

フッ化物イオンセンシングを指向したジスルファンニトリルを有する

白金(II)錯体の発光特性

日大生産工(院) ○梅澤 昌弘
日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

有機ホウ素化合物は、有機エレクトロニクス材料、化学センサーの分野において応用が期待されている。ホウ素化合物の利点として、ホウ素の空の p 軌道を介した π 共役の拡張が可能であり、多くの場合強い発光を示すという点が挙げられる。これらの三配位ホウ素化合物に外部からアニオンを加えると、ホウ素は、その高いルイス酸性によりアニオンと容易に反応し、四配位ボラートへと変化する。この際、ホウ素の空の p 軌道を介した共役が遮断されてしまうので、吸収や発光といった光物性は大きく変化し、アニオンセンシングが可能となる¹⁾。通常、ルイス酸性を有する有機ホウ素化合物は空気や水に不安定であるため、ジメシチルボリル基(BMes₂; Mes = 2,4,6-トリメチルフェニル)などの嵩高い置換基を導入することで安定化を図っている²⁾。さらに、この嵩高い置換基の限られた空隙を利用して、イオン半径の小さなアニオンのセンシングが行われている。イオン半径の大きなアニオンに対しては、嵩高い置換基による立体障害によって捕捉されない。近年、有機ホウ素化合物と遷移金属とを組み合わせることで、より可視化したセンサーの創製やアニオン感度の向上を目的とした研究がなされている。Zhao らは、BMes₂を有するフェニルキノリン(Bpq) (Figure 1)を導入したイリジウム(III)錯体を合成し、フッ化物イオンの添加により赤色発光から消光する ON-OFF 型のセンサーとして機能することを見出している³⁾

一方、当研究室では、分子の両末端に硫黄一窒素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 -スルホジイミド(ndsdsd)の合成・単離に成功している⁴⁾。さらに、末端窒素原子の配位能を利用して、C^N, N^N 混合配位型の発光性白金(II)錯体[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆の合成にも成功している⁵⁾。

これらの背景をもとに、本発表では、C^N 配位子 2-[4-(ジメシチルボリル)フェニル]キノリン(Bpq)と ndsdsd を有する白金(II)錯体[Pt(Bpq)(ndsdsd)]PF₆ (**1**) (Figure 1)を合成した。また、アニオンを加えた際の発光特性の比較としてジメシチルボリル基をもたないフェニルキノリン(pq)を配位子とした錯体 **2** (Figure 1)を合成し、それぞれのアニオンを加えた際の吸収および発光を測定した。

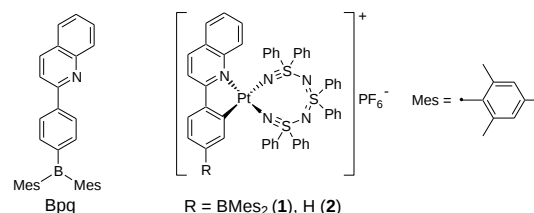


Figure 1. Molecular structure of Bpq and complex **1** and **2**.

2 実験

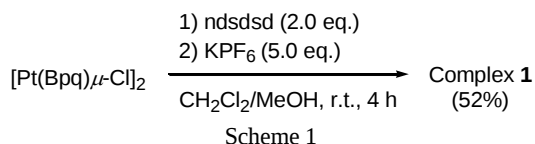
2.1 [Pt(Bpq)(ndsdsd)]PF₆ (**1**)の合成

二核錯体 [Pt(Bpq) μ -Cl]₂ 6.8 mg (5.0×10^{-3} mmol)と ndsdsd 6.2 mg (0.010 mmol)とをジクロロメタン中、室温で4時間反応させ、メタノールに溶解させた KPF₆を加え4時間反応させた。反応終了後、溶液を濃縮し、減圧乾

Luminescence Properties of Pt(II) Complexes with Disulfaneditrile Targeting Fluoride Anion

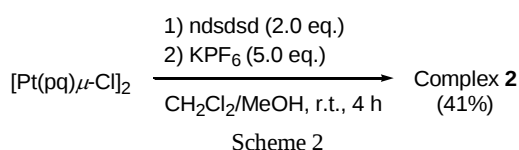
Masahiro UMEZAWA and Takayoshi FUJII

燥させた。得られた粗生成物をベンゼンで洗浄し、クロロホルム/メタノール二液再結晶することで錯体 **1** を得た(収量 7.4 mg, 収率 52%) (Scheme 1)。



2. 2 [Pt(pq)(ndsdsd)]PF₆ (**2**)の合成

二核錯体[Pt(pq) μ -Cl]₂を用いて、錯体 **1** の合成と同様の反応条件で錯体 **2** を 41%の収率で得た(Scheme 2)。



3 結果・考察

得られた錯体 **1** にフッ化物イオン(テトラブチルアンモニウムイオン: TBAF)を添加した際の紫外-可視吸収スペクトルを室温、ジクロロメタン中で測定したところ、340 nm 付近に Bpq 配位子の π - π^* 遷移、450 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の減少が観察された(Figure 2)。

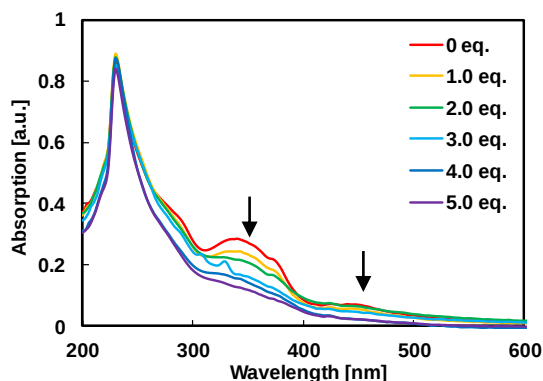


Figure 2. UV-Vis absorption of complex **1** in DCM solution (1.0×10^{-5} M) at 298 K.

錯体 **1** および **2** にそれぞれアニオン(F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻)を 5 当量添加した際の前後の発光強度変化をそれぞれ Figure 3, 4 にまとめた。錯体 **1** にフッ化物イオンを添加すると発光強度が大幅に減少し、目視での消光を確認した。

他のアニオンに対しては、発光強度の減少はあまり見られなかった。一方、錯体 **2** は、添加した全アニオンに対して大幅な減少は見られず、錯体 **1** がフッ化物イオンの ON-OFF 型センサーとして機能することが示された。

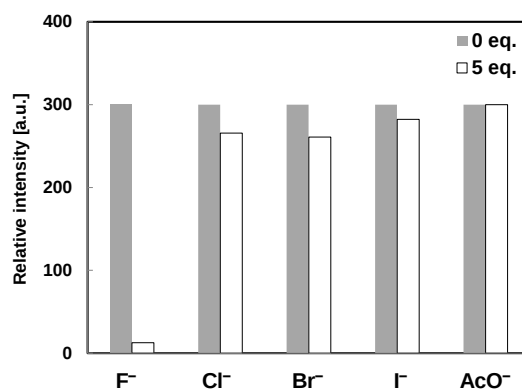


Figure 3. Comparison of the percent decrease of luminescence of **1** in the presence of 5 equiv of other anions in CH₂Cl₂.

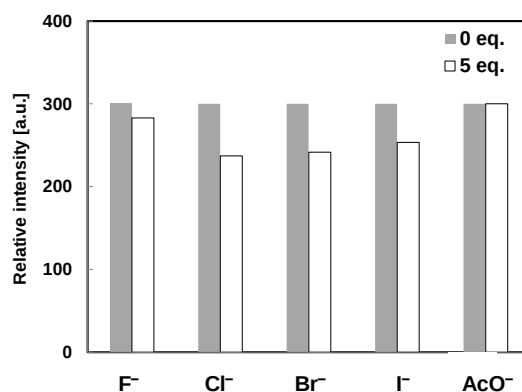


Figure 4. Comparison of the percent decrease of luminescence of **2** in the presence of 5 equiv of other anions in CH₂Cl₂.

4 参考文献

- 1) 作田絵里, 有機ホウ素化合物を用いたフッ化物イオンの検出, ぶんせき, **4**, 195 (2010).
- 2) S. Yamaguchi, S. Akiyama, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11372 (2001).
- 3) Q. Zhao, F. Li, S. Liu, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, and C. Huang, *Inorg. Chem.*, **47**, 9256 (2008).
- 4) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **44**, 8653 (2005).
- 5) H. Honda, T. Fujii, J. Kuwabara, and T. Kanbara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 608 (2013).