

5-14

スルファンニトリルおよびジイミン配位子を用いた新規ヘテロレプティック白金
(II) 錯体の発光における溶媒効果

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)- λ^6 -スルファンニトリル (ndsah) の合成に成功している。この化合物は、白金塩化物 [Pt(diimine)Cl₂] (diimine = phen (1a), bphen (1b)) と容易に錯形成し、対応する白金(II)錯体が得られている。これらの錯体は室温ジクロロメタン溶媒中で発光が確認され、その量子収率はそれぞれ、13、16%と白金錯体においては、高い発光効率を観測している。しかし、その溶解性は非常に乏しく、溶媒変化による発光挙動について調査できなかった。そこで、本研究では ndsah 配位子に *tert*-ブチル基を導入した新規ヘテロレプティック白金(II)錯体の合成を行い、その発光特性について調べた。

2 実験

2.1 新規ヘテロレプティック白金(II)錯体の合成

新規ヘテロレプティック白金(II)錯体 [Pt(diimine)(*tert*-ndsah)]ClO₄ (diimine = phen (2a), bphen (2b)) は、*tert*-ndsah (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得られた。

2.2 新規ヘテロレプティック白金(II)錯体 2a, 2b の紫外－可視吸収、発光および励起スペクトル測定および量子収率計算

錯体 2a, 2b の紫外－可視吸収、発光および励起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。量子収率は、量子収率既知の標準試薬として Ru(bpy)₃Cl₂ ($\phi = 0.029$) を用いた。錯体 2a, 2b 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 ($\lambda_{\text{ex}} = 436 \text{ nm}$) 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。

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

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 (*n*₀).

Solvent Effects on Luminescence of Novel Heteroleptic Platinum(II) Complexes with Sulfanenitrile and Diimine Ligands

Shinpei OGURA, Takayoshi FUJII

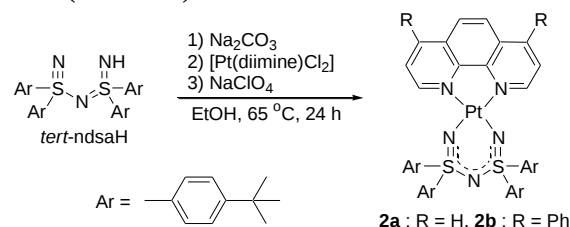
2.3 白金(II)錯体の溶媒変化による発光挙動

錯体 **2a**, **2b** のトルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトニトリル、DMF 溶媒中での発光特性について検討した。

3 結果および考察

3.1 新規ヘテロレプティック白金(II)錯体の合成

新規ヘテロレプティック白金(II)錯体 **2a** および **2b** の合成は、*tert*-ndsah 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)。



Scheme 1

3.2 新規ヘテロレプティック白金(II)錯体 **2a**, **2b** の紫外-可視吸収、発光および励起スペクトル測定および量子収率計算

錯体 **2a**, **2b** の紫外-可視吸収スペクトルを測定した結果、415 nm 付近に Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) による吸収が観測された (Fig. 1)。錯体 **2a**, **2b** はジクロロメタン溶媒中、室温で発光し、それぞれ 571 nm, 584 nm に発光極大をもつスペクトルが観測された (Fig. 2)。さらに、錯体 **2a**, **2b** の量子収率を計算した結果、それぞれ 14, 19%と *tert*-ブチル基導入前よりもわずかに発光効率の上昇が見られた。

3.3 白金(II)錯体の溶媒変化による発光挙動

錯体 **2a**, **2b** の、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトニトリル、DMF 溶媒中での吸収および発光特性について調査を行った。紫外-可視光吸収スペクトルでは、溶媒極性の上昇に伴って MLCT 遷移に起因する吸収波長のブルーシフト (ネガティブソ

ルバトクロミック挙動) が観測された (Fig. 1)。さらに、発光スペクトルではジクロロメタン溶媒中で最も強く発光することが分かった (Fig. 2)。

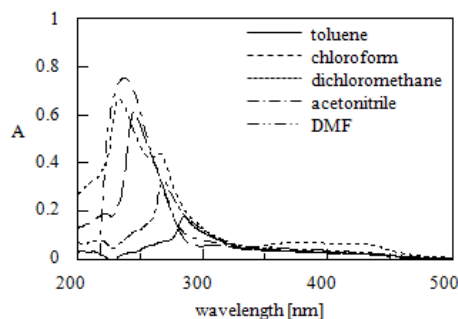


Fig. 1. UV-vis absorption spectra of **2a** (1×10^{-5} M) in toluene, chloroform, dichloromethane, acetonitrile, and DMF.

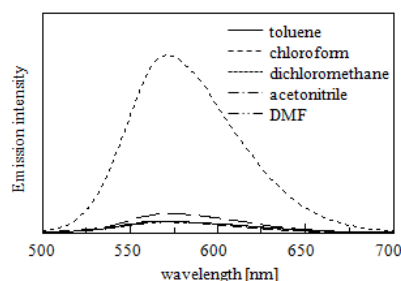


Fig. 2. Emission spectra of **2a** (1×10^{-5} M) in toluene, chloroform, dichloromethane, acetonitrile, and DMF at 298 K following 365 nm excitation.

4 今後の展開

白金(II)錯体 **2a** および **2b** の単結晶化を行い、その X 線構造解析を行う。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。

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).