究を展開すべく、赤から青色発光性イリジウム錯体の合成とそれらの発光特性について検討を行ったので報告する。

1. pH 依存的に発光波長および発光強度が変化するシクロメタレート型イリジウム錯体の設計・合成²

フェニルピリジン (*ppy*) 型配位子を有するシクロメタレート型イリジウム錯体の HOMO は一般的に、フェニル基の π 軌道と Ir の *d* 軌道に存在することが知られている。そこで、緑色発光性イリジウム錯体 **1** の 5' 位に電子供与性もしくは電子吸引性基を導入することで HOMO-LUMO バンドギャップが変化し、発光波長のチューニングが期待できると考えた。 $\text{Ir}(\text{tpy})_3$ **1** の 5' 位に電子供与性の置換基であるアミノ基を導入したアミン体 **2** は、**1** に対する 5' 位選択的なニトロ化を行った後に、アミノ基へ還元することで合成した (Scheme 1)。アミン体 **2** の発光スペクトルを DMSO 溶媒中で測定したところ、アミノ基がフリーの状態では発光波長を 613 nm

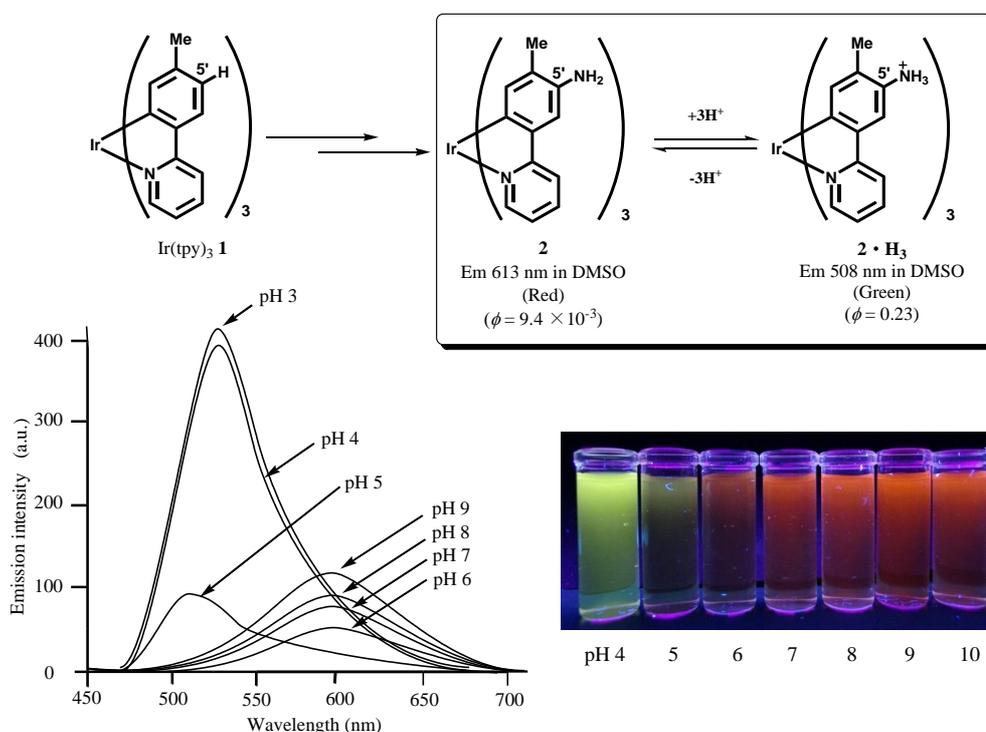


Figure 1. Change in the emission spectra of **2** (100 μM) in degassed DMSO/100 mM buffer (from pH 3 to 9) (1/6) at 25 $^{\circ}\text{C}$ (excitation at 366 nm) and photograph of **2** in degassed DMSO/100 mM buffer (from pH 4 to 10) (excitation at 365 nm).

に持ち、赤色の発光を示した。次に、**2** に塩酸を加えると、興味深いことにその発光はアミノ基のプロトン化により、508nm へブルーシフトし、その発光量子収率 (ϕ) は大きく向上した (Scheme 1)。また、この発光波長と発光強度の変化は、プロトン化、脱プロトン化により可逆的に変化することが明らかとなった。次に、DMSO/buffer 1/6 溶液中での **2** の発光特性を調べたところ、pH 9 から 6 までは赤色に発光 (ca. 600 nm) した。

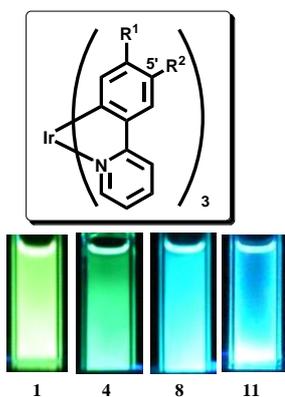
一方、pH 5 では、517 nm まで大きくブルーシフトし、pH 4 以下では 531 nm の発光強度の増大に伴い、緑色に強く発光し、pH センサーとして機能することが明らかとなった (Figure 1)。さらなる展開として、2 の三つのアミノ基をジエチル化した 3 を合成したところ、pH が 7 から 6.5 へ変化すると発光強度が著しく増大することを見出した。3 は、細胞および細胞内器官の pH 変化に応答するプローブとして期待される。

2. 青色発光性シクロメタレート型イリジウム錯体の合成と評価³

有機 EL 素子は、電界発光現象を利用した自発光型デバイスであり、ブラウン管や液晶に代わる次世代ディスプレイとして期待されており、近年、発光効率の大きいシクロメタレート型イリジウム錯体の利用が検討されている。現在、フルカラー表示に必要な三原色のうち、赤色、緑色燐光材料に関しては有望な材料が見出されている一方で、青色領域に効率よく発光するイリジウム錯体は未だ限られている。このような背景から、我々は、5' 位選択的な置換反応および置換基変換反応を利用した青色発光性イリジウム錯体の設計・合成を行った。具体的には、緑色発光性の $(\text{Ir}(\text{tpy})_3)$ **1** および $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ **4** ($\text{mppy} = 2\text{-}(4'\text{-methoxyphenyl})\text{pyridine}$) に対して電子吸引性置換基 (ホルミル基、シアノ基、チオシアノ基、スルホン基) を導入し、発光波長の短波長化を期待した。**1** および **2** に対して、Vilsmeier 反応によりホルミル体 **5**、**7** を合成し、ホルミル基をシアノ基へ変換することによりシアノ体 **6**、**8** を得た。次に、**4** から、チオシアノ化反応により、チオシアノ体 **9** を合成し、さらに還元、メチル化、酸化反応を経て、メシル体 **10** を合成した。また、**4** をハロゲン化し、対応するスルフィン酸ナトリウムとのクロスカップリング反応により、アリールスルホン基を有する **11**、**12** の合成にも成功した。

$\text{Ir}(\text{tpy})_3$ **1** のホルミル体 **5**、シアノ体 **6** では、**1** と比べ約 30 nm ブルーシフトし、477 nm、478 nm にそれぞれ発光極大を有し、青色に発光した (Figure 2)。一方、**4** のホルミル体 **7**、シアノ体 **8** の発光極大は 463、464 nm とさらに短

波長側に観測された。また、スルホン基を導入した **10-12** においても、発光極大波長が 463-465 nm と、**4** と比べ約 30 nm ブルーシフトした (Figure 2)。本発表では、青色発光性イリジウム錯体の合成ならびに発光特性についてさらに詳細に報告する。



Iridium complex	λ_{max} (emission)	ϕ
$\text{Ir}(\text{tpy})_3$ 1 : $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$	512 nm	0.50
$\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 4 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{H}$	495 nm	0.65
5 : $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CHO}$	477 nm	0.58
6 : $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CN}$	478 nm	0.46
7 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{CHO}$	463, 488 nm	0.52
8 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{CN}$	464, 492 nm	0.60
9 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{SCN}$	486 nm	0.29
10 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{SO}_2\text{Me}$	465, 492 nm	0.39
11 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{SO}_2\text{Tol}$	465, 492 nm	0.56
12 : $\text{R}^1 = \text{OMe}$, $\text{R}^2 = \text{SO}_2\text{PhCl}$	463, 491 nm	0.68

Figure 2. Emission data of Ir complexes in degassed CH_2Cl_2 at 25 °C (excitation at 366 nm) and photograph of solutions of **1**, **4**, **8** and **11** (excitation at 365 nm). $[\text{Ir complex}] = 10 \mu\text{M}$.

References:

- (1) (a) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143-203. (b) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638-655.
- (2) Aoki, S.; Matsuo, Y.; Ogura, S.; Ohwada, H.; Hisamatsu, Y.; Moromizato, S.; Shiro, M.; Kitamura, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 806-818.
- (3) Hisamatsu, Y.; Kitamura, M.; Aoki, S. *Manuscript in preparation*.