

日大生産工(院) ○小倉 慎平

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

金属錯体は、生命科学や材料科学の分野で幅広く利用されている。中でも、発光性金属錯体の合成は、有機電界発光(EL)材料の実用化に向けて非常に興味を持たれており、中心金属には白金(II)、イリジウム(III)、ルテニウム(II)、銅(I)などが用いられている。中でも白金(II)錯体は一種類の錯体のみで白色光の EL 素子が作成可能であること¹⁾や錯体集積による白金間相互作用が強い発光性をもたらすことが報告されている²⁾。さらに、窒素原子を配位部位としたジイミン白金(II)錯体は、高効率で発光性を示すことが報告されている³⁾。当研究室では、末端にイミノ基および SN 三重結合を有するジフェニル(ジフェニルスルホジイミノ)-λ⁶-スルファンニトリル(sds)の合成に成功している。この化合物は、金属塩化物と錯形成し、対応する多核金属錯体が得られている。そこで本研究ではこの錯形成能を利用し、白金(II)を中心金属とした配位子複合型白金(II)錯体の合成を行い、その発光特性を調べた。

2 実験

2.1 [Pt(diimine){N(Ph₂SN)₂}]ClO₄(diimine = phen (1a), bphen(1b))の合成

既知の方法⁴⁾で合成した sds (0.1 mmol)と当量の [PtCl₂(diimine)] (diimine = 1,10-フェナントロリン(phen), 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(bphen))を炭酸ナトリウム存在下、エタノール中で反応させた後、過塩素酸ナトリウムにより処理することで白金(II)錯体 1a, b を得た。

2.2 白金(II)錯体 1a, b の紫外—可視吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定

錯体 1a, b の紫外—可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルを脱気したジクロロメタン溶媒中で測定した。また、発光スペクトルは固体状態、室温でも(励起波長 415 nm)測定した。

2.3 白金(II)錯体 1a, 1b の量子収率計算

量子収率は、量子収率既知の標準試薬として Ru(bpy)₃Cl₂(φ = 0.029)を用いた。錯体 1a, b および Ru(bpy)₃Cl₂の吸収スペクトルの値が同程度で0.1以下になる濃度に調整し、ジクロロメタン溶媒中、室温(励起波長 436 nm)で発光スペクトルを測定した。その測定結果をもとにEq. 1により計算を行った。

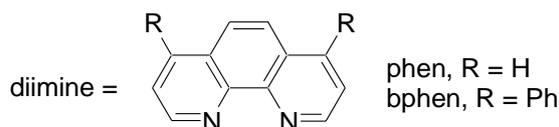
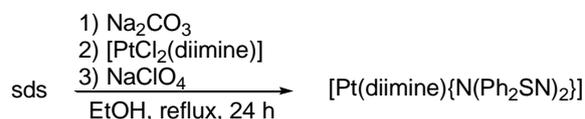
$$\phi_u = [(A_s F_u n^2) / (A_u F_u n_0^2)] \phi_s \quad (1)$$

Eq. 1 The **u** subscript refers to the unknown and **s** to the standard and other symbols have the following meanings: φ is quantum yield, A is absorbance at the excitation wavelength, F the integrated emission area across the band and n's are respectively index of refraction of the solvent containing the unknown (n) and the standard (n₀).

3 結果および考察

3.1 新規白金(II)錯体の合成

配位子 sds は既知の方法で合成した⁴⁾。新規白金(II)錯体 1a および 1b の合成は、sds と当量の [PtCl₂(diimine)] (diimine = phen, bphen)を炭酸ナトリウム存在下、エタノール中で反応させた後、過塩素酸ナトリウムにより処理することで得た(Scheme 1)。また、錯体 1a の X 線構造解析によりその構造を明らかにした(Fig. 1)。



Synthesis and Luminescence Properties of Mixed Ligand Complexes [Pt(diimine){N(Ph₂SN)₂}]

Shinpei OGURA, Takayoshi FUJII

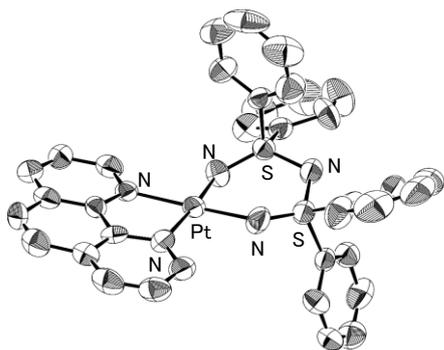


Fig. 1. ORTEP drawing of complex **1a** [50% probability thermal ellipsoids for all non hydrogen atoms; the water molecule, perchlorate ion have been omitted for clarity].

3.2 白金(II)錯体 **1a, b** の紫外—可視吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定

錯体 **1a, b** の紫外—可視吸収スペクトルを Fig. 2 に示した。415 nm 付近に Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) による吸収が観測された。錯体 **1a, b** はジクロロメタン溶媒中、室温で発光し、それぞれ 563 nm, 572 nm に発光極大をもつスペクトルが観測された (Fig. 3)。4,7-位にフェニル基を有する錯体 **1b** は未置換の錯体 **1a** に比べてレッドシフトしていた。また、発光強度は同じ濃度において、錯体 **1b** の方が強いこともわかった。さらに、錯体 **1a, b** は室温固体状態でも発光を示し、それぞれ 572 nm, 587 nm に発光極大をもつスペクトルが観測された (Fig. 4)。

3.3 白金(II)錯体 **1a, b** の量子収率計算

標準試薬 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ の発光強度の結果を参照し、錯体 **1a, b** の発光量子収率を求めたところ、それぞれ 0.107 と 0.158 であった。

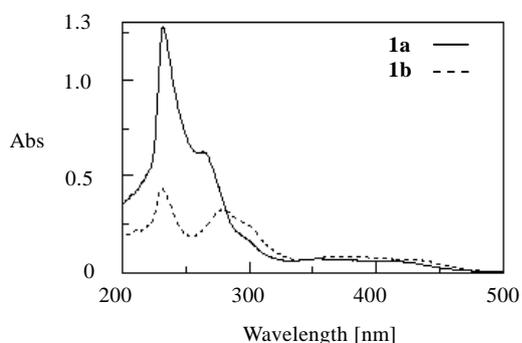


Fig. 2. UV-visible absorption spectra of complexes **1a** and **1b** in CH_2Cl_2 at room temperature.

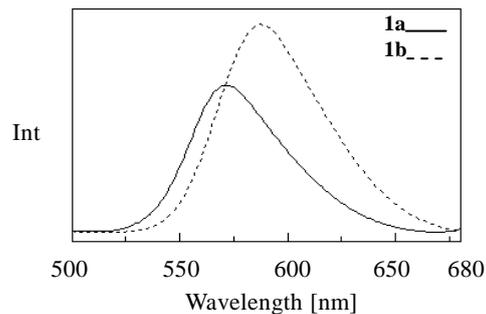


Fig. 3. Emission spectra of complex **1a** and **1b** in CH_2Cl_2 at room temperature ($\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$).

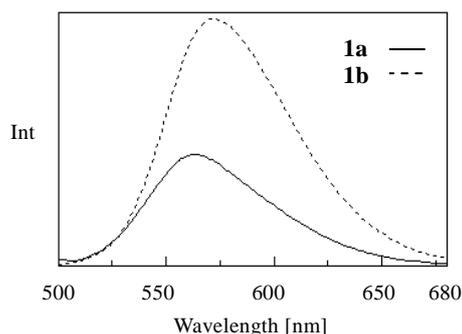


Fig. 4. Emission spectra of complex **1a** and **1b** in solid state at room temperature ($\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$).

4 今後の展開

白金(II)錯体 **1b** の単結晶化を行い、その X 線構造解析を行う。さらに、得られた X 線構造をもとに電子軌道計算を行い、その電子構造を明らかにする。また、錯体 **1a** および **1b** の発光寿命を測定し、発光の種類を検討する。

5 参考文献

- 1) B. W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **14**, 1032 (2002).
- 2) K. Saito, Y. Hamada, H. Tkahashi, T. Koshiyama, and M. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 500 (2005).
- 3) F. Cucinotta, M. Letizia, D. Petro, F. Puntoriero, A. Giannetto, and M. Cusumano, *Dalton Trans.*, 4762 (2008).
- 4) T. Fujii, T. Fujimori, S. Miyoshi, S. Murotani, M. Ohkubo, and T. Yoshimura, *Heteroat. Chem.*, **12**, 263 (2001).