

ジスルファンニトリル配位子を用いた新規白金(II)錯体の合成と発光特性

日大生産工(院) ○本田寛哉
日大生産工 藤井孝宜

1 緒言

最近我々は基本骨格が 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) の合成に成功している¹⁾。また、ndsdsd と MCl_2 ($\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$) とを反応させたところ、それぞれ対応する金属錯体を得られ、両末端窒素の配位能も明らかにしている²⁾。このような特異な電子状態をもつ ndsdsd 配位子を用いてホモレプティック白金(II)錯体 **1** およびヘテロレプティック白金(II)錯体 **2a-c, 3** の合成を試みた。錯体 **1** は、配位子交換が起こりやすく出発物質に適している $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ ($\text{hfac} = \text{ヘキサフルオロアセチルアセトネート}$) を用いることにより、容易に合成できることを見出した。また、発光特性についても調べたのであわせて報告する。

2 実験

2.1 $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2]2\text{hfac}$ (**1**) の合成

既知の方法で合成した ndsdsd と $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ を MeOH 中で還流条件下、6 時間反応させた。反応溶媒を濃縮し、 CHCl_3 で洗浄し黄白色固体を得た (収率 78%)。

2.2 $[\text{Pt}(\text{diimine})(\text{ndsdsd})]2\text{ClO}_4$ (diimine = phen (**2a**), 2,9-dmphen (**2b**), 4,7-dpphen (**2c**)) および $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ (**3**) の合成

ndsdsd と $[\text{PtCl}_2(\text{diimine})]$ (diimine = フェナントロリン(phen), 2,9-ジメチルフエナントロリン(2,9-dmphen), 4,7-ジフェニルフエナントロリン(4,7-dpphen)) および $[\text{PtCl}(\text{ppy})(\text{Hppy})]$ (ppy = フェニルピリジン) を MeOH または DMSO 中で反応させた後、反応液を $\text{NaClO}_4/\text{MeOH}$ 溶液に滴下することにより黄色固体を得た (収率 80-84%)。

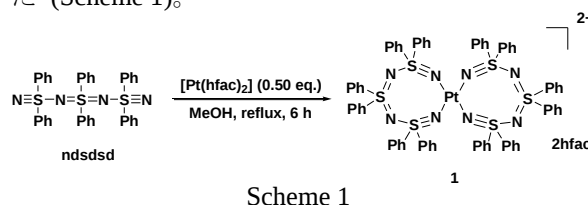
2.3 錯体 **1, 2a-c, 3** の UV-vis スペクトルおよび蛍光測定

脱気した MeOH/ CH_2Cl_2 (1/1) 混合溶媒を用いて錯体 **1, 2a-c, 3** の UV-vis スペクトル測定および蛍光測定を室温溶液状態とガラス状態 (77 K) で行った。

3 結果および考察

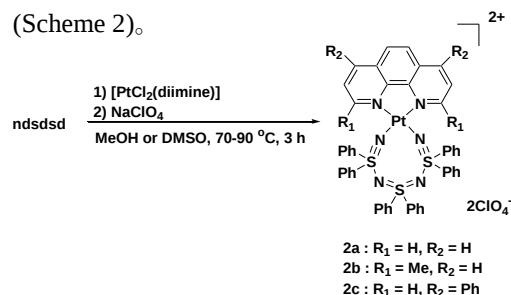
3.1 錯体 **1** の合成

ホモレプティック白金(II)錯体 $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2]^{2+}$ (**1**) の合成を目的に、ndsdsd と $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-シクロオクタジエン}$) とを反応させた結果、目的の錯体 **1** は得られず、Cl と ndsdsd のみを変換した $[\text{Pt}(\text{cod})(\text{ndsdsd})]2\text{ClO}_4$ が得られた。次に、ndsdsd と $[\text{PtCl}_2(\text{dmsso})_2]$ との反応を試みたところ、同様にホモレプティック錯体 **1** は得られず、 $[\text{PtCl}(\text{dmsso})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ が得られた。しかし、大須賀らの方法³⁾を用い ndsdsd と $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ を反応させたところ、ndsdsd が二つ配位した錯体 **1** を得た (Scheme 1)。



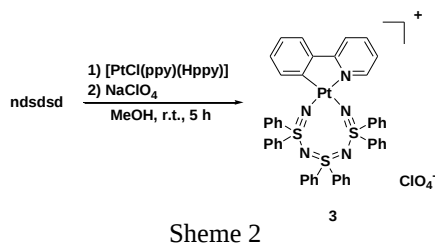
3.2 錯体 **2a-c, 3** の合成

錯体 **2a-c** および **3** は、ndsdsd と $[\text{PtCl}_2(\text{diimine})]$ (diimine = phen, 2,9-dmphen, 4,7-dpphen) または $[\text{PtCl}(\text{ppy})(\text{Hppy})]$ を反応させることにより得られた (Scheme 2)。



Synthesis and Luminescence Properties of Novel Pt(II) Complexes with Disulfanenitrile Ligand

Hiroya HONDA and Takayoshi FUJII



3.2 錯体 **1**, **2a** および **2b** の分子構造

錯体 **1**, **2a** および **2b** 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 **1**)。各錯体の SN 三重結合の結合長は 1.461(8)-1.493(6) Å であり、自由配位子状態の対応する結合長 (1.457 Å) と同程度であることが分かった。したがって、SN 三重結合が保持されていると考えられる。錯体 **2a**, **b** の Pt-N 結合距離を比較すると、ndsdsd のトランス効果により、phen および 2,9-dmphen の方が約 0.031 Å 長くなっており、ndsdsd の両末端窒素原子の方が配位能が強いと示唆される。また、錯体 **1** の Pt(II) 周りの結合角の和は 360° であり平面四角形構造である。一方、錯体 **2a**, **b** は僅かに歪んだ平面構造をとっており、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 **2a** は **2b** 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。

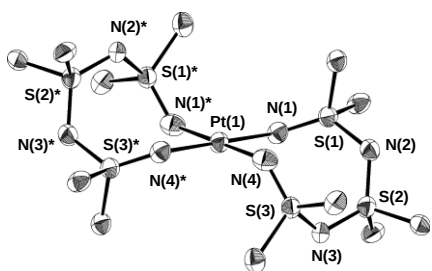


Fig. 1. ORTEP drawing of complex **1** (H atoms, phenyl groups (except ipso carbon) and hexafluoroacetylacetonate ion are omitted for clarity).

3.3 錯体 **1**, **2a-c** および **3** の発光特性

錯体 **1**, **2a-c** および **3** の UV-vis スペクトルを測定した結果、227 nm に ndsdsd 配位子の π - π^* 遷移の吸収がそれぞれ見られた。また、400 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 (Fig. 2)。

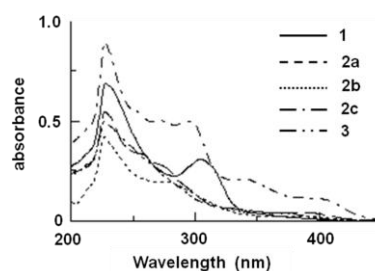


Fig. 2. UV-vis spectra of **1**, **2a-c** and **3** (MeOH/CH₂Cl₂ (1/1), 10⁻⁵ M).

全ての錯体はガラス状態 (MeOH/CH₂Cl₂ (1/1), 77 K) で強く発光し、興味深いことに錯体 **1** は濃度が高いほど強い発光を示した (Fig. 3)。また、錯体 **3** は室温溶液状態 (MeOH/CH₂Cl₂ (1/1)) においても発光が見られた。これは、ppy の配位炭素の強い σ 供与性により白金(II)イオンの配位子場分裂が大きくなり、無輻射失活が抑制されたためだと考えられる。

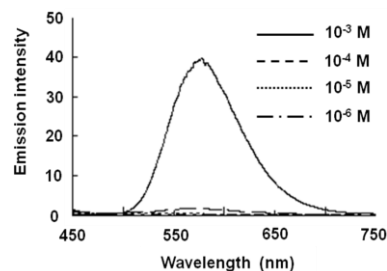


Fig. 3. Emission spectra of **1** in MeOH/CH₂Cl₂ (1/1) at different concentration at 77 K.

4 今後の展開

ndsdsd と同様に特異な電子状態をもつジフェニル(ジフェニルスルホジイミド)- λ^6 -スルファンニトリル (N(Ph₂S $\equiv$ N)(Ph₂S=NH)) (ndsah) を有する白金(II)錯体, [Pt(ndsa)₂] および [Pt(ndsa)(ppy)] を合成し、発光特性を比較する。

5 参考文献

- 1) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **44**, 8653 (2005).
- 2) T. Fujii, M. kanno, M. Hirata, T. Nakahodo, T. Wakahara, and T. Akasaka, *Inorg. Chim. Acta.*, **8**, 2546 (2008).
- 3) 藤田晃弘, 大須賀秀次, 坂本英文, 第 59 回錯体化学討論会講演要旨集, 2Ab-06 (2009), 長崎大学.