

ジスルファンニトリル—ジイミン配位子を有する混合型 Pt(II) 錯体の合成と
その発光特性

日大生産工(院) ○本田寛哉
日大生産工 藤井孝宜

1 緒言

近年、発光性白金錯体の発光挙動に関する研究が活発に行われており、有機発光ダイオード(OLED)や酸素センサーなどに実用化されている。錯体の性質や励起状態のエネルギーは配位子に依存し、特に、ビピリジンやフェナントロリン、またその誘導体がキレートした Pt(II) —ジイミン錯体は溶液状態でも発光が観測される¹⁾。そのため、光エネルギー変換における発色団として Pt(II) —ジイミン錯体の研究が重要視されている。最近当研究室では、母体骨格が N および S 原子のみで構成され、両末端に SN 三重結合を有するビス[(ニトリロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニル)](ジフェニル)- λ^6 -スルファンジイミド($\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2$) (ndsdsd) の合成に成功しており²⁾、両末端窒素の配位能も明らかにしている³⁾。このため、ndsdsd を配位子とした Pt(II) 錯体の合成とその発光挙動は非常に興味をもたれる。本発表では ndsdsd とジイミンとの混合配位子による新規発光性 Pt(II) 錯体の合成と発光特性について報告する。

2 実験

2.1 [Pt(diimine)(ndsdsd)] 2ClO_4 (diimine = phen (1a), 2,9-dmphen (1b), 4,7-dpphen (1c), bpy (2)) の合成

既知の方法で合成した ndsdsd²⁾ と [PtCl₂(diimine)] (diimine = フェナントロリン (phen), 2,9-ジメチルフェナントロリン (2,9-dmphen), 4,7-ジフェニルフェナントロリン (4,7-dpphen), ビピリジン(bpy)) を CH₃OH 中で反応させた後、NaClO₄/CH₃OH 溶液を少量加えることにより黄色粉末が得られた。

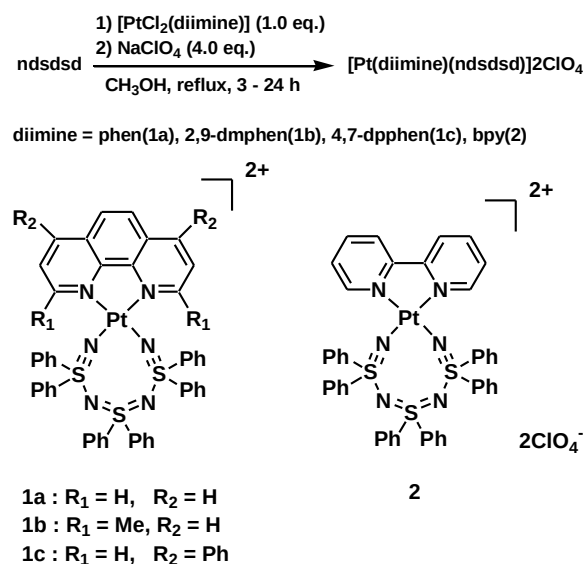
2.2 錯体 1a-c, 2 の UV-vis スペクトルおよび蛍光測定

脱気した CH₃OH/CH₂Cl₂ (1/1) 混合溶媒を用いて錯体 1a-c および 2 の UV-vis スペクトル測定および蛍光測定 (77 K ; ガラス状態)を行った。また、固体状態においては室温で蛍光測定を行った。

3 結果および考察

3.1 白金錯体 1a-c, 2 の合成

ndsdsd と [PtCl₂(diimine)] (diimine = phen, 2,9-dmphen, 4,7-dpphen, bpy) を Scheme 1 に従い反応させたところ、新規 Pt(II) 錯体 1a-c および 2 が得られた。化合物の同定は ¹H NMR で行った。



Scheme 1

3.2 錯体 1a, b の分子構造

錯体 1a, b の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした(Fig. 1 ; 錯体 1a)。錯体 1a, b の Pt-N 結合距離を比較すると、ndsdsd のト

Synthesis and luminescent property of heteroleptic platinum(II) complexes containing
disulfanenitrile – diimine ligand

Hiroya HONDA, Takayoshi FUJII

ランス効果により, Phen および 2,9-dmphen の方が約 0.031 Å長くなっていた。したがって, ndsdsd の両末端窒素原子の方が配位能が強いことが示唆された。錯体 **1a, b** の Pt(II) 周りの結合角の和が約 360°であり僅かに歪んだ平面構造をとっていた。一般的に d⁸ 金属イオンである 4 配位 Pt(II) 錯体は, 平面型構造をとることが知られているが, 錯体 **1a, b** の N1-Pt1-N4 と N5-Pt1-N6 三角形平面のねじれ角はそれぞれ 3.04°, 11.74° であった。錯体 **1a** は **1b** に比べひずみが小さい構造であったが, これはフェナントロリン環の 2,9-位が未置換であり, 配位する際の立体障害がなくなったためだと考えられる。

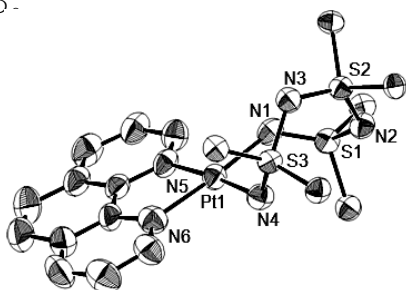


Fig. 1. ORTEP drawing of complex **1a** (H atoms, phenyl groups (except ipso carbon) and perchlorate ion are omitted for clarity).

3.3 錯体 **1a-c, 2** の発光挙動

錯体 **1a-c** および **2** の UV-vis スペクトル (溶媒; CH₃OH/CH₂Cl₂ (1/1)) を Fig. 2 に示した。229 nm に ndsdsd の π - π^* 遷移および 260-300 nm にジイミンの π - π^* 遷移に起因すると考えられる強い吸収が観測された。また, 350-420 nm にかけて, Pt(II) からジイミンへの MLCT 遷移と考えられる吸収が見られた。

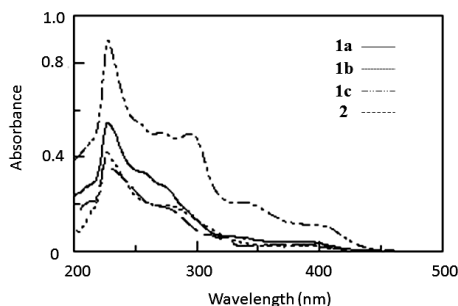


Fig. 2. UV-visible absorption spectra of complex **1a-c, 2** (1.0×10^{-5} M in 1:1 (v/v) CH₃OH/CH₂Cl₂ at room temperature).

錯体 **1a-c** および **2** はガラス溶媒中 (CH₃OH/CH₂Cl₂ (1/1), 77 K) で強く発光した(Fig. 3)。錯

体 **1c** は他の錯体と比べてレッドシフトしていた。これは 4,7-位にフェニル基を持つことにより共役系が伸長し, 共鳴による安定化エネルギーが大きくなり, より低エネルギーな光を放出したためだと示唆される。

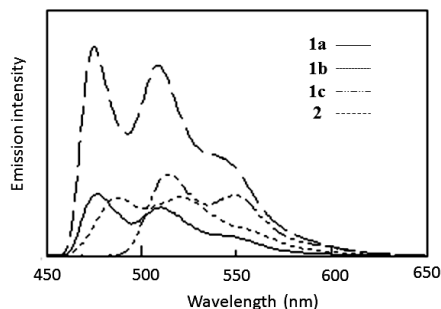


Fig. 3. Emission spectra of **1a-c, 2** in 1:1 (v/v) CH₃OH/CH₂Cl₂ at 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm).

錯体 **1a, 1c** および **2** は固体状態, 室温の条件下で発光した。ジイミン配位子の 2,9 位に置換基がないことにより d-d 遷移のエネルギーと最低エネルギーの発光励起状態との差が大きくなり発光したと考えられる。

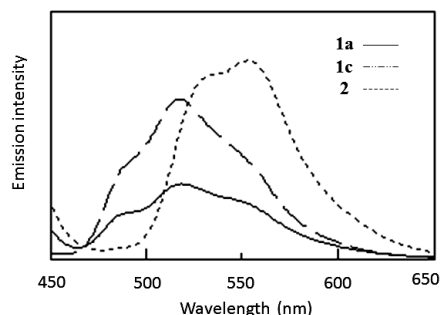


Fig. 4. Emission spectra of **1a, 1c, and 2** in the solid state at r.t. ($\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm).

4 今後の展開

最低エネルギーの発光励起状態(LUMO)を ndsdsd 側にするために ndsdsd が 2 つ配位した Pt(II) 錯体を合成し, 発光特性を比較する。

5 参考文献

- 1) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **41**, 3056 (2002).
- 2) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **44**, 8653 (2005).
- 3) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Nakahodo, T. Wakahara, and T. Akasaka, *Inorg. Chim. Acta.*, **8**, 2546 (2008).