

スルファンニトリル配位子を有する発光性イリジウム(III)錯体の合成

日大生産工(院) ○鈴木 康仁

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

金属イオンの周囲に分子やイオンなどの配位子が結合した遷移金属錯体は、潜在的に光特性・触媒活性・薬理活性などの多彩な機能を発現し得るため、幅広い分野で盛んに研究がなされている。とりわけ、錯体の光特性に関する研究は、最新の光化学技術の材料となり得るので、注目を集めている。

特に、中心金属をイリジウム(III)、有機配位子を 2-フェニルピリジン(ppy)誘導体とした $N^{\wedge}C$ キレート型イリジウム(III)錯体は、室温で磷光を発することが可能であるため盛んに研究が行われており、現在までに青色から近赤外発光体に至るほぼ全ての錯体が合成されている¹⁾ (Figure 1)。

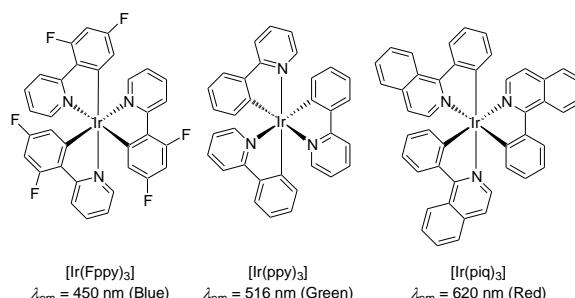


Figure 1. Molecular structures of luminescent Ir(III) complexes including 2-phenylpyridine derivatives.

一方、我々の研究室では、分子内に硫黄-窒素三重結合(S≡N 結合)を有するビス[ニトリロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニル](ジフェニル)- λ^6 -スルホジイミド； $\text{Ph}_2\text{S}(\equiv\text{N}-\text{Ph}_2)\text{S}\equiv\text{N})_2$ (ndsdsd)およびビス[ニトリロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニル]アミド； $\text{N}(\text{Ph}_2\text{S}\equiv\text{N})(\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH})$

(ndsa)を配位子とする発光性のパラジウム(II)錯体や白金(II)錯体の合成に成功しており^{2a,b)}、これらの分子構造ならびに発光特性についても明らかにしている。これらの知見を基に、発光性配位子として 2-フェニルピリジン(ppy), 2,2'-ビピリジン(bipy), 補助配位子として ndsdsd, ndsa を有する発光性イリジウム(III)錯体 **1-4** (Figure 2)の合成を計画した。ndsdsd や ndsa の大きく分極した末端 S≡N 結合に起因する σ ドナー性が、発光特性にもたらす影響については興味が持たれる。本発表では、錯体 **1-4** の前駆体である $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ の合成について報告する。また、錯体 **1-4** の合成も試みたので併せて報告する。

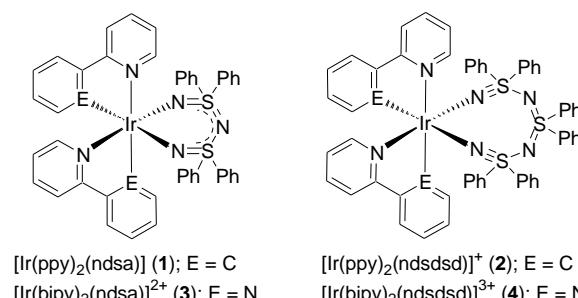


Figure 2. Molecular structures of Ir(III) complexes **1-4**.

2 結果・考察

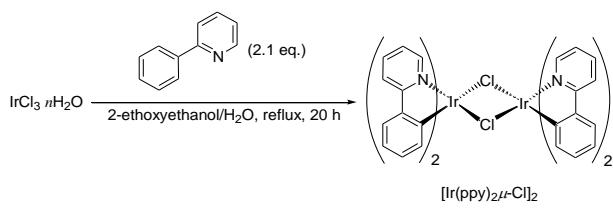
2.1 前駆体錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ の合成

文献³⁾を参考に、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と 2.1 当量の 2-フェニルピリジンとを 2-エトキシエタノール/純水(3 : 1)混合溶媒中、120 °C で 18 時間反応させ、二核錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$ の合成を行ったと

Synthesis of Luminescent Iridium(III) Complexes Including Sulfanenitrile Ligands

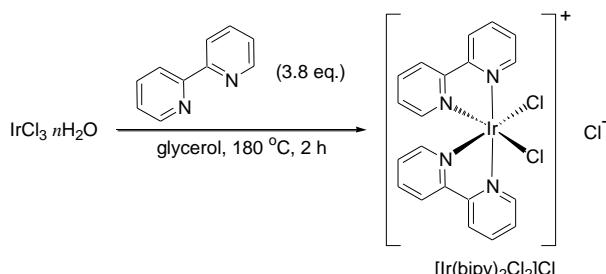
Yasuhito SUZUKI and Takayoshi FUJII

ころ(Scheme 1), 中程度の収率で目的物が得られた(45%)。



Scheme 1

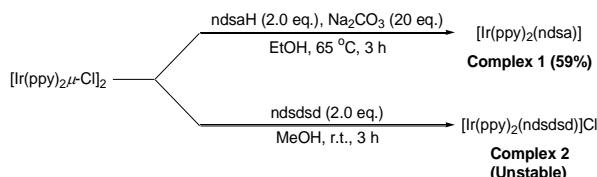
また, $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と 3.8 当量の 2,2'-ビピリジンとをグリセロール中, 120 °C で 18 時間反応させたところ⁴⁾, 前駆体錯体 $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ が収率 48% で得られた(Scheme 2)。



Scheme 2

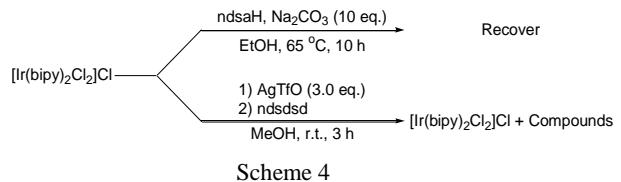
2.2 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$, 又は $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ と ndsa, および ndsdsd との反応

合成した $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$ と ndsa, 又は ndsdsd と反応させ, 錯体 **1**, **2** の合成を試みた。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$ と 2 当量の ndsaH とを過剰量の塩基(Na_2CO_3)存在下, エタノール中, 65 °C で 3 時間反応させたところ, 錯体 **1** を収率 59% で得た(Scheme 3)。一方, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$ と 2 当量の ndsdsd との反応では, メタノール中, 室温において錯化が進行したことを¹H NMR 測定により確認したが(Scheme 3), 得られた錯体 **2** は溶液状態において不安定であり, 単離に至っていない。



Scheme 3

次に, 合成した $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ と ndsa, 又は ndsdsd とを反応させ, 錯体 **3**, **4** の合成を試みた。 $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ と当量の ndsaH とを過剰量の Na_2CO_3 存在下, エタノール中, 65 °C で 10 時間反応させ, ¹H NMR 測定を行ったところ, 前駆体および ndsaH のピークが観測されたため, 反応は進行せずに原料回収であった(Scheme 3)。また, 錯体 **4** の合成では, 錯化を促進するために, 脱ハロゲン剤としてトリフルオロメタンスルホン酸銀(AgTfO)を添加した後, ndsdsd を添加したが, 目的物は得られなかった。



Scheme 4

今後は, 錯体 **1** の精製を行い, UV-Vis 吸収スペクトル測定ならびに励起-発光スペクトル測定を行う予定である。また, 文献⁵⁾を参考に, $[\text{Ir}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ の塩素アニオンを, 求核性が低く脱離の容易なトリフレートアニオンへ交換することで, 錯体 **3**, **4** の合成を試みる予定である。

3 参考文献

- 秋山誠治, ‘真輝’有機発光材料の開発動向, 有機合成化学協会誌, **70**, 39 (2012).
- (a) T. Fujii, M. Sakagami, and Y. Suzuki, *Chem. Lett.*, **40**, 813 (2011); (b) 小倉慎平, 日本大学大学院 生産工学研究科 修士論文 (2011).
- L. H. Fischer, M. I. J. Stich, O. S. Wolfbeis, N. Tian, E. Holder, M. Schäferling, *Chem. Eur. J.*, **15**, 10857 (2009).
- R. J. Wattws, J. S. Harrington, and J. Van. Houten, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2179 (1977).
- C. M. Bolinger, N. Story, B. P. Sullivan, and T. Meyer, *Inorg. Chem.*, **27**, 4582 (1988).