



トリアジン基を導入した四座配位子を有する白金(Ⅱ)錯体の合成と発光特性

(城西大院・理) ○奥山 和紀・橋本 雅司
(産総研) 今野 英雄

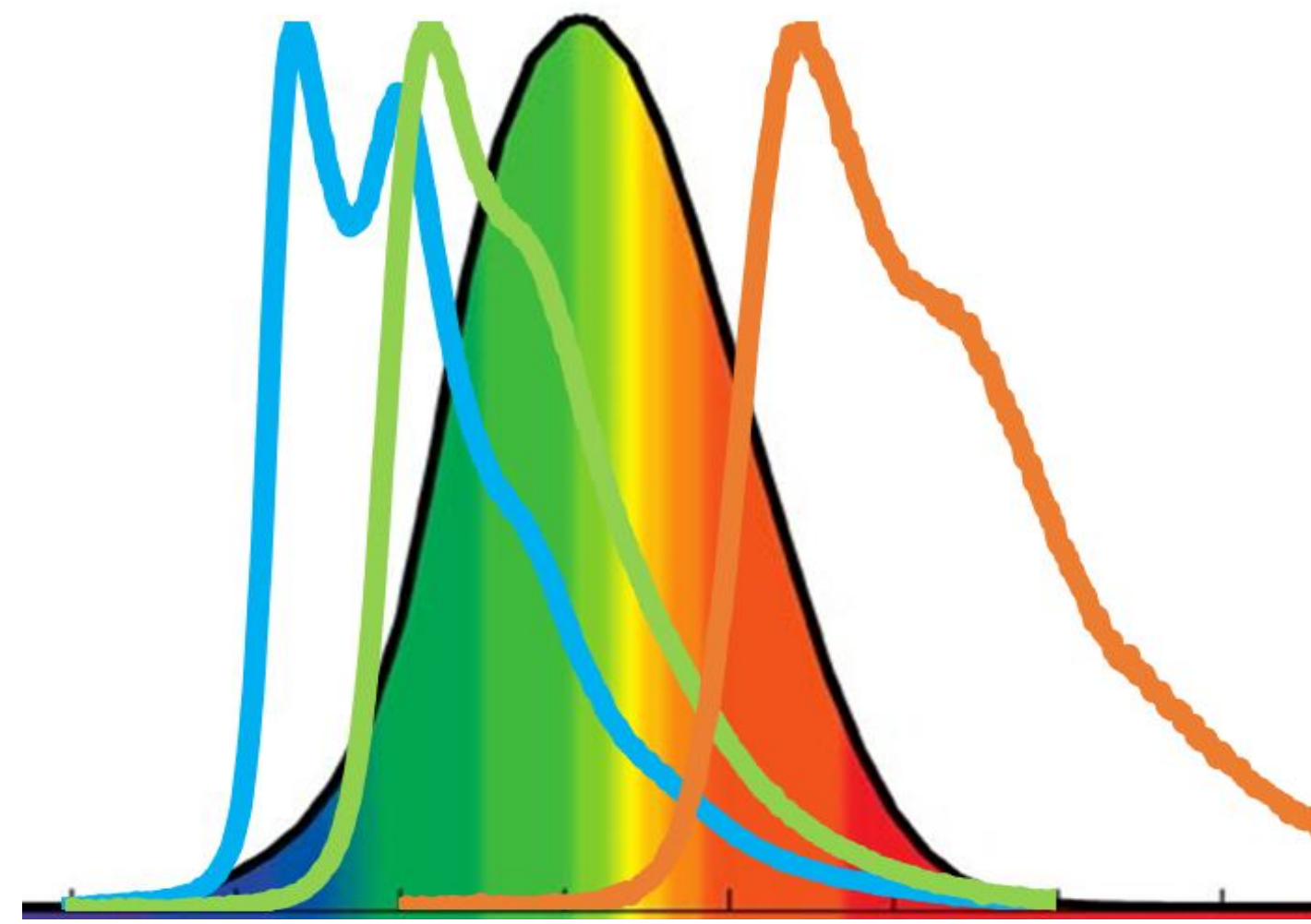
研究背景

● 有機ELデバイス

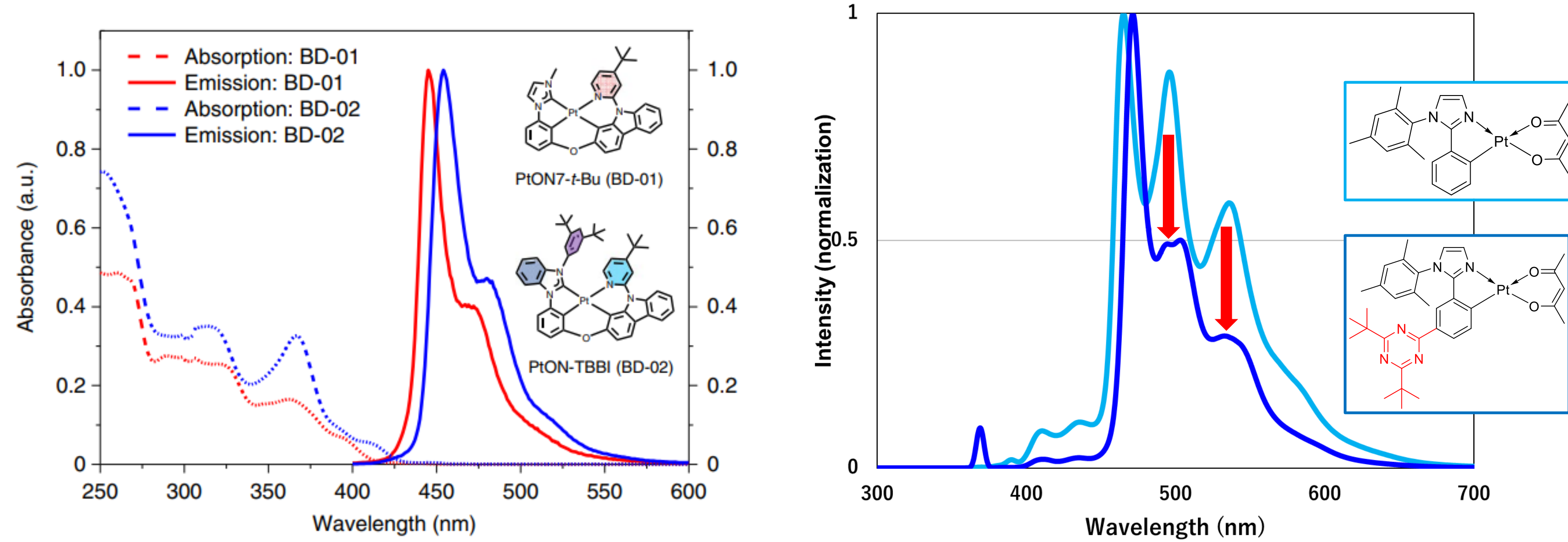


内部量子効率が100%の蛍光発光材料を利用した有機ELデバイスが普及しているが、高効率かつ色純度の高い発光材料の開発が求められている。

● 発光スペクトル形状の制御



通常の蛍光材料は第二ピークが大きいため、カラーフィルターなしでは特定の領域の光のみを得ることができない。そのため、第二ピークを抑制できればカラーフィルターなしで色純度を高めることができる。



2022年、J. Sun, H. Ahn, S. Kangらの研究により、**四座配位子を有する白金錯体によって半値幅の狭い発光スペクトルを有する青色発光が実現できると報告された。**

我々の先行研究により、フェニルイミダゾール配位子を有する白金錯体にトリアジン基を導入することで、**第二ピークおよび第三ピークを抑制し、半値幅を狭めることに成功した。**

本研究の目的

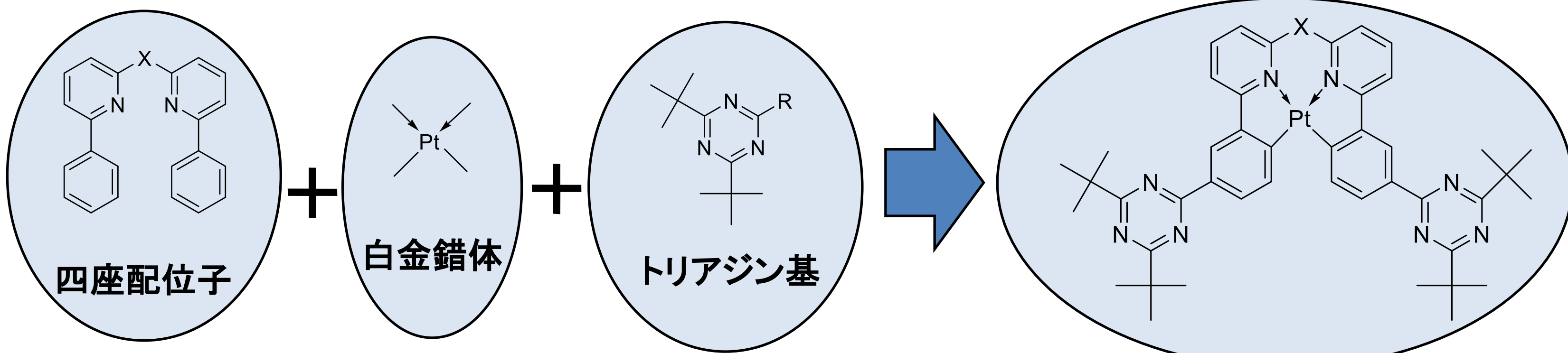
- 白金四座錯体にトリアジン基を導入した錯体を合成する。
- トリアジン基を有する白金錯体の発光特性を評価する。
- 半値幅の狭いスペクトル形状を持つ蛍光発光錯体を合成する。

結論

- トリアジン基を導入した錯体1, 3を合成した。
- トリアジン基を増やすことで第二ピークの強度を抑制することができた。
- 錯体3は半値幅 (FWHM) =767 cm⁻¹の鋭いスペクトル形状を示した。

結果と考察

● 本研究のターゲット



フェニルピリジン配位子とする白金錯体を基本骨格として、二つのピリジンブリッジし、四座配位子にトリアジン基を導入した白金錯体をターゲットとした。

● 錯体1, 2の吸収スペクトルと発光スペクトル

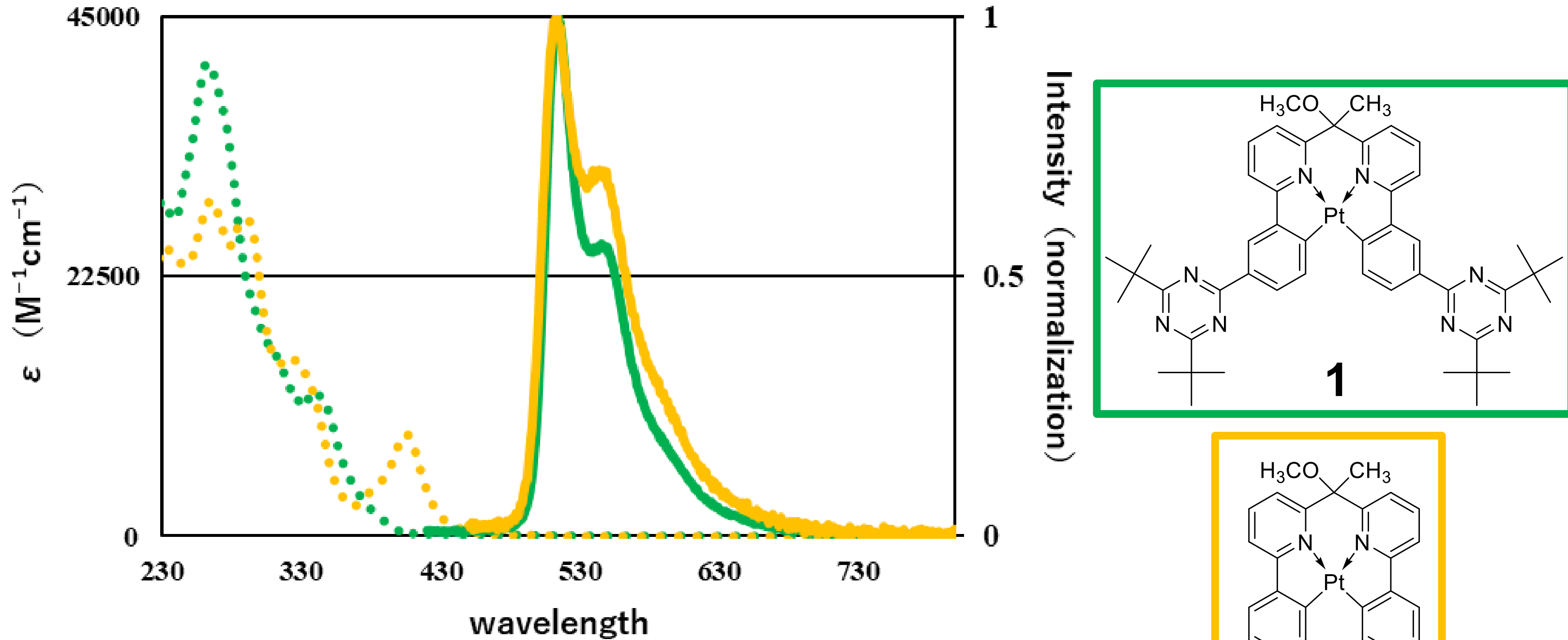


Fig. 1. Absorption and Emission spectra of 1, 2. (Dashed line : Absorption, Solid line : Emission)

Table 1. Photophysical data of complexes 1, 2.

complex	abs.			em spectra in CH ₂ Cl ₂		
	λ (nm)	$\{\epsilon$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) × 10 ⁴		λ_{max} (nm)	FWHM (cm ⁻¹)	Φ_{PL}
1	268(4.0)	347(1.1)		514	1823	0.90
2	265(2.9)	288(2.7)	326(1.5)	514	2198	0.77

メチレンでブリッジした錯体1, 2では発光ピーク波長はシフトせず、トリアジン基の導入により第二ピークが小さくなり、発光収率が向上した。

● 錯体3, 4の吸収スペクトルと発光スペクトル

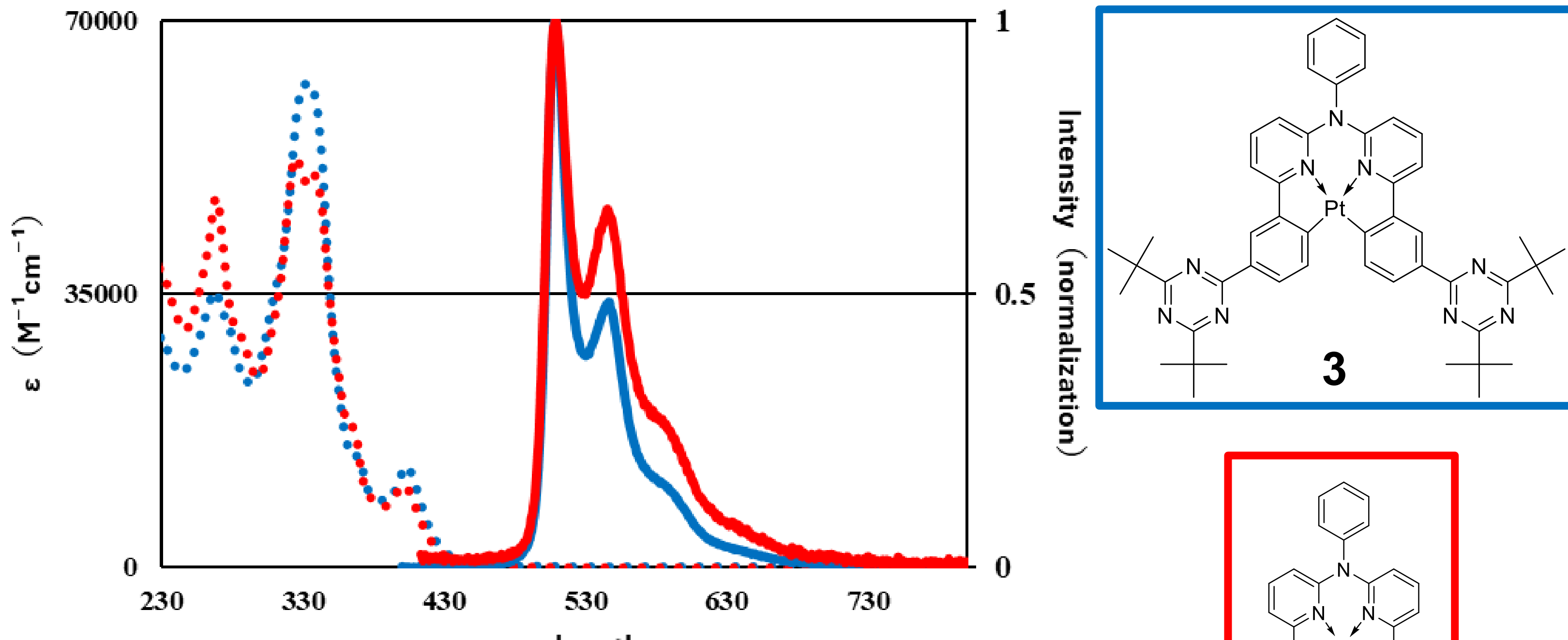


Fig. 2. Absorption and Emission spectra of 3, 4. (Dashed line : Absorption, Solid line : Emission)

Table 2. Photophysical data of complexes 3, 4.

complex	abs.			em spectra in CH ₂ Cl ₂		
	λ (nm)	$\{\epsilon$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) × 10 ⁴		λ_{max} (nm)	FWHM (cm ⁻¹)	Φ_{PL}
3	267(3.5)	332(6.2)	403(1.2)	509	767	0.95
4	273(3.8)	338(2.8)	399(0.6)	509	1942	0.88

アニリンでブリッジした錯体3, 4でもトリアジン基を導入することで発光ピーク波長はシフトしないが第二ピークが小さくなり発光収率が向上した。錯体3では半値幅 (FWHM) が767 cm⁻¹と非常に鋭く発光収率が0.95と高い値を示した。

● 錯体1, 3, 5の分光特性の比較

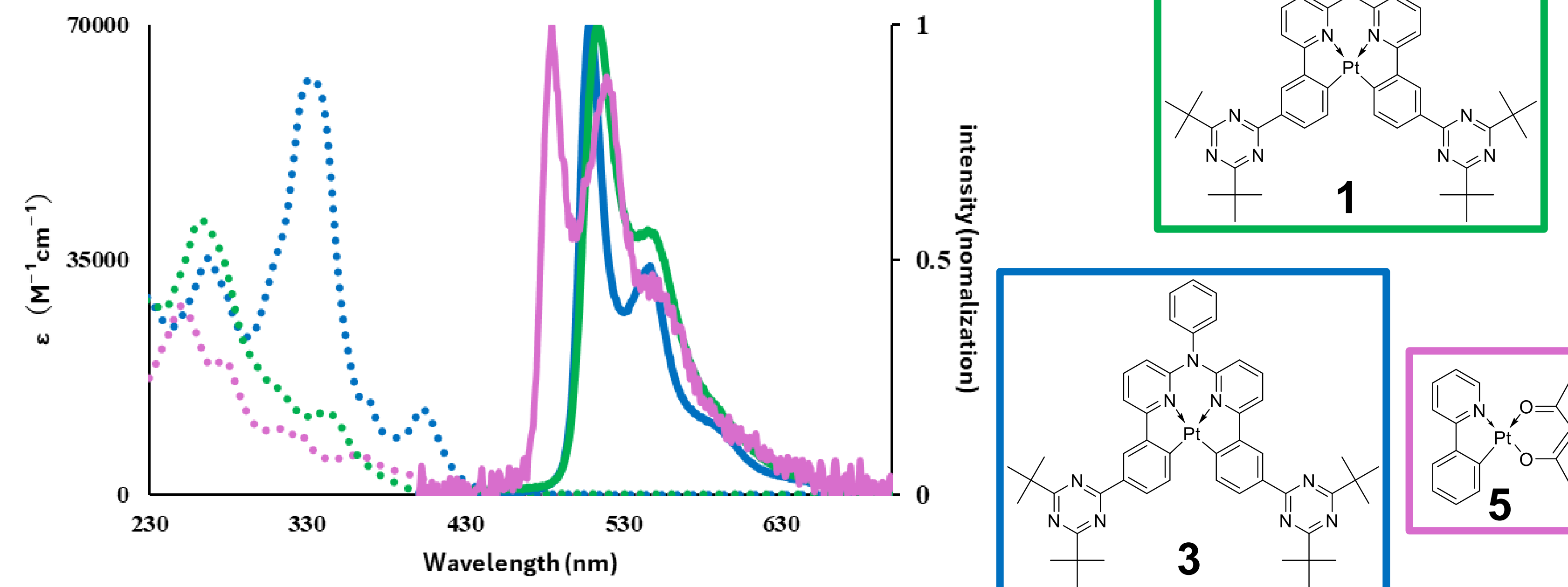


Fig. 3. Absorption and Emission spectra of 1, 3, 5. (Dashed line : Absorption, Solid line : Emission)

Table 3. Photophysical data of complexes 1, 3, 5.

complex	abs. (in CH ₂ Cl ₂)			em spectra in CH ₂ Cl ₂		
	λ (nm)	$\{\epsilon$ (M ⁻¹ cm ⁻¹) × 10 ⁴		λ_{max} (nm)	FWHM (cm ⁻¹)	Φ_{PL}
1	268(4.0)	347(1.1)		514	1823	0.90
3	267(3.5)	332(6.2)	403(1.2)	509	767	0.95
5	252(2.8)	279(2.0)	314(1.0)	484	2273	0.32

トリアジン基を導入した錯体1, 3は錯体5と比較して、半値幅の狭小化と発光量子収率の大幅な上昇を示した。

● 錯体1, 3の分子軌道の比較

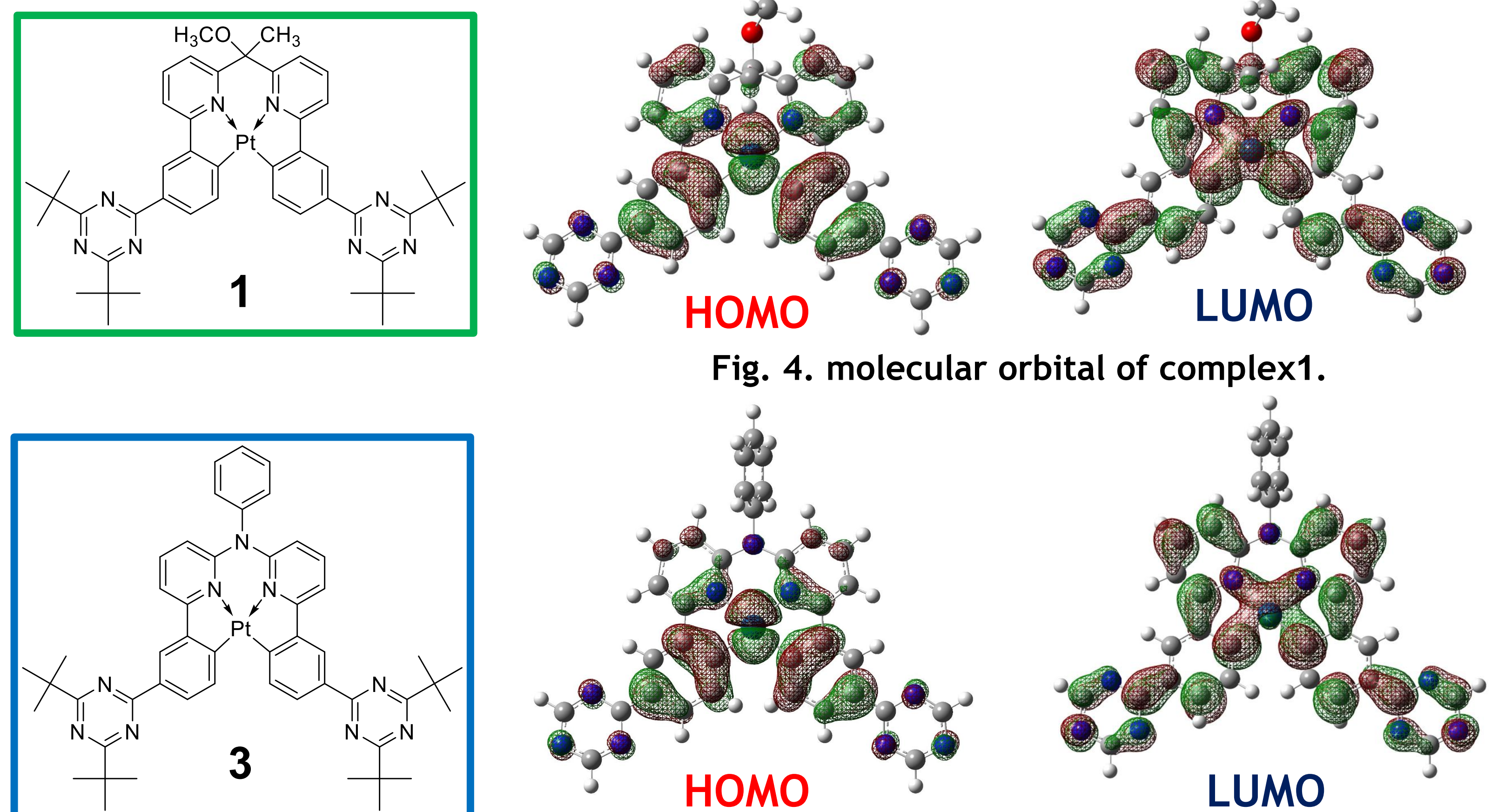


Fig. 4. molecular orbital of complex1.

Fig. 5. molecular orbital of complex3.

錯体1, 3の分子軌道にほとんど違いがない。どちらの錯体もHOMO軌道、LUMO軌道ともに配位子全体に広がっている。

● 錯体3, 4, 5のPVKドープ膜での耐光性の比較

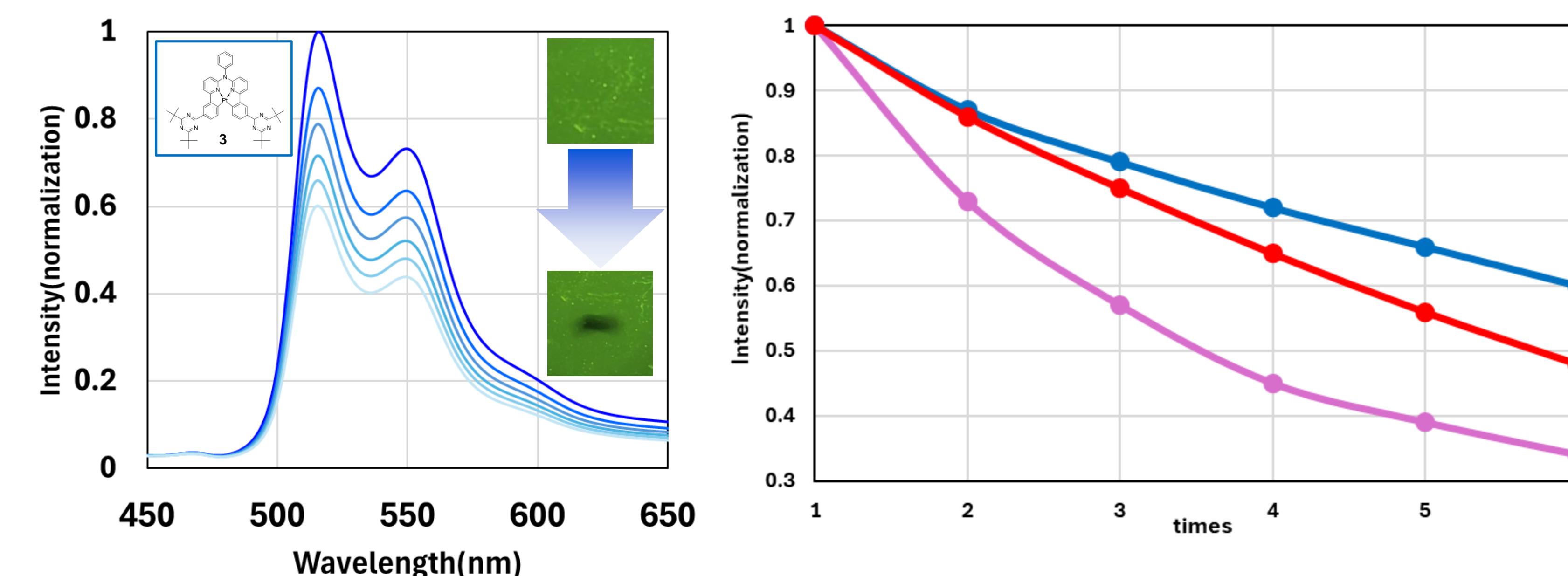


Fig. 6. Photodegradation curves of Pt complexes under the irradiation of UV-light

錯体3, 4, 5をドープしたPVK膜に励起光照射下で発光スペクトルを繰り返し測定することにより発光強度の減少を観測した。四座配位子を導入することにより耐光性が向上し、トリアジン基の導入によって耐光性がさらに向上した。

参考文献

1) J. Sun, H. Ahn, S. Kang, et al., *Nature photonics*, **2022**, 16, 212.