

ジスルファンニトリル配位子用いた Pd(II)錯体の発光特性, および 配位子への置換基導入

○日大生産工(院) 坂上 訓康
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

発光性金属錯体に用いられる配位子は、酸素や窒素などの配位部位に金属が配位結合した錯体が多く、中心金属は、ランタノイド族を始め、Pt(II), Ir(III) 錯体が数多く報告されている¹⁾。しかし、Pt(II) と同族の Pd(II) 錯体では、Pd(II) の d^8 電子が関与する d-d 遷移がエネルギー的に近接しているため、Pd(II) の発光性金属錯体は稀である²⁾。

当研究室では、両末端に求核性を持つ窒素有する *N,N*-ビス[ニトリロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニル]ジフェニルスルファンジイミド $\text{Ph}_2\text{S}(\text{N}=\text{S}(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2$ (ndsdsd) 配位子を合成し^{3a)}、これまでに Co(II), Ni(II), Cu(II) などの遷移金属イオンを用いた ndsdsd 錯体の合成に成功しており、それらの分子構造を明らかにしている^{3b)}。本研究では、ndsdsd を配位子とする Pd(II) 錯体を合成し、得られた Pd(II) 錯体の分子構造および発光特性を以下に報告する。

2 実験

2.1 ndsdsd 配位子の新規合成法と置換基導入の試み

ndsdsd 配位子の新規合成法は、既知の方法で合成した *S,S*-ジフェニルスルホンジイミド (0.2 g, 0.1 mmol) と *N*-(トリルシリル)ジエチルアミン (0.4 ml, 0.1 mmol) をアセトニトリル中、60 °C、5 h 反応させることにより、TMS 化を行った。その後、フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (0.4 g, 0.2 mmol) を加え、アセトニトリル中、80 °C、24 h 反応させ、再結晶 (アセトニトリル/エーテル) による精製を行った。

置換基導入の合成は、*p*-位に *t*-Bu 基を導入した *S,S*-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)スルホンジイミドを用い、上記と同様に TMS 化を行った後、フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (0.4 g, 0.2 mmol) を加え、アセトニトリル中、80 °C、24 h 反応させた (Scheme 1)。

2.2 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})_2]\text{Cl}_2$ (1) の合成および、 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})(\text{phen})]\text{Cl}_2$ (2) の合成

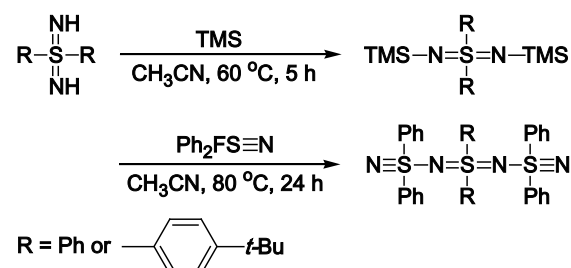
錯体 1 の合成は、ndsdsd $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (65 mg, 0.10 mmol) をメタノール (2.0 ml) に溶解させ、同溶媒 (5.0 ml) に溶解させた $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ を滴下し、室温で 3 h 反応させた。溶媒濃縮後、メタノールで洗浄し、再結晶 (メタノール/エーテル) による精製を行った。

錯体 2 の合成は、ndsdsd $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (65 mg, 0.1 mmol) をメタノール (2 ml) に溶解させ、合成した $[\text{PdCl}_2(\text{phen})]$ (phen = 1,10-フェナントロリン, 38 mg, 0.1 mmol) を加えた後、24 h 還流させた。溶媒濃縮後、メタノールで洗浄し、再結晶 (メタノール/エーテル) による精製を行った。

3. 結果と考察

3.1 ndsdsd 配位子の新規合成法と ndsdsd 配位子への置換基導入の試み

Scheme 1



ndsdsd の新規合成法は、スルホジイミドを TMS 化し、2 当量のフルオロスルホジイミドと反応させることで、70%の収率で得た。フェニル基の *p*-位への *t*-Bu 基導入は、現在検討中であるが、反応条件を検討することにより合成できると考えている。

錯体 1 の合成は、ndsdsd と 0.5 当量の $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ をメタノール中、室温で反応させ、定量的に黄色の固体を得た。また、錯体 2 の合成は、ndsdsd と $[\text{PdCl}_2(\text{phen})]$ をメタノール還流条件下、1 : 1 で反応させることにより黄色の固体を収率 95%で得た。

Luminescence of Pd(II) Complex with Disulfanenitrile Ligand and Introduction of Substituent into the Ligand

Michiyasu SAKAGAMI, Takayoshi FUJII

3.2 [Pd(ndsdsd)₂]₂Cl₂ (1), [Pd(ndsdsd)(phen)]Cl₂ (2) の分子構造

錯体 **1** および錯体 **2** の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした (Figure 1, 2)。

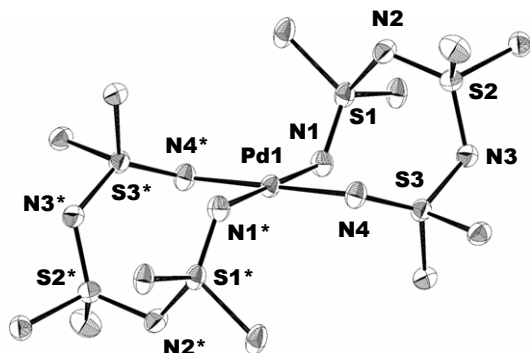


Figure 1. Crystal structure of **1** (H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), two chlorides, and two methanol have been omitted for clarity).

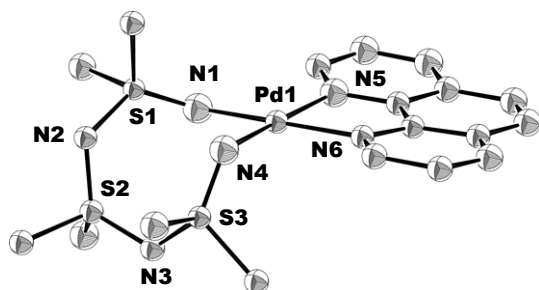


Figure 2. Crystal structure of **2** (H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), two chlorides, and two methanol have been omitted for clarity).

錯体 **1** は半分子解で構造解析され、Pd 周りの構造は、平面四角形をとっていた。一方、錯体 **2** では、フェナントロリン骨格は平面性を成しているが、Pd 周りは捻じれた構造であった。また、Pd-N 結合長をそれぞれ比較すると、錯体 **1** および錯体 **2** のフェナントロリン側の結合長は、2.035 Å (av.) であるのに対し、錯体 **2** の ndsdsd 配位子側の結合長は短く、2.005 Å (av.) であることから、ndsdsd 配位子が強く配位していることがわかった。また、ndsdsd 配位子の末端 S-N 結合長は、1.484 Å (av.) と自由配位子状態の S-N 結合長 1.457 Å とほぼ同様であり、S-N 三重結合が保たれていることが示唆された。

3.3 [Pd(ndsdsd)₂]₂Cl₂ (1) の発光挙動、および [Pd(ndsdsd)(phen)]Cl₂ (2) との比較

固体状態での錯体 **1** の発光スペクトルを測定したところ、室温条件下において、錯体 **1** は赤色の強い発光を示した。また、固体状態、液体状態の状態変化に関係なく、温度に依存し、温度が下がる程レッドシフトすることから、ダイマーもしくはエキシマーによる発光であると示唆された (Figure 3)。

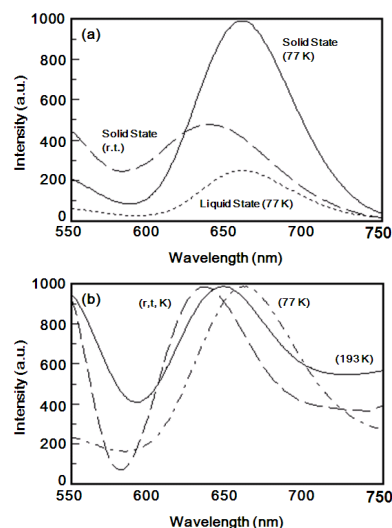


Figure 3. (a) Emission spectra of **1** solid state (room temperature), $\lambda_{\text{max}} = 640$ nm; liquid state (77 K, frozen EtOH(4)-MeOH(1) matrix, $M = 10^{-2}$), $\lambda_{\text{max}} = 670$ nm; solid state (77 K), $\lambda_{\text{max}} = 670$ nm; ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm). (b) Effect on temperature of **1**.

一方、錯体 **2** の固体状態での発光は見られなかったことから、ndsdsd 配位子が 2 つ配位することで配位子場が強くなり、錯体 **1** は発光していることが示唆された。

4. 結言

ndsdsd 配位子の新規合成法を確立し、反応条件を検討することで、配位子への置換基導入も可能であることが示唆された。また、[Pd(ndsdsd)₂]₂Cl₂ (**1**) および [Pd(ndsdsd)(phen)]Cl₂ (**2**) の合成に成功し、それらの分子構造を明らかにした。ndsdsd 配位子が 2 つ配位した錯体 **1** では発光が観測され、室温から低温になることでレッドシフトすることがわかり、ndsdsd 配位子の利用価値が高まった。

5. 参考文献

- 1) A. Tsuboyama, H. Iwasaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, and K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12971 (2004).
- 2) T. Tsubomura, Y. Ito, S. Inoue, Y. Tanaka, K. Matsumoto, and T. Tsukuda, *Inorg. Chem.*, **47**, 481 (2008).
- 3) (a) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **44**, 8653 (2005).
(b) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Nakahodo, T. Wakahara, and T. Akasaka, *Inorg. Chem. Acta.*, **361**, 2540 (2008).