

ビス[ニトリロ(ジアリール)- λ^6 -スルファニル]アミドを有する新規発光性白金(II)錯体の合成と発光特性

日大生産工(院) ○渡辺拓巳 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

ポリピリジンを有する遷移金属錯体の発光特性に関する研究は、多分野にわたり広く行われている。特に、平面正方形錯体である芳香族ジイミン白金(II)錯体は、有機電子材料や発光センサーなどへの応用が期待されているため、興味もたれている。

当研究室では、分子内に硫黄—窒素三重結合を有し、アニオン性配位子であるビス[ニトリロ(ジアリール)- λ^6 -スルファニル]アミド (Ar = 4^tBuPh) (nbsa)とジイミン配位子から成るヘテロレプティック白金(II)錯体の合成に成功しており、これらの錯体の発光特性についても明らかにしている¹⁾。

本研究では、nbsa配位子を有する発光性白金(II)錯体の発光挙動の調査を目的にジイミン配位子として広く伸長した π 共役系を持つベンゾジピリド [3,2-*a*:2',3'-*c*]フェナジン (bdppz) ジピリド [b:3,2-*h*:2',3'-*j*]フェナジン (dppz)¹⁾とnbsaを有する新規発光性白金(II)錯体 [Pt(bdppz)(nbsa)]Cl (**1**), [Pt(dppz)(nbsa)]Cl (**2**)の合成を行い、発光特性を調査したので報告する。

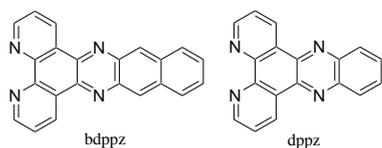


figure 1. Structure of diimine ligands.

2. 実験

2.1 錯体 **1** および錯体 **2** の合成

アルゴン雰囲気下、過剰の炭酸ナトリウム存在下、[Pt(bdppz)Cl₂]³⁾または、[Pt(dppz)Cl₂]⁴⁾と当量の nbsaH とをジメチルスルホキシド (DMSO) 中、70 °Cで24時間攪拌した。反応終了後に純水 100 mL を加え、沈殿物をろ過し、得られた固体をジクロロメタン/ヘキサンで再結晶することで、目的化合物を得た。

2.2 錯体 **1**, **2** の発光特性

錯体 **1**, **2** の UV-vis スペクトルおよび発光スペクトルの測定を行った。室温では、ジクロロメタン (DCM), メタノール (MeOH), トルエン, アセトニトリル (MeCN), *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) の溶媒を用いて測定し、77 K 中の発光スペクトル測定では、ガラス溶媒である DCM / MeOH (1:1) 混合溶媒を用いた。

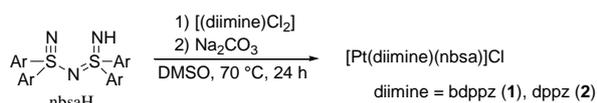
3. 結果と考察

3.1 錯体 **1** および錯体 **2** の合成

アルゴン雰囲気下、[Pt(bdppz)Cl₂]または、[Pt(dppz)Cl₂]と nbsaH を塩基存在下で反応させることで、赤色固体を得た (Scheme 1)。¹H NMR 測定により目的化合物を同定した。

Syntheses of Novel Luminescence Platinum(II) Complexes with Bis[nitrile(diaryl)- λ^6 -sulfanyl]amide and Their Luminescence Properties

Takumi WATANABE, Takayoshi FUJII



Scheme 1

3.2 錯体 1, 2 の発光特性

錯体 1, 2 の吸収スペクトル測定の結果, 440 nm 付近に Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) に起因する吸収が観測された。錯体 1, 2 は室温, ジクロロメタン中で発光を示し, それぞれ 585 nm, 614 nm に発光極大をもつスペクトルが観察された。また, 低温ガラス溶媒中では, それぞれ 528 nm, 548 nm に発光極大をもつ発光が観測された。低温では分子運動が抑制されるため, 室温より高エネルギー側に発光を示したと考えられる (Figure 2)。

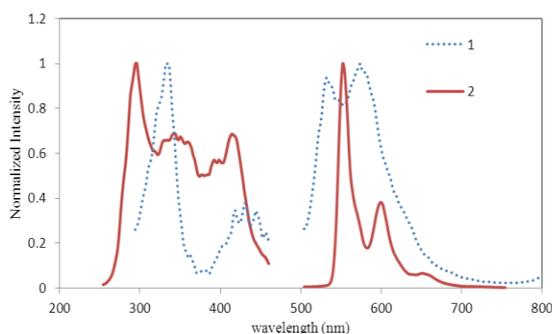


Figure 2. Emission and excitation spectra of 1 and 2 (1×10^{-5} M) in DCM / MeOH (1:1) at 77 K.

錯体 1 の吸収スペクトルは, 溶媒の極性が上昇に伴って吸収波長がレッドシフトした(ポジティブソルバトクロミック挙動)。発光スペクトルでも, 同様にレッドシフトを示した(Figure 3)。一方, 錯体 2 の吸収スペクトルと発光スペクトルは, 溶媒の極性が高くなるにつれて最大波長がブルーシフトするネガティブソルバトクロミック挙動を示した(Figure 4)。2つの錯体は異なる溶媒効果を示した。

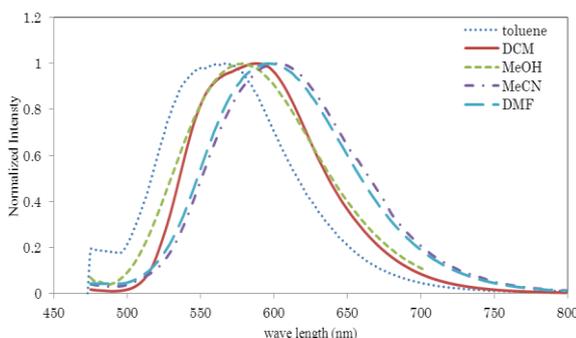


Figure 3. Emission spectra of 1 (1×10^{-5} M) in toluene, DCM, MeOH, MeCN, and DMF at 298 K.

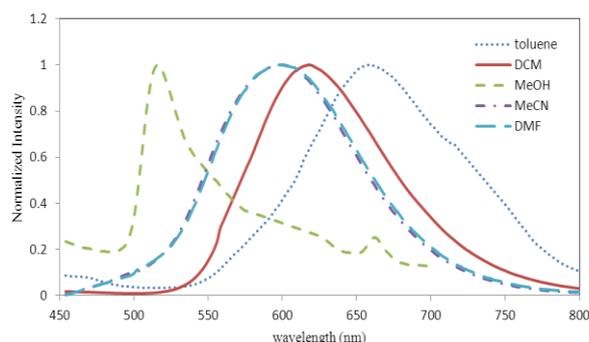


Figure 4. Emission spectra of 2 (1×10^{-5} M) in toluene, DCM, MeOH, MeCN, and DMF at 298 K.

4. 参考文献

- 1) 小倉 慎平, 日本大学修士論文(2011).
- 2) F. Cucinotta, M. Letizia, D. Petro, F. Puntoriero, A. Giannetto, and M. Cusumano, *Dalton Trans.*, 4762 (2008).
- 3) E. Rotondo, A. Rotondo, F. Nicolo, M. L. D. Pietro, M. A. Messina, and M. Cusumano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4710 (2004).
- 4) A. Klein, T. Scheiring, and W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1177 (1999).