

フッ化物イオンセンシングを指向したジスルファンニトリルを有する白金(II)錯体の 合成と発光特性

日大生産工(院) ○梅澤 昌弘
日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

フッ化物イオンは、虫歯予防、骨粗しょう症の治療薬として利用されている。しかし、過剰摂取は人体に悪影響を及ぼすことから、フッ化物イオンの検出に関する研究は、様々なアプローチで盛んに行われている¹⁾。センシング材料としては、ジメシチルボリル基(BMes₂; Mes = 2,4,6-トリメチルフェニル)を有する3配位のホウ素化合物が広く用いられている。フッ化物イオンがホウ素に配位すると空の p 軌道を介したπ共役が遮断され、ホウ素への電荷遷移が起こらなくなる。それに伴い、センシング材料の色の消失や発光波長の変化が起こり、フッ化物イオンの検出が可能となる²⁾。近年では、ホウ素化合物と白金(II)やイリジウム(III)などの遷移金属とを組み合わせることで、金属から配位子への電荷遷移(MLCT)を活用し、センシングをより可視化することを目的とした研究もなされている³⁾。

一方、当研究室では、分子の両末端に硫黄一窒素三重結合を有するビス[ニトリロ(ジフェニル)-λ⁶-スルファニル](ジフェニル)-λ⁶-スルホジイミド(ndsdsd)の合成・単離に成功している⁴⁾。さらに、末端窒素原子の配位能を利用して、C^NN混合配位型の発光性白金(II)錯体[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆の合成にも成功している⁵⁾。

これらの背景をもとに、本発表では、C^NN配位子 2-[4-(ジメシチルボリル)フェニル]キノリン(Bpq)と ndsdsd を有する白金(II)錯体

[Pt(Bpq)(ndsdsd)]PF₆ (1) (Figure 1)を合成し、その発光特性を調査したので、以下に報告する。

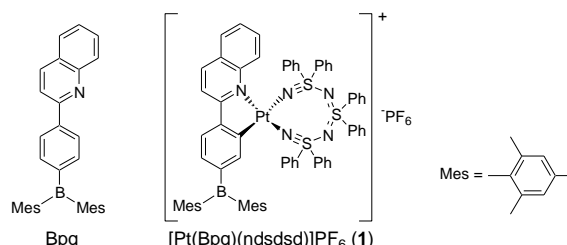
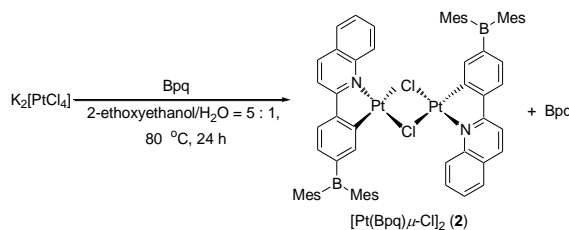


Figure 1. Molecular structure of Bpq and [Pt(Bpq)(ndsdsd)]PF₆.

2 実験

2.1 [Pt(Bpq)μ-Cl]₂ (2)の合成

テトラクロロ白金(II)酸カリウム 62.3 mg (0.15 mmol)と Bpq 68.0 mg (0.15 mmol)とを2-エトキシエタノール/水 = 5 : 1 混合溶媒中、80 °Cで24時間反応させた。反応終了後、純水を加え、析出した沈殿物をろ過により回収し、ベンゼンで洗浄することで、緑色の粉末を得た(収量 33.4 mg)。¹H NMR 測定より、二核錯体[Pt(Bpq)μ-Cl]₂ (2)と原料の Bpq と考えられるピークを観測した(Scheme 1)。



Scheme 1

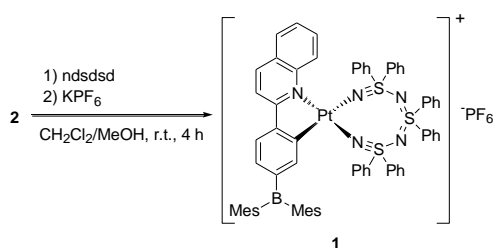
2.2 [Pt(Bpq)(ndsdsd)]PF₆ (1)の合成

二核錯体 2 6.8 mg (5.0 × 10⁻³ mmol)と ndsdsd

Synthesis and Luminescence Properties of Pt(II) Complexes with Disulfanenitrile Targeting Fluoride Anion

Masahiro UMEZAWA and Takayoshi FUJII

6.2 mg (0.010 mmol)とをジクロロメタン中、室温で4時間反応させ、メタノールに溶解させた KPF₆を加え4時間反応させた。反応終了後、溶液を濃縮し、減圧乾燥させた。得られた粗生成物をベンゼンで洗浄し、クロロホルム/メタノール二液再結晶することで錯体 **1** を得た(収量 7.4 mg, 収率 52%) (Scheme 2)。



Scheme 2

3 結果・考察

得られた錯体 **1** の紫外-可視吸収スペクトルを室温、ジクロロメタン中で測定したところ、232 nm に ndsdsd 配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移、340 nm 付近に Bpq 配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移、450 nm 付近に白金(II)から配位子への MLCT 遷移と示唆される吸収を示した(Figure 2)。

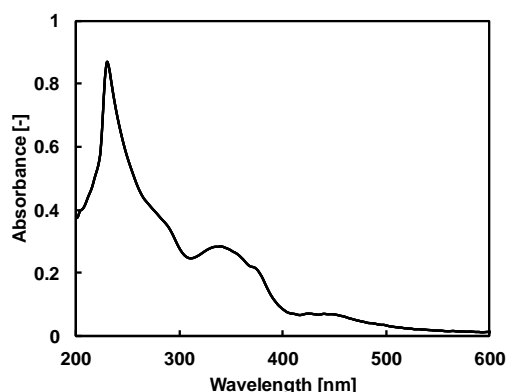


Figure 2. UV-Vis absorption of complex **1** in DCM solution (1.0×10^{-5} M) at 298 K.

錯体 **1** の発光スペクトルを室温、ジクロロメタン中で測定したところ、最大発光波長 λ_{em} を 625 nm とする赤色発光が観測された(Figure 3)。また、濃度の増加するほど発光強度の増加が観測された。

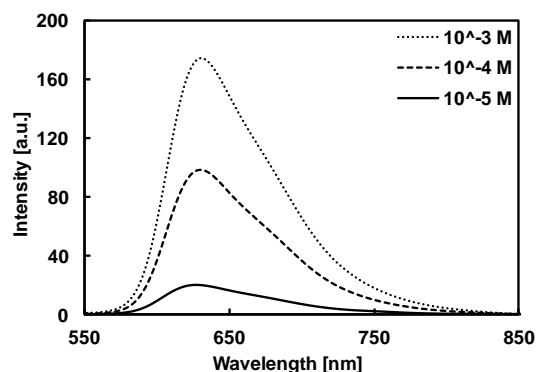


Figure 3. Emission spectra of complex **1** in DCM solution ($1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ M) at 298 K.

次に、錯体 **1** の希薄溶液(1.0×10^{-5} M)に、フッ化物イオン(TBAF:テトラブチルアンモニウムフルオリド, 0 ~ 5 当量)を添加した際の発光スペクトルを測定したところ、フッ化物イオンの添加量が増加するほど発光強度が減少することが分かった(Figure 4)。この消光現象は5当量添加した際に終点を達し、発光ピーク面積比での減少率は92%であった。

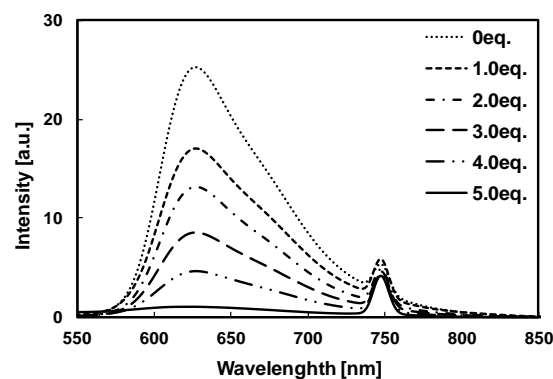


Figure 4. Change of emission spectra of complex **1** with the addition of TBAF in DCM solution (1.0×10^{-5} M) at 298 K.

4 参考文献

- 1) 作田絵里, 有機ホウ素化合物を用いたフッ化物イオンの検出, *ぶんせき*, **4**, 195 (2010).
- 2) S. Yamaguchi, S. Akiyama, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11372 (2001).
- 3) Q. Zhao, F. Li, S. Liu, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, and C. Huang, *Inorg. Chem.*, **47**, 9256 (2008).
- 4) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **44**, 8653 (2005).
- 5) H. Honda, T. Fujii, J. Kuwabara, and T. Kanbara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 608 (2013).