

2020 年度 修士論文

N,O-二座配位子による六員環キレート構造を有
する新規シクロメタレート型白金(II)錯体の合成
と分光特性

Synthesis and Spectroscopic Properties of Novel Cyclometalated
Platinum(II) Complexes with A Six-Membered Chelate Structure
by A *N,O*-Bidentate Ligand

高知工科大学 大学院工学研究科 基盤工学専攻
光機能化学研究室

1235027 西村侑樹

目次

第一章 緒言	3
第二章 合成	
2-1 はじめに	8
2-2 試薬・装置	8
2-3 実験	9
2-4 単結晶X線構造解析	25
2-5 分子軌道計算による最適化構造	34
2-6 まとめ	36
第三章 電気化学物性	
3-1 はじめに	37
3-2 試薬・装置	37
3-3 サイクリックボルタモグラム	38
3-4 まとめ	41
第四章 光吸収特性	
4-1 はじめに	42
4-2 試薬・装置	42
4-3 紫外－可視吸収スペクトル	42
4-4 TD-DFT 計算	46
4-5 まとめ	61
第五章 発光特性	
5-1 はじめに	62
5-2 試薬・装置	62
5-3 室温における発光スペクトル	64
5-4 フランクーコンドン解析	67

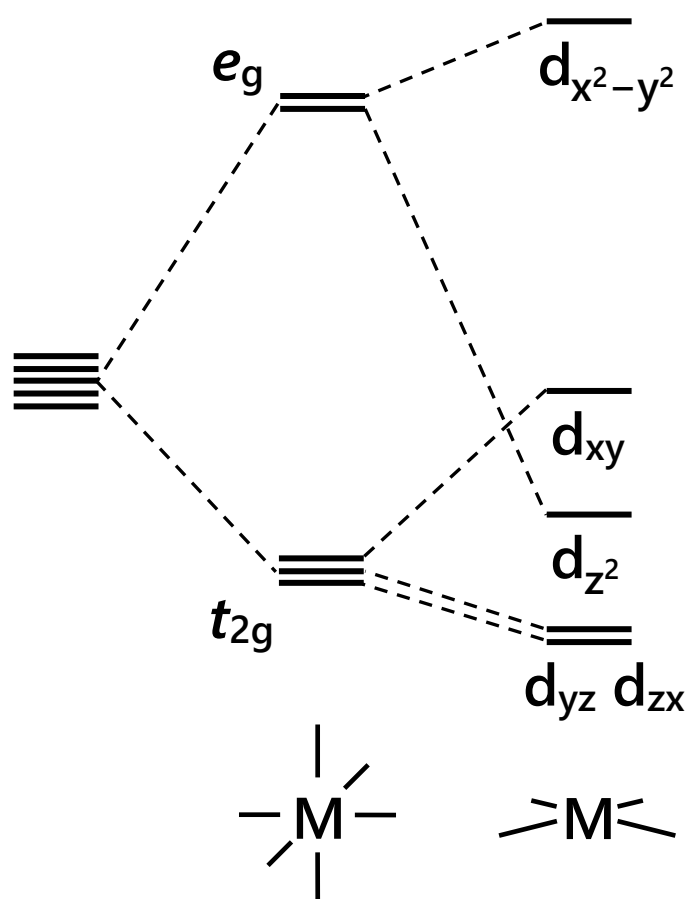
5-5 室温トルエン中における光物理特性	70
5-6 低温凍結溶媒中における発光スペクトル	71
5-7 まとめ	75
第六章 総括	76
参考文献	78

第一章 緒言

d 軌道をはじめとする多様な電子状態をとる中心金属イオンと様々な化学／電子構造を有する有機／無機配位子から構成される金属錯体においては、それら単独にはない特異な物理的／化学的性質が発現する。特にルテニウム(II)や白金(II)、イリジウム(III)イオンなどを中心にもつ金属錯体には、室温・希薄溶液状態でも強い可視光吸収と励起三重項状態からの長寿命りん光を示すものが数多く知られている [1]。スピン一重項性の基底状態から励起三重項状態への電子遷移はスピン禁制であることから、一般に光励起によるりん光は励起一重項状態への励起に後続する項間交差を経る。一方、励起状態の生成過程にスピン選択律のない電界発光では、励起一重項状態と励起三重項状態が 1 : 3 の割合で生成し、なおかつ励起一重項状態は項間交差を経て効率よく励起三重項状態を与えることから、りん光性金属錯体を利用する際の内部量子効率 は理論上 100% に達する [2]。そのため、有機 LED における発光材料として利用すれば量子効率の上限が 25% である蛍光性化合物よりも強い発光を与える「第二世代の有機 LED 材料」として期待されている [3]。また、多くの遷移金属錯体が多様な酸化還元状態においても安定であるため、太陽電池や人工光合成における光増感剤としてもしばしば用いられている。以上より、金属錯体の光吸収や発光、光誘起反応挙動を制御し、望みの機能を引き出すことは重要な課題のひとつである。

遷移金属錯体の励起状態における電子構造には、中心金属と配位子の両方が深く関与している。そのため、これまでに多様な配位様式・電子状態をとる配位子をもつ金属錯体が開発されてきた。一方、中心金属の電子状態も配位環境に大きく依存することが広く知られている。特に多くの遷移金属錯体において重要な役割を担う d 軌道は、配位結合を形成する電子対との電子反発や配位子群の

軌道の空間対称性との相互作用によって縮退した5つのd軌道が Scheme 1-1 のように分裂する。この分裂は「配位子場分裂」や「結晶場分裂」と呼ばれ、金属錯体の機能を操るための重要な因子のひとつである。



Scheme 1-1. 結晶場分裂理論による六配位八面体および平面四配位構造でのd軌道の分裂.

分子軌道計算によって最適化した代表的な発光性金属錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-ビピリジン) の構造を Figure 1-1 に示す。合計6つのピリジン環がルテニウム(II)イオンを中心とした八面体を形成するように存在しているものの、配位窒素原子の配置は完全な正八面体ではなく若干歪んでいる。この歪みは、bpy 配位子と中心金属が形成する五員環キレート構造が中心ルテニウム(II)イオ

ンに対して小さいことに由来している。前述の通り、遷移金属錯体の d 軌道の分裂挙動は配位構造によって変化することから、このような配位空間の歪みは錯体の光化学物性を制御する鍵になると考えられる。当研究室ではキレート構造を六員環とすることによって中心金属周りの歪みが軽減し、錯体の電子構造に大きな影響を及ぼすと期待して、3つのジイミン配位子のうちひとつが六員環キレート構造を形成する新規ルテニウム(II)錯体 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(8\text{pyq})]^{2+}$ ($\text{dmb} = 4,4'$ -ジメチル-2,2'-ビピリジン、 $8\text{pyq} = 8$ -(ピリジン-2-イル)キノリン、Figure 1-1) を報告した [4]。 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(8\text{pyq})]^{2+}$ は興味深い光化学物性と酸化還元挙動を示した一方で、きわめて発光性が低く、その励起状態におけるキレート構造の効果を議論するには至っていない。しかしながら、これまで行われてきた配位子場分裂挙動の制御は、配位原子の種類や配位性の大きさに着目したものがほとんどであり、キレート構造は錯体の安定性への影響ばかりが議論されてきたことから、六員環キレート構造による遷移金属錯体の電子構造制御は、新たな発光性金属錯体の設計指針を与え得ると期待される。

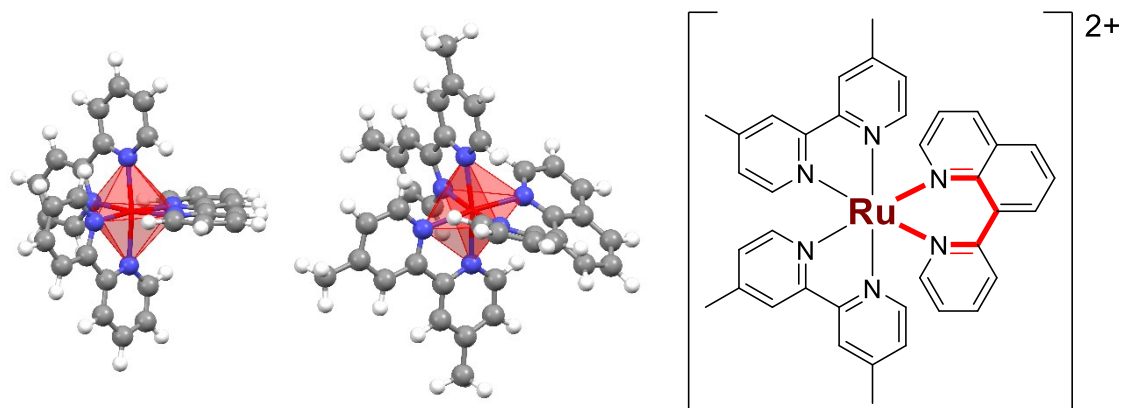


Figure 1-1. 分子軌道計算 (B3LYP/LanL2DZ|6-31G(d,p)レベル) による $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (左) および $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(8\text{pyq})]^{2+}$ の最適化構造 (中央) と $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(8\text{pyq})]^{2+}$ の化学構造 (右) .

本研究では六員環キレート構造を有する発光性金属錯体の創出を目的とした。 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(8\text{pyq})]^{2+}$ の基底状態においては、8pyq 配位子のピリジル基がキノリン環に対して折れ曲がっていることが分子軌道計算から示唆されており、それゆえ錯体の meta-to-ligand charge transfer (MLCT) 励起状態から速やかに無輻射失活して発光性が低下したものと考えられる。そこで、配位原子の一方を配位結合の方向性が柔軟なオキソラト型 [5] のものにした新規シクロメタレート型白金(II)錯体 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ (bqnO = 10-ベンゾ[h]キノリノレート、Figure 1-2) を設計した。配位結合の方向性がリジッドなピリジン型の二座配位子の錯体と比較して配位子構造のねじれが抑制されると期待した。さらに六配位八面体よりもシンプルな平面四配位型の空間構造をとる白金(II)錯体を用いることによって配位空間の違いを比較しやすくするとともに、他方の配位子として強発光性を与えることが多いシクロメタレート配位子 (Xppy) [6] を採用した。本論文では $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ と、五員環キレート構造を形成する参照錯体として $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{phnO})]$ (phnO = 4-フェナントリジノレート) および $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{qnO})]$ (8-キノリノレート) の合成ならびにその光化学物性について記述した。

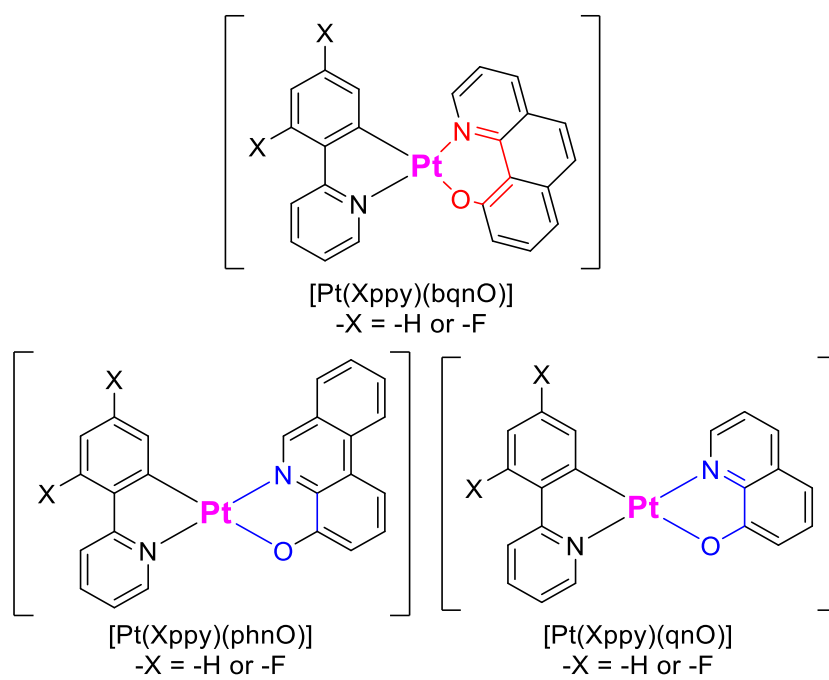


Figure 1-2. *N,O*-二座配位子を有するシクロメタレート型白金(II)錯体の化学構造.

第二章 合成

2-1 はじめに

本章では、光化学物性評価を行う各化合物の合成および同定について記述する。既報を参考に、*N,O*-二座配位子を有する白金(II)錯体を合成した。各化合物は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析により同定し、単結晶の得られた錯体については単結晶 X 線構造解析を行った。

2-2 試薬・装置

本章に記載する実験では、富士フイルム和光純薬株式会社、Merck 株式会社 (Sigma-Aldrich)、東京化成工業株式会社または関東化学株式会社から購入した試薬を、精製せずにそのまま使用した。クロマトグラフィーによる試料の精製には、Merck 製 Aluminium oxide 90 standardized (Al_2O_3) または Silica gel 60 (0.063–0.200 mm) (SiO_2) を用いた。薄層クロマトグラフィーには Merck 製 Aluminium oxide 60 F₂₅₄, natural または Silica gel 60 F₂₅₄ を使い、紫外線ランプ (アズワン製 ハンディ UV ランプ SLUV-6) により試料のスポットを可視化した。光反応にはウシオ電機株式会社製 UM-103B-B 型光化学反应用実験装置およびウシオ電機株式会社製 UM-102 型高圧 UV ランプ (100 W) を用いた。マイクロ波合成には株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ製マイクロ波化学合成装置グリーン・モチーフ・I (周波数 2450 ± 30 MHz) を用いた。

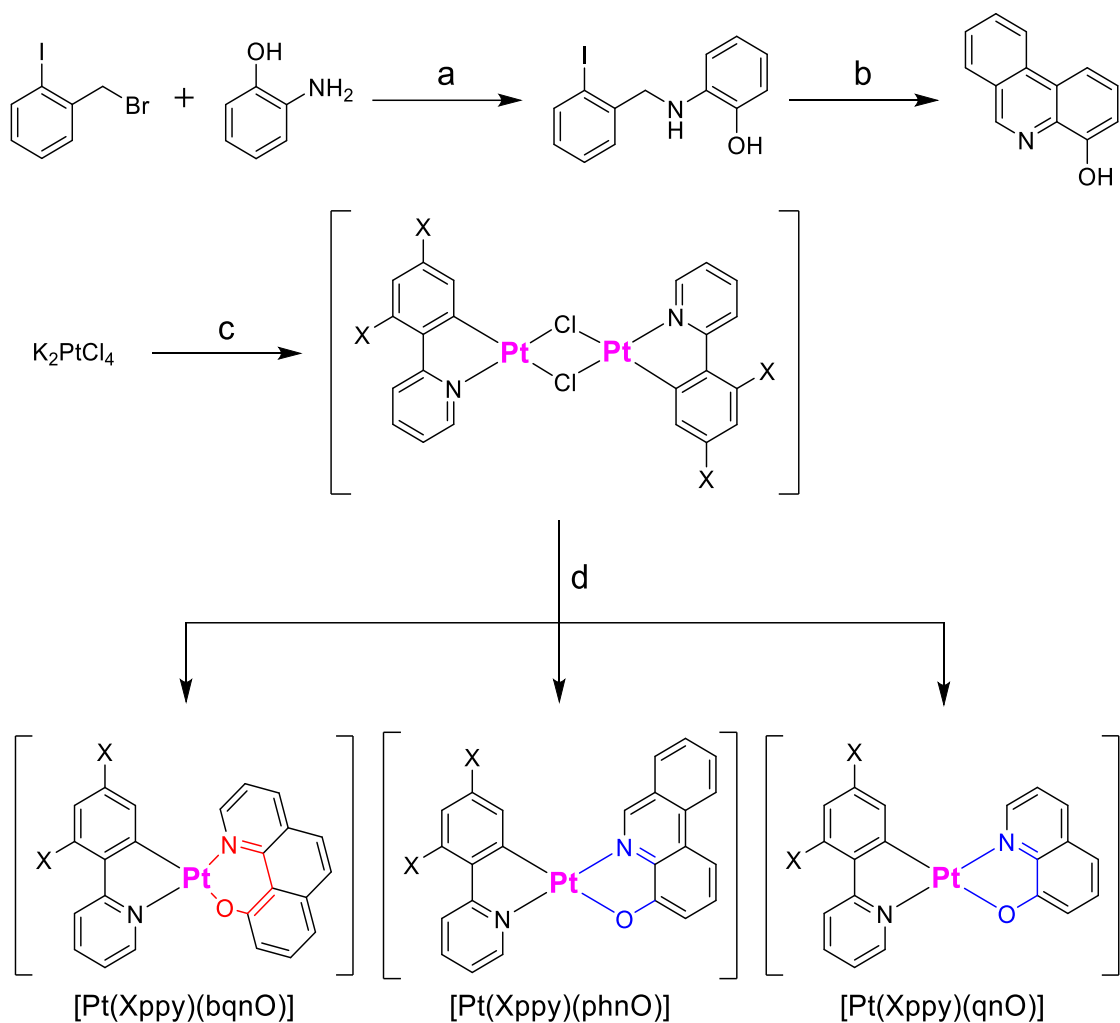
各化合物の ^1H 核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルは、試料の CDCl_3 または CD_2Cl_2 溶液を Bruker Biospin 製 AVANCE III 400 型核磁気共鳴装置 (400.13 MHz) により測定し、テトラメチルシランを内部標準 (0.00 ppm) として化学シフトを決定した。

単結晶 X 線構造解析は株式会社リガク製 XtaLAB Synergy-S/Mo 型単結晶 X 線構造解析装置により行った。冷却室素蒸気によって -150 または -180°C に冷却した単結晶試料による回折データをマイクロフォーカス線源 (Mo $K\alpha$; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) および HyPix 検出器により収集した。得られたデータは Olex2 crystallographic ソフトウェア [7] により解析した。Intrinsic Phasing 法を用いて ShelXT [8] により初期構造を解析し、最小二乗法により ShelXL [9] で精密化した。すべての非水素原子に対して異方性精密化を適用し、水素原子は計算によって座標を決定した。

各錯体の基底状態における最適化構造は、Gaussian16W プログラム (Revision A.03) [10] を用い、密度汎関数理論 (density function theory: DFT) 法である B3LYP レベル [11] にて計算した。白金原子に LanL2DZ [12]、その他の原子には 6-311+G(d,p) [13] を基底関数として適用した。さらに溶媒としてトルエンを連続誘電体モデル (polarizable continuum model: PCM) [14] により導入し、構造に対する溶媒効果を加味した。

2-3 実験

六員環キレート構造を有する新規錯体 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ および参照錯体は、Scheme 2-1 の通り、文献既知である $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ の合成を参考に各配位子のプロトン付加体と別途合成した μ_2 -クロリド架橋白金(II)二核錯体を作用させることにより得た。10-benzo[*h*]quinolinol (bqnOH) および 8-quinolinol (qnOH) は市販品を精製せずにそのまま使用し、4-phenanthridinol (phnOH) は既報を参考に合成した。



Scheme 2-1. 新規錯体の合成経路；(a) acetonitrile, microwave (200 W), 30 min; (b) acetonitrile, $h\nu$, 90 min; (c) 2-phenylpyridine or 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine, 2-ethoxyethanol/ H_2O (1/1 or 3/1 v/v), 80°C; (d) 10-benzo[*h*]quinolinol, 8-quinolinol or 4-phenanthridinol, Na_2CO_3 , 2-methoxyethanol, 100°C, 24 h.

2-3-1 2-(2-Iodobenzylamino)phenol の合成

文献[15]記載の方法を参考に合成した。三ツ口フラスコに 1-ヨード-2-(ブロモメチル)ベンゼン (1.5 g, 5.0 mmol)、2-アミノフェノール (1.6 g, 15 mmol)、ヨウ化カリウム (0.080 g, 0.50 mmol) およびアセトニトリル (15 mL) を入れ、30 分間マイクロ波 (200 W) を照射した。室温まで冷却した後、ジクロロメタンを用いて反応溶液を分液漏斗に移し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液により中和した。得られた混合物から目的物をジクロロメタン (20 mL) により抽出し、飽和塩化ナトリウム水溶液 (20 mL) により洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO_2 , *n*-ヘキサン／酢酸エチル=5/1, v/v) にて精製した。さらにメタノール (10 mL) に溶解し、水 (50 mL) を加えることによって得た無色粉末を *n*-ヘキサンから再結晶、減圧乾燥することにより目的物を無色針状結晶として得た (0.83 g, 51%)。 $R_f = 0.25$ (SiO_2 , *n*-ヘキサン／酢酸エチル=5/1, v/v) ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ/ppm 7.85(1H, dd, $J = 1.0, 7.8$ Hz, 3-Ar-H of benzyl), 7.37(1H, dd, $J = 1.6, 7.6$ Hz, 6-Ar-H of benzyl), 7.29(1H, td, $J = 1.1, 7.5$, Hz, 5-Ar-H of benzyl), 6.97(1H, td, $J = 1.6, 7.5$ Hz, 4-Ar-H of benzyl), 6.81(1H, t, $J = 7.6$ Hz, 5-Ar-H of phenol), 6.75(1H, d, $J = 7.6$ Hz, 6-Ar-H of phenol), 6.64(1H, t, $J = 7.2$ Hz, 4-Ar-H of phenol), 6.57(1H, d, $J = 8.0$ Hz, 3-Ar-H of phenol), 5.03(1H, br, 1H, OH), 4.45(1H, br, 1H, NH), 4.33(1H, s, 2H, CH_2)。

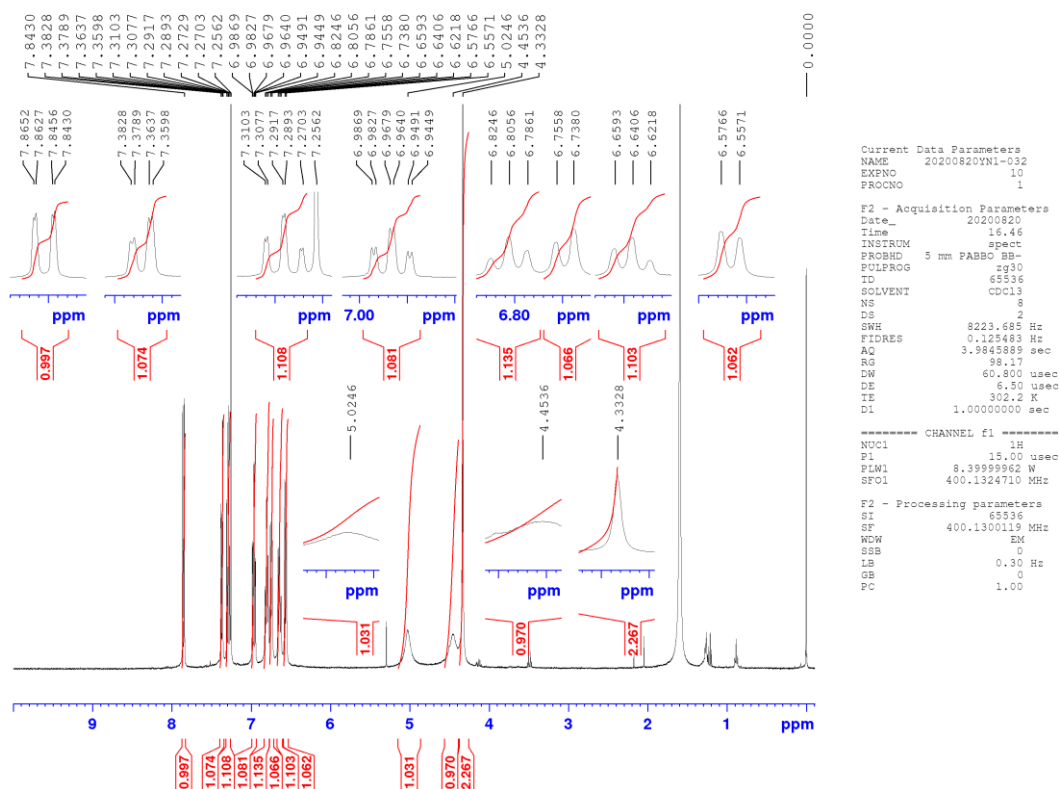


Figure 2-1. CDCl_3 中における 2-(2-ヨードベンジルアミノ)フェノールの ^1H -NMR スペクトル.

2-3-2 4-Phenanthridinol (phnOH) の合成

文献[15]記載の方法を参考に合成した。2-(2-ヨードベンジルアミノ)フェノール (0.30 g, 0.94 mmol) のアセトニトリル (超脱水) (70 mL) 溶液に対して 90 分間 光照射を行った。反応溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー (SiO_2 , ジクロロメタン) による精製の後、*n*-ヘキサン/エタノールから再結晶することにより phnOH を黄褐色の微結晶として得た (0.095 g, 52%)。 $R_f = 0.13$ (SiO_2 , ジクロロメタン)。 ; ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm 9.16(1H, s, 6-Ar-H), 8.59(1H, d, $J = 8.4$ Hz, 7-Ar-H), 8.08(1H, d, $J = 8.0$ Hz, 10-Ar-H), 8.05(1H, dd, $J = 0.6, 8.2$ Hz, 1-Ar-H), 7.89(1H, ddd, $J = 1.2, 6.8, 8.0$ Hz, 8-Ar-H), 7.73(1H, ddd, $J = 1.2, 6.0, 8.0$ Hz, 9-Ar-H), 7.59(1H, t, $J = 8.2$ Hz, 2-Ar-H), 7.26(1H, dd, $J = 1.2, 7.6$ Hz, 3-Ar-H)。

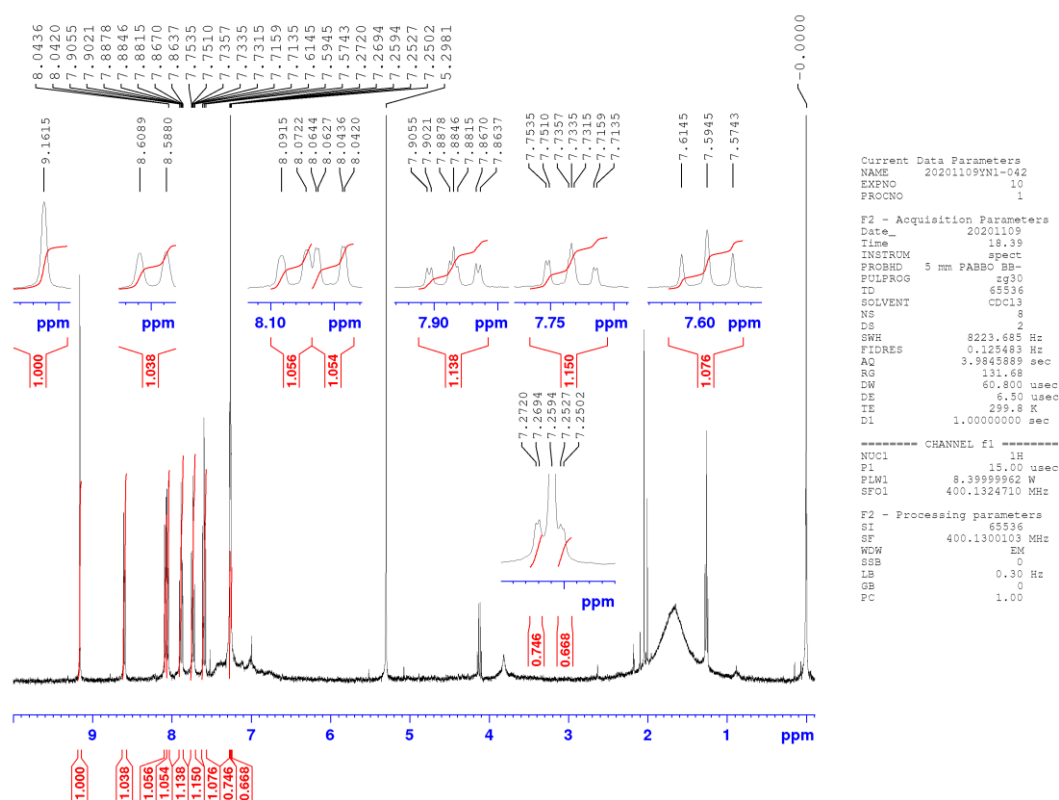


Figure 2-2. CDCl₃ 中における phnOH の ¹H-NMR スペクトル.

2-3-3 Di- μ_2 -chloridobis(2-phenylpyridinato- $\kappa C^2':\kappa N$)diplatinum(II) ([Pt(ppy)Cl]₂) の合成

文献[16]記載の方法を参考に合成した。すり付き試験管に塩化白金(II)カリウム (0.10 g, 0.24 mmol) と 2-フェニルピリジン (0.040 g, 0.26 mmol)、水 (1.5 mL)、2-エトキシエタノール (1.5 mL) を加え、15 分間のアルゴンガスバブリングにより脱気した。アルゴン雰囲気下 80°C において 24 時間加熱・攪拌した後、室温まで冷却し、水を 3 mL 加えた。吸引濾過により固体を取り出した後、水 (1 mL × 3)、氷冷エタノール (1 mL) およびジエチルエーテル (5 mL) により洗浄して減圧乾燥を行い、[Pt(ppy)Cl]₂ を黄色粉末として得た (0.076 g, 83%)。R_f = 0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン／酢酸エチル = 3/1, v/v)；¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm 8.89(1H,

ddd, $J = 1.1, 6.0, 7.5$ Hz, 6-Ar-H), 7.84(1H, t, $J = 8.0$ Hz, 4-Ar-H), 7.61(1H, dd, $J = 0.88, 8.2$ Hz, 3-Ar-H), 7.49(1H, dt, $J = 1.8, 7.3$ Hz, 6'-Ar-H), 7.36(1H, dt, $J = 1.8, 7.3$ Hz, 4'-Ar-H), 7.14-7.10(3H, m, 5,3',5'-Ar-H)。

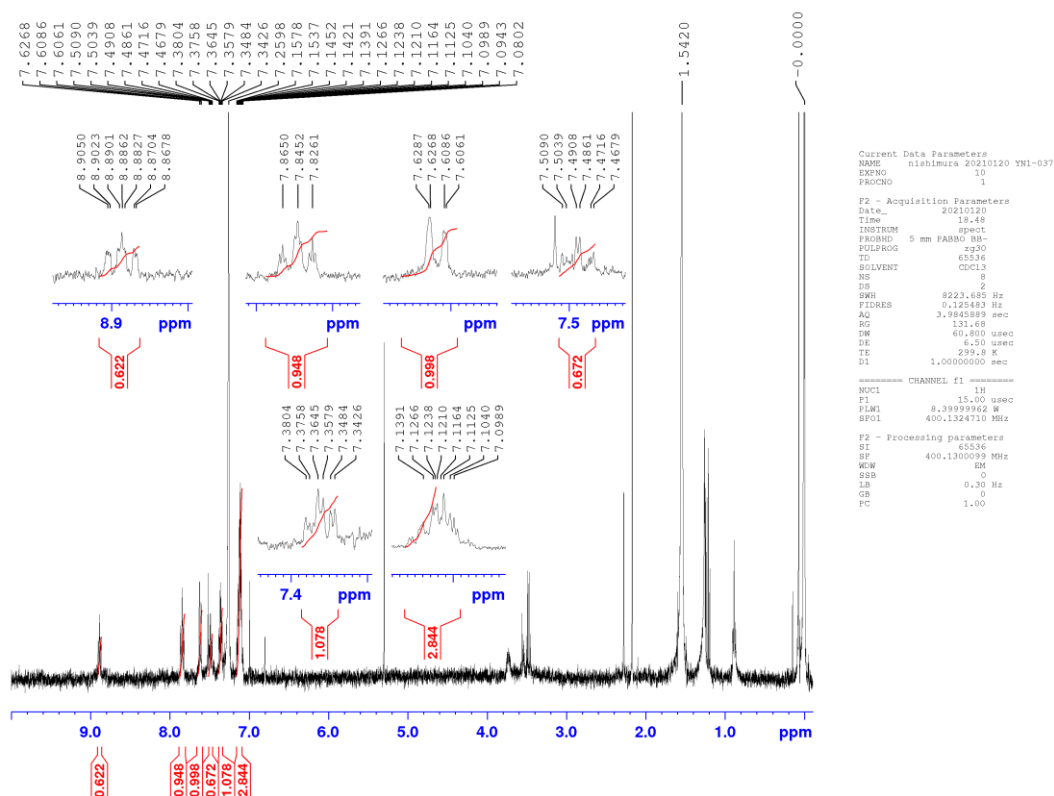


Figure 2-3. CDCl_3 中における $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}]_2$ の ^1H -NMR スペクトル。

2-3-4 $\text{Di-}\mu_2$ -chloridobis{2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $\kappa\text{C}^{2'}:\kappa\text{N}}$ }diplatinum(II)

($[\text{Pt}(\text{Fppy})\text{Cl}]_2$) の合成

$[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}]_2$ の合成と同様の手法により合成した。塩化白金(II)酸カリウム (0.10 g, 0.24 mmol) と 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine (0.046 g, 0.26 mmol)、水 (1 mL)、2-エトキシエタノール (3 mL) から $[\text{Pt}(\text{Fppy})\text{Cl}]_2$ を緑色粉末として得た (0.091 g, 90%)。 $R_f = 0.00$ (Al_2O_3 , n -ヘキサン/酢酸エチル = 3/1, v/v) ; ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ/ppm 8.16(1H, d, $J = 5.8$ Hz, 6-Ar-H), 7.75(1H, dt, $J = 1.5, 7.8$ Hz, 4-Ar-H), 7.32(1H, s,

5'-Ar-H), 7.26(1H, d, $J = 7.9$ Hz, 3-Ar-H), 7.02(1H, ddd, $J = 1.5, 6.0, 7.6$ Hz, 5-Ar-H), 6.70(1H, t, 6'-Ar-H)。

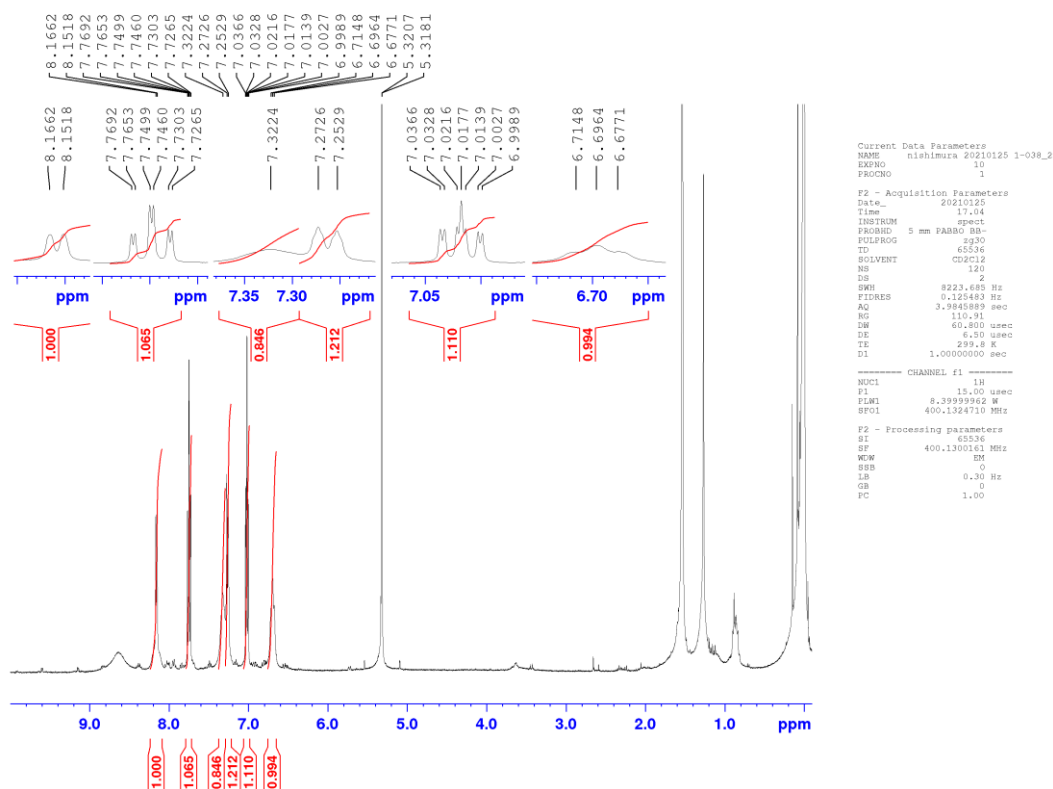


Figure 2-4. CDCl_3 中における $[\text{Pt}(\text{Fppy})\text{Cl}]_2$ の ^1H -NMR スペクトル。

2-3-5 (2-Phenylpyridinato- $\kappa\text{C}^{2'}:\kappa\text{N}$)(10-benzo[*h*]quinolinolato- $\kappa\text{N}:\kappa\text{O}$)platinum(II)

($[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bqnO})]$) の合成

文献[17]記載の $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ の合成法を参考に行った。 bqnOH (0.11 g, 0.55 mmol) と $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}]_2$ (0.21 g, 0.28 mmol)、炭酸ナトリウム (0.099 g, 0.93 mmol)、2-メトキシエタノール (20 mL) の混合物をアルゴン雰囲気下 100°C において 24 時間加熱・攪拌することにより目的錯体を合成した。カラムクロマトグラフィー (Al_2O_3 , ジクロロメタン) による精製を行った後、ジクロロメタン (6 mL) に溶解し、*n*-ヘキサン (60 mL) を加えることにより $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bqnO})]$ の粗生成物を黄

色粉末として得た。得られた黄色粉末をジクロロメタンに溶解し、ジエチルエーテルによる蒸気拡散の後に減圧乾燥することで[Pt(ppy)(bqnO)]を暗赤色板状結晶として得た (0.21 g, 70%)。R_f=0.73 (Al₂O₃, ジクロロメタン) ; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ/ppm 9.50(1H, dd, J = 1.2, 5.6 Hz, 6-Ar-H of ppy), 9.39(1H, d, J = 5.6 Hz, 2-Ar-H of bqnO), 8.33(1H, dd, J = 1.0 7.8 Hz, 4-Ar-H of bqnO), 7.86(1H, ddd, J = 1.1 7.8 Hz, 3-Ar-H of ppy), 7.71(1H, d, J = 8.8 Hz, 6'-Ar-H of ppy, 7.66(1H, d, J = 8.0 Hz, 4-Ar-H of ppy), 7.50(1H, t, J = 7.8 Hz, 8-Ar-H of bqnO), 7.47–7.43(2H, m, 5-Ar-H of ppy and 6-Ar-H of bqnO), 7.37(1H, dd, J = 5.6, 8.0 Hz, 3-Ar-H of bqnO), 7.29(1H, ddd, J = 0.8, 5.6, 6.4 Hz, 5'-Ar-H of ppy), 7.19(1H, d, J = 8.0 Hz, 1H, 7-Ar-H of bqnO), 7.06–6.99(3H, m, 3',4'-Ar-H of ppy and 5-Ar-H of bqnO), 6.90(1H, dd, J = 1.2, 7.2 Hz, 9-Ar-H of bqnO)。

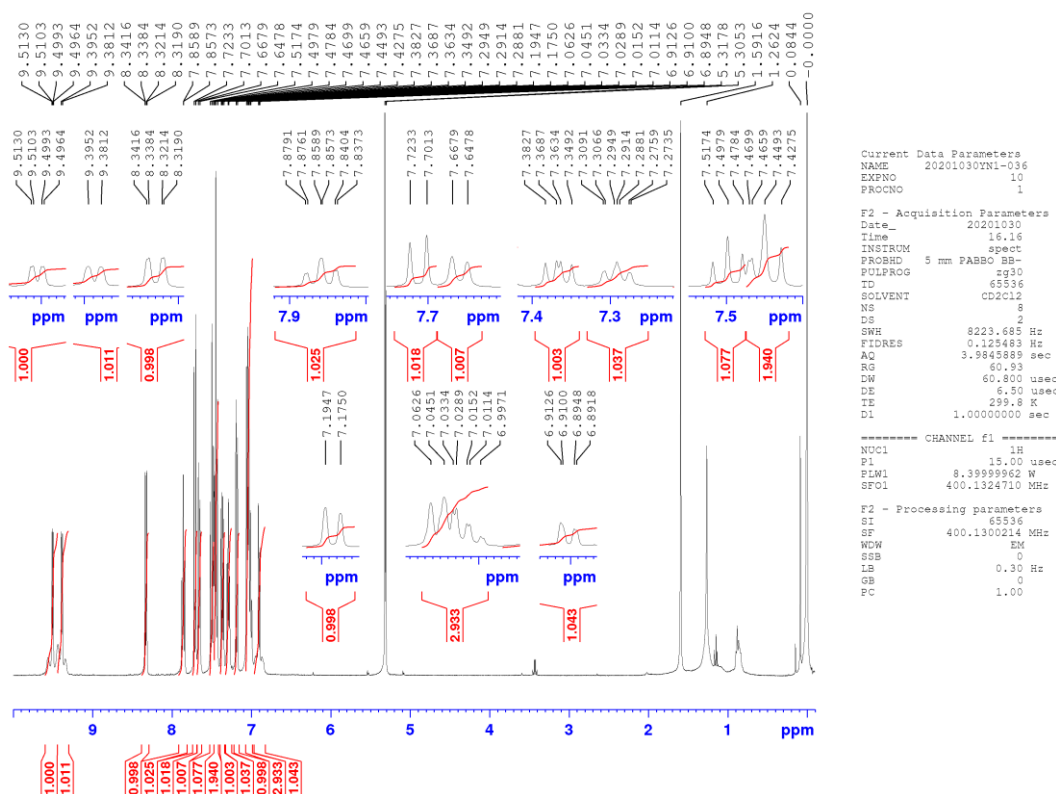


Figure 2-5. CD₂Cl₂ 中における [Pt(ppy)(bqnO)] の ¹H-NMR スペクトル。

2-3-6 (2-Phenylpyridinato- $\kappa C^{2'}:\kappa N$)(4-phenanthridinolato- $\kappa N:\kappa O$)platinum(II)

([Pt(ppy)(phnO)]) の合成

phnOH (0.054 g, 0.28 mmol) と [Pt(ppy)Cl]₂ (0.11 g, 0.14 mmol)、炭酸ナトリウム (0.049 g, 0.46 mmol)、2-メトキシエタノール (10 mL) の混合物をアルゴン雰囲気下 100°Cにおいて 24 時間加熱・攪拌することにより目的錯体を合成した。カラムクロマトグラフィー (Al₂O₃, ジクロロメタン) による精製を行った後、ジクロロメタン (5 mL) に溶解し、*n*-ヘキサン (50 mL) を加えることにより [Pt(ppy)(phnO)]の粗生成物を橙色粉末として得た。得られた橙色粉末をアセトンに溶解し、ジエチルエーテルによる蒸気拡散の後に減圧乾燥することで [Pt(ppy)(phnO)]を橙色微結晶として得た (0.034 g, 23%)。 $R_f = 0.56$ (Al₂O₃, ジクロロメタン) ; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ /ppm 9.69(1H, s, 6-Ar-H of 4-phenanthridinol), 9.44(1H, ddd, $J = 0.71, 1.6, 5.8$ Hz, 6-Ar-H of ppy), 8.61(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, 7-Ar-H of phnO), 8.23(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, 10-Ar-H of phnO), 7.99(ddd, 1H, $J = 1.3, 7.1, 8.4$ Hz, 9-Ar-H of phnO), 7.92(ddd, 1H, $J = 1.1, 7.0, 8.6$ Hz, 3-Ar-H of ppy), 7.78(ddd, 1H, $J = 1.0, 7.1, 8.0$ Hz, 4-Ar-H of ppy), 7.78-7.73(m, 2H, 8-Ar-H of phnO or 6'-Ar-H of ppy), 7.64-7.58(m, 3H, 1,2-Ar-H of phnO, 5-Ar-H of ppy), 7.37(dt, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 5'-Ar-H of ppy), 7.27(ddd, 1H $J = 1.0, 7.4$ Hz, 4'-Ar-H of ppy), 7.21(dt, 1H $J = 1.0, 7.4$ Hz, 3'-Ar-H of ppy), 7.12(dd, 1H, $J = 2.0, 7.1$ Hz, 3-Ar-H of phnO)。

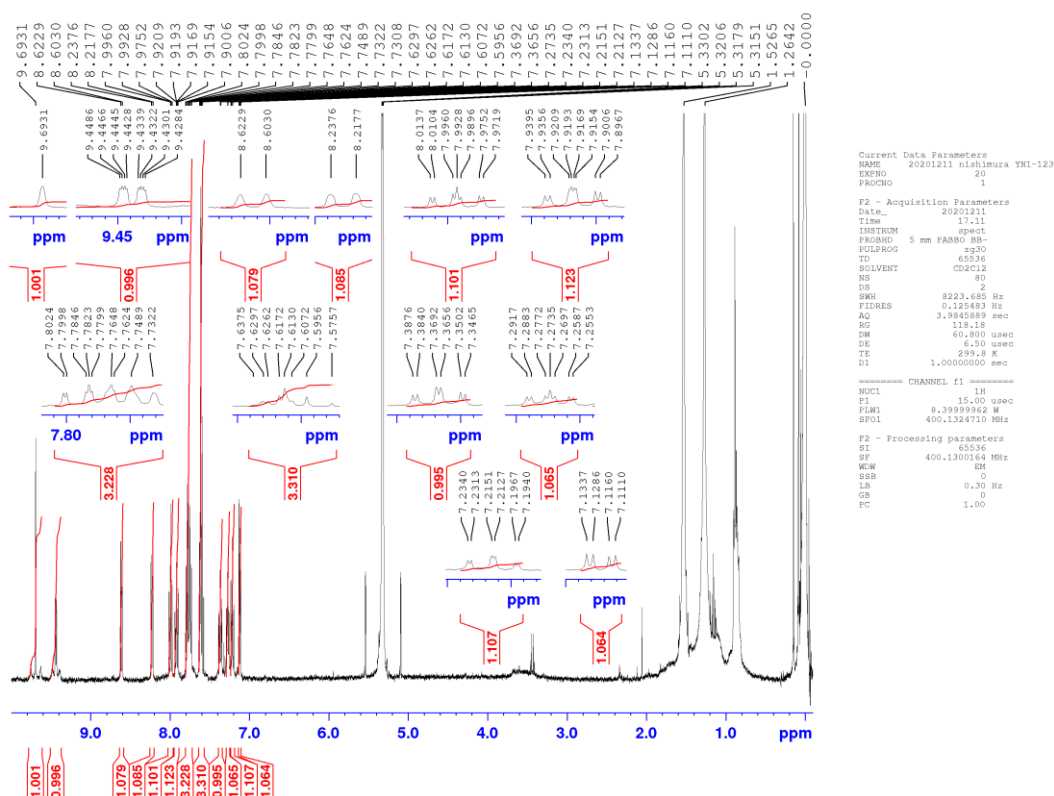


Figure 2-6. CD_2Cl_2 中における $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{phnO})]$ の ^1H -NMR スペクトル.

2-3-7 (2-Phenylpyridinato- $\kappa\text{C}^2':\kappa\text{N}$)(8-quinolinolato- $\kappa\text{N}:\kappa\text{O}$)platinum(II)

($[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$) の合成

qnOH (0.089 g, 0.61 mmol) と $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}]_2$ (0.23 g, 0.30 mmol)、炭酸ナトリウム (0.11 g, 0.98 mmol)、2-メトキシエタノール (20 mL) の混合物をアルゴン雰囲気下 100°C において 24 時間加熱・攪拌することにより目的物を合成した。カラムクロマトグラフィー (Al_2O_3 , ジクロロメタン) による精製を行った後、ジクロロメタン (10 mL) に溶解し、*n*-ヘキサン (100 mL) を加えることにより $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ の粗生成物を橙色粉末として得た。得られた橙色粉末をジクロロメタンに溶解し、ジエチルエーテルによる蒸気拡散の後に減圧乾燥することで $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ を暗赤色微結晶として得た (0.20 g, 67%)。 $R_f = 0.88$ (Al_2O_3 , ジク

ロロメタン) ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ/ppm 9.40(1H, ddd, $J = 0.72, 1.5, 6.8$ Hz, 6-Ar-H of ppy), 9.24(1H, dd, $J = 1.2, 5.2$ Hz, 2-Ar-H of qnO), 8.34(1H, dd, $J = 1.2, 8.4$ Hz, 4-Ar-H of qnO), 7.89(1H, ddd, $J = 1.1, 7.0, 8.5$ Hz, 3-Ar-H of ppy), 7.72(1H, d, $J = 8.0$ Hz, 6'-Ar-H of ppy), 7.63(1H, td, $J = 0.5, 7.7$ Hz, 4-Ar-H of ppy), 7.55(1H, dd, $J = 1.4, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of ppy), 7.50(1H, t, $J = 7.9$ Hz, 6-Ar-H of qnO), 7.48(1H, d, $J = 8.3$ Hz, 3-Ar-H of qnO), 7.29(1H, dt, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 5'-Ar-H of ppy), 7.21(1H, ddd, $J = 1.4, 5.8, 7.3$ Hz, 4'-Ar-H of ppy), 7.17(1H, td, $J = 1.1, 7.4$ Hz, 3'-Ar-H of ppy), 7.04(1H, dd, $J = 1.0, 7.9$ Hz, 5-Ar-H of qnO), 6.95(1H, d, $J = 0.88, 8.0$ Hz, 7-Ar-H of qnO)。

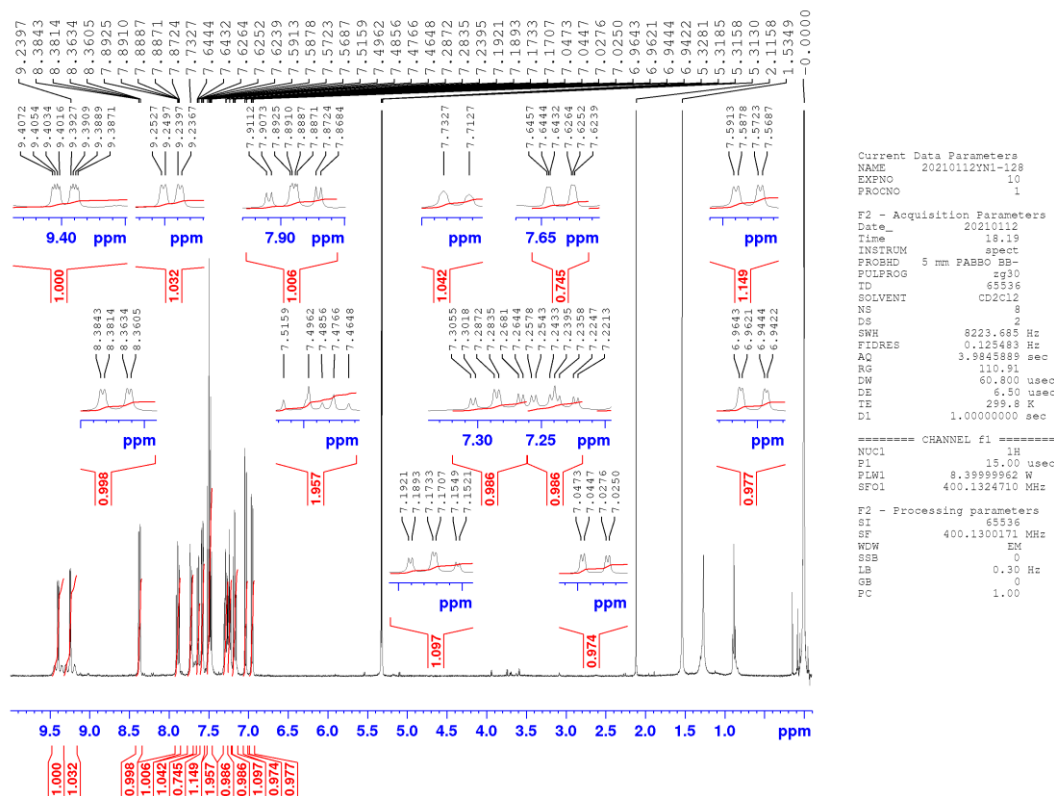


Figure 2-7. CD_2Cl_2 中における $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

2-3-8 {2-(4',6'-Difluorophenyl)pyridinato- $\kappa C^2':\kappa N$ }(10-benzo[*h*]quinolinolato- $\kappa N:\kappa O$)-platinum(II) ([Pt(Fppy)(bqnO)]) の合成

bqnOH (0.084 g, 0.43 mmol) と [Pt(Fppy)Cl]₂ (0.18 g, 0.22 mmol)、炭酸ナトリウム (0.076 g, 0.72 mmol)、2-メトキシエタノール (20 mL) の混合物をアルゴン雰囲気下 100°Cにおいて 24 時間加熱・攪拌することにより目的錯体を合成した。カラムクロマトグラフィー (Al₂O₃, ジクロロメタン) による精製を行った後、ジクロロメタン (5 mL) に溶解し、*n*-ヘキサン (50 mL) を加え [Pt(Fppy)(bqnO)] の粗生成物を橙色粉末として得た。得られた橙色粉末をジクロロメタンに溶解し、ジエチルエーテルによる蒸気拡散の後に減圧乾燥することで [Pt(Fppy)(bqnO)] を橙色針状結晶として得た (0.12 g, 48%)。R_f = 0.70 (Al₂O₃, ジクロロメタン) ; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ /ppm 9.49(1H, ddd, *J* = 0.68, 1.6, 5.8 Hz, 6-Ar-H of ppy), 9.40(1H, dd, *J* = 1.6, 5.6 Hz, 2-Ar-H of bqnO), 8.38(1H, dd, *J* = 1.6, 7.9 Hz, 4-Ar-H of bqnO), 8.03(1H, d, *J* = 0.59, 8.3 Hz, 3-Ar-H of ppy), 7.93(1H, ddd, *J* = 1.1, 7.6, 8.4 Hz, 1H, 4-Ar-H of ppy), 7.75(1H, d, *J* = 8.8 Hz, 5-Ar-H of bqnO), 7.51(1H, t, *J* = 7.8 Hz, 8-Ar-H of bqnO), 7.48(1H, d, *J* = 8.8 Hz, 6-Ar-H of bqnO), 7.44(1H, dd, *J* = 5.6, 7.8 Hz, 3-Ar-H of bqnO), 7.35(1H, ddd, *J* = 1.2, 5.8, 7.3 Hz, 5-Ar-H of ppy), 7.21(1H, dd, *J* = 1.2, 8.0 Hz, 7-Ar-H of bqnO), 7.09(1H, dd, *J* = 1.0, 7.6 Hz, 4'-Ar-H of ppy), 6.56(1H, ddd, *J* = 1.1, 7.8, 12 Hz, 6'-Ar-H of ppy), 6.39(1H, dd, *J* = 2.3, 9.5 Hz, 9-Ar-H of bqnO)。

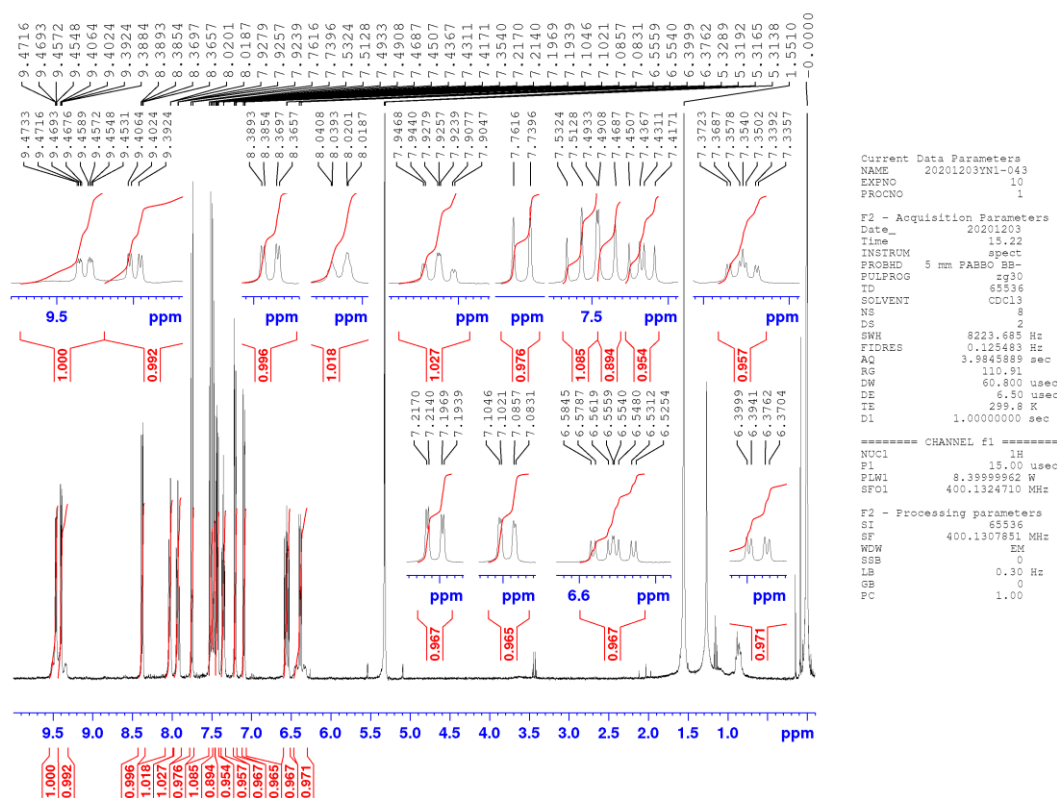


Figure 2-8. CD_2Cl_2 中における $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{bqnO})]$ の ^1H -NMR スペクトル.

2-3-9 {2-(4',6'-Difluorophenyl)pyridinato- $\kappa\text{C}^2':\kappa\text{N}$ }(4-phenanthridinolato- $\kappa\text{N}:\kappa\text{O}$)plati-

num(II) ($[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{phnO})]$) の合成

phnOH (0.051 g, 0.26 mmol) と $[\text{Pt}(\text{Fppy})\text{Cl}]_2$ (0.11 g, 0.13 mmol)、炭酸ナトリウム (0.046 g, 0.43 mmol)、2-メトキシエタノール (10 mL) の混合物をアルゴン雰囲気下 100°C において 24 時間加熱・攪拌することにより目的錯体を合成した。カラムクロマトグラフィー (Al_2O_3 , ジクロロメタン) による精製を行った後、ジクロロメタン (5 mL) に溶解し、 n -ヘキサン (50 mL) を加えることにより $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{phnO})]$ の粗生成物を橙色粉末として得た。得られた橙色粉末をアセトンに溶解し、ジエチルエーテルによる蒸気拡散の後に減圧乾燥することで $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{phnO})]$ を赤色微結晶として得た (0.030 g, 20%)。 $R_f=0.63$ (Al_2O_3 , ジク

ロロメタン) ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ/ppm 9.51(1H, s, 6-Ar-H of phnO), 9.49(1H, dd, $J = 1.2, 5.6$ Hz, 6-Ar-H of ppy), 8.60(d, 1H, $J = 8.4$ Hz, 7-Ar-H of phnO), 8.22(d, 1H, $J = 8.0$ Hz, 10-Ar-H of phnO), 8.09(d, 1H, $J = 8.2$ Hz, 3-Ar-H of ppy), 8.00(ddd, 1H, $J = 1.3, 7.1, 8.3$ Hz, 9-Ar-H of phnO), 7.94(dt, 1H, $J = 0.99, 7.9$ Hz, 8-Ar-H of phnO), 7.79(ddd, 1H, $J = 0.96, 7.1, 8.0$ Hz, 4-Ar-H of ppy), 7.62(dd, 1H, $J = 1.9, 8.1$ Hz, 1-Ar-H of phnO), 7.59(t, 1H, $J = 7.6$ Hz, 2-Ar-H of phnO), 7.29(ddd, 1H, $J = 1.3, 5.8, 7.4$ Hz, 5-Ar-H of ppy), 7.20(dd, 1H, $J = 2.3, 9.5$ Hz, 4'-Ar-H of ppy), 7.12(dd, 1H, $J = 1.9, 7.1$ Hz, 3-Ar-H of phnO), 6.70(ddd, 1H, $J = 2.3, 9.0, 12$ Hz, 6'-Ar-H of ppy)。

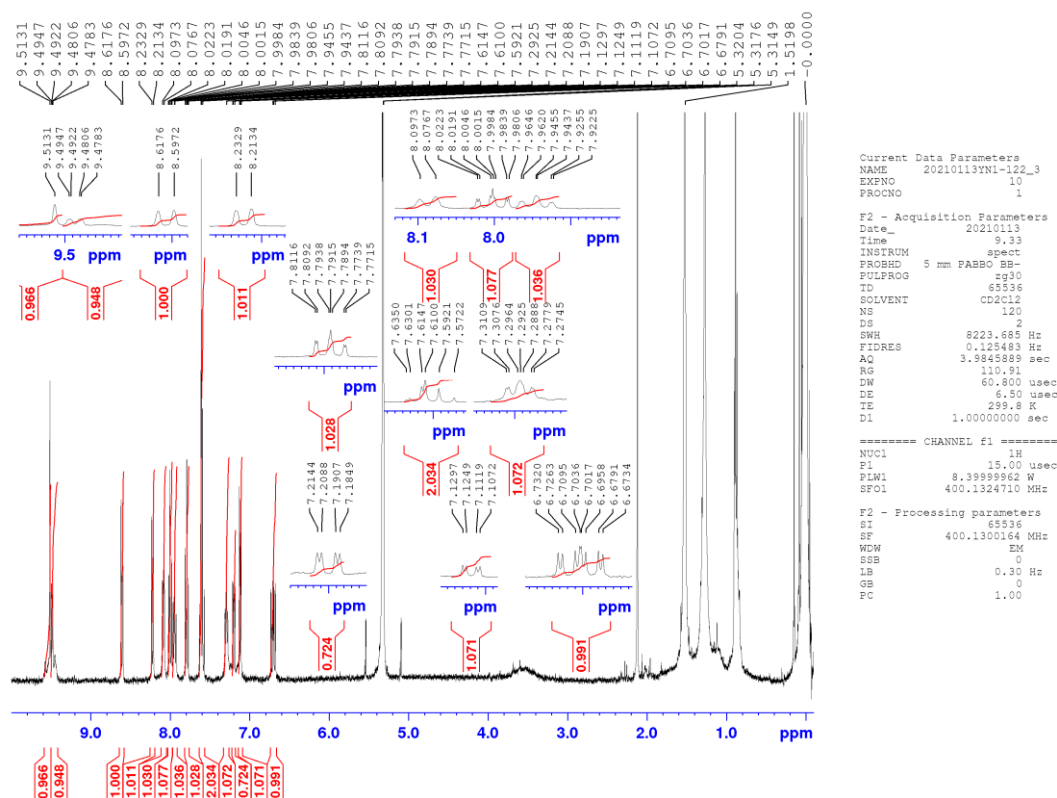


Figure 2-9. CD_2Cl_2 中における $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{phnO})]$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

2-3-10 {2-(4',6'-Difluorophenyl)pyridinato- $\kappa C^{2'}:\kappa N$ }(8-quinolinolato- $\kappa N:\kappa O$)platinum(II) ([Pt(Fppy)(qnO)]) の合成

qnOH (0.082 g, 0.57 mmol) と [Pt(Fppy)Cl]₂ (0.24 g, 0.28 mmol)、炭酸ナトリウム (0.097 g, 0.92 mmol)、2-メトキシエタノール (20 mL) の混合物をアルゴン雰囲気下 100°Cにおいて 24 時間加熱・攪拌することにより目的錯体を合成した。カラムクロマトグラフィー (Al₂O₃, ジクロロメタン) による精製を行った後、ジクロロメタン (5 mL) に溶解し、*n*-ヘキサン (50 mL) を加えることにより [Pt(Fppy)(qnO)]の粗生成物を橙色粉末として得た。得られた橙色粉末をジクロロメタンに溶解し、ジエチルエーテルによる蒸気拡散の後に減圧乾燥することで [Pt(Fppy)(qnO)]を暗赤色微結晶として得た (0.12 g, 41%)。R_f=0.46 (Al₂O₃, ジクロロメタン) ; ¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm 9.46(1H, dd, *J*=0.98, 5.9 Hz, 6-Ar-H of ppy), 9.07(1H, d, *J*=4.8 Hz, 2-Ar-H of qnO), 8.34(1H, d, *J*=7.9 Hz, 1H, 4-Ar-H of qnO), 8.04(1H, d, *J*=8.2 Hz, 3-Ar-H of ppy), 7.88(1H, ddd, *J*=0.96, 7.5, 8.3 Hz, 4-Ar-H of ppy), 7.51(1H, t, *J*=7.9 Hz, 6-Ar-H of qnO), 7.47(1H, dd, *J*=5.1, 8.2 Hz, 3-Ar-H of qnO), 7.21(1H, ddd, *J*=1.2, 5.8, 7.2 Hz, 5-Ar-H of ppy), 7.11(1H, d, *J*=7.8 Hz, 7-Ar-H of qnO), 7.06(1H, dd, *J*=2.1, 9.5 Hz, 4'-Ar-H of ppy), 6.96(1H, d, *J*=7.9 Hz, 5-Ar-H of qnO), 6.63(1H, ddd, *J*=2.2, 8.5, 12 Hz, 6'-Ar-H of ppy)。

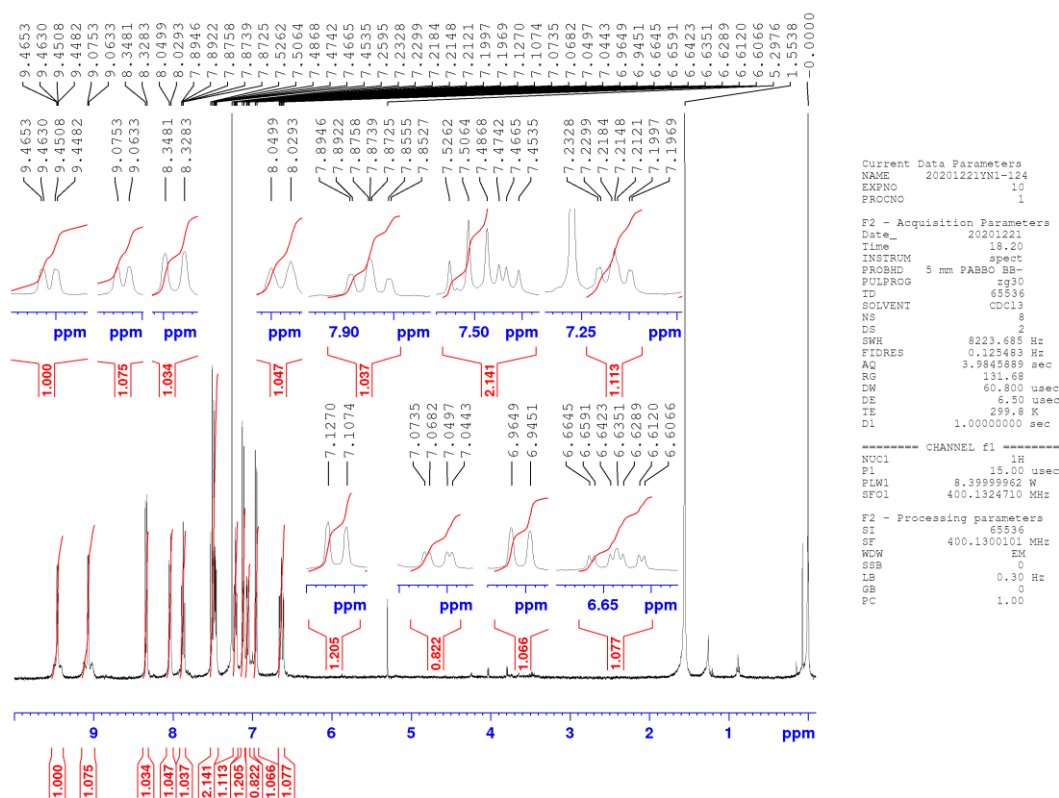


Figure 2-10. CDCl_3 中における $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{qnO})]$ の ^1H -NMR スペクトル.

2-4 単結晶 X 線構造解析

[Pt(ppy)(phnO)]を除く 5 つの錯体について単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析を行った。各錯体における中心金属と配位原子の結合距離とキレート角を Table 2-1 および 2-2 にまとめ、またそれぞれの結晶構造および結晶構造データを Figure 2-11 から 2-15、Table 2-3 から 2-7 に示す。

いずれの錯体においても平面四配位構造の配位空間を有し、2 種類の配位子における配位窒素原子が *trans* 配置となる *trans-N,N* 型の幾何構造をとった。[Pt(Xppy)(bqnO)]における Pt–O 結合距離は 2.043–2.060 Å と、参照錯体よりも (2.071–2.080 Å) も小さかった。また、*N,O*-配位子の配位原子と中心金属が形成するキレート角 (O–Pt–N 角) を比較すると、[Pt(Xppy)(bqnO)]は 85.6–85.9°、参照錯体では 80.5–81.5°であり、[Pt(Xppy)(bqnO)]がより正方形に近い配位構造をとると明らかにした。さらに、五員環キレート構造を形成する参照錯体の[Pt(Fppy)(phnO)]および[Pt(Xppy)(qnO)]においてはいずれも錯体全体が平面的な構造をとった一方で、[Pt(Xppy)(bqnO)]では bqnO 配位子が配位平面に対して 40°以上立ち上がったバタフライ構造をとった。これは、六員環キレート構造の形成により金属–配位子間距離が小さくなり、bqnO 配位子の 9 位と ppy 配位子の 6'位の水素原子間の立体障害が生じたことに由来すると考えられる。

参照錯体はいずれもシクロメタレート配位子と qnO 配位子が交互に積み重なるようにパッキングしており、最近接の白金–白金間距離は[Pt(Fppy)(phnO)]で 3.6 Å、[Pt(ppy)(qnO)]で 4.6 Å、[Pt(Fppy)(qnO)]で 7.7 Å と、いずれも白金のファンデルワールス半径 (1.75 Å [18]) の 2 倍よりも大きいことから、結晶中における白金間相互作用はないと示唆された。一方、[Pt(ppy)(bqnO)]は 2 つの錯体が向かうあったユニットを形成しており、[Pt(Fppy)(bqnO)]では錯体が積み重なるよ

うに集積していた。また、最近接の白金－白金間距離は[Pt(ppy)(bqnO)]で 6.5 Å、
[Pt(Fppy)(bqnO)]で 4.4 Å と参照錯体と同様に白金間相互作用がないと示唆され
た。

Table 2-1 [Pt(ppy)L]の中心金属と配位原子の結合距離とキレート角.

[Pt(ppy)(bqnO)]		[Pt(ppy)(qnO)]	
Pt01–O002	2.060(3) Å	Pt01–O002	2.076(7) Å
Pt01–N003	2.016(3) Å	Pt01–N003	1.989(8) Å
Pt01–N004	2.041(4) Å	Pt01–N004	2.036(8) Å
Pt01–C005	1.996(4) Å	Pt01–C00C	2.020(9) Å
O002–Pt01–N004	85.9(1)°	O002–Pt01–N004	80.6(3)°
N003–Pt01–C005	80.6(2)°	N003–Pt01–C00C	80.6(4)°

Table 2-2 [Pt(Fppy)L]の中心金属と配位原子の結合距離とキレート角.

[Pt(Fppy)(bqnO)]		[Pt(Fppy)(phnO)]		[Pt(Fppy)(qnO)]	
Pt01–O004	2.043(2) Å	Pt01–O004	2.071(5) Å	Pt01–O004	2.080(4) Å
Pt01–N005	2.001(2) Å	Pt01–N005	2.021(4) Å	Pt01–N00C	1.996(4) Å
Pt01–N006	2.001(2) Å	Pt01–N006	1.987(5) Å	Pt01–N001	2.024(4) Å
Pt01–C007	2.002(3) Å	Pt01–C007	2.006(7) Å	Pt01–C011	1.992(6) Å
O004–Pt01–N006	85.60(9)°	O004–Pt01–N005	81.5(2)°	O004–Pt01–N001	80.8(2)°
N005–Pt01–C007	80.8(1)°	N006–Pt01–C007	80.6(3)°	N00C–Pt01–C011	80.5(2)°

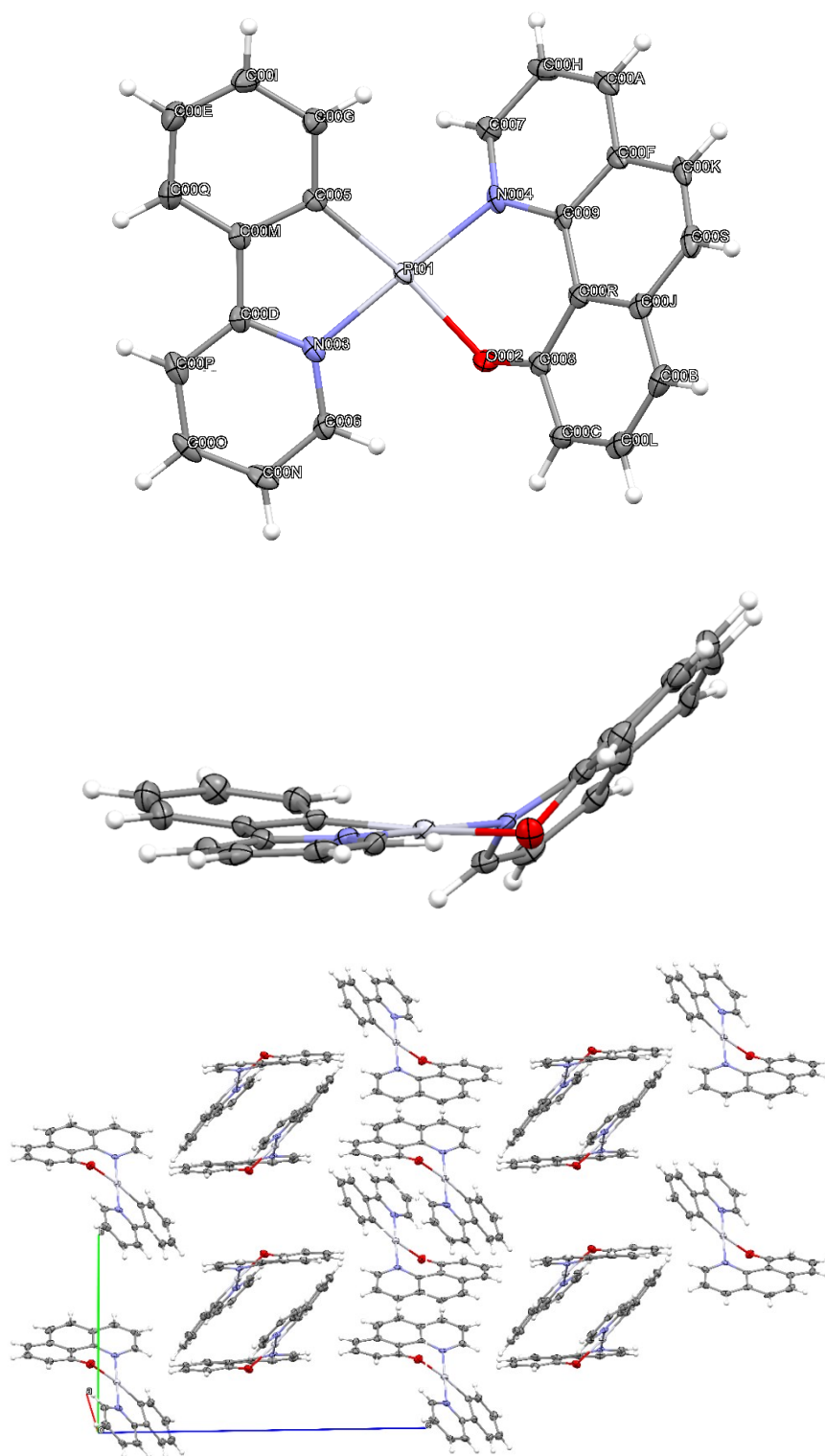


Figure 2-11. [Pt(ppy)(bqnO)]の結晶構造 (Ellipsoids at 50% probability level) : (上) 上面図、(中) 側面図および (下) パッキング.

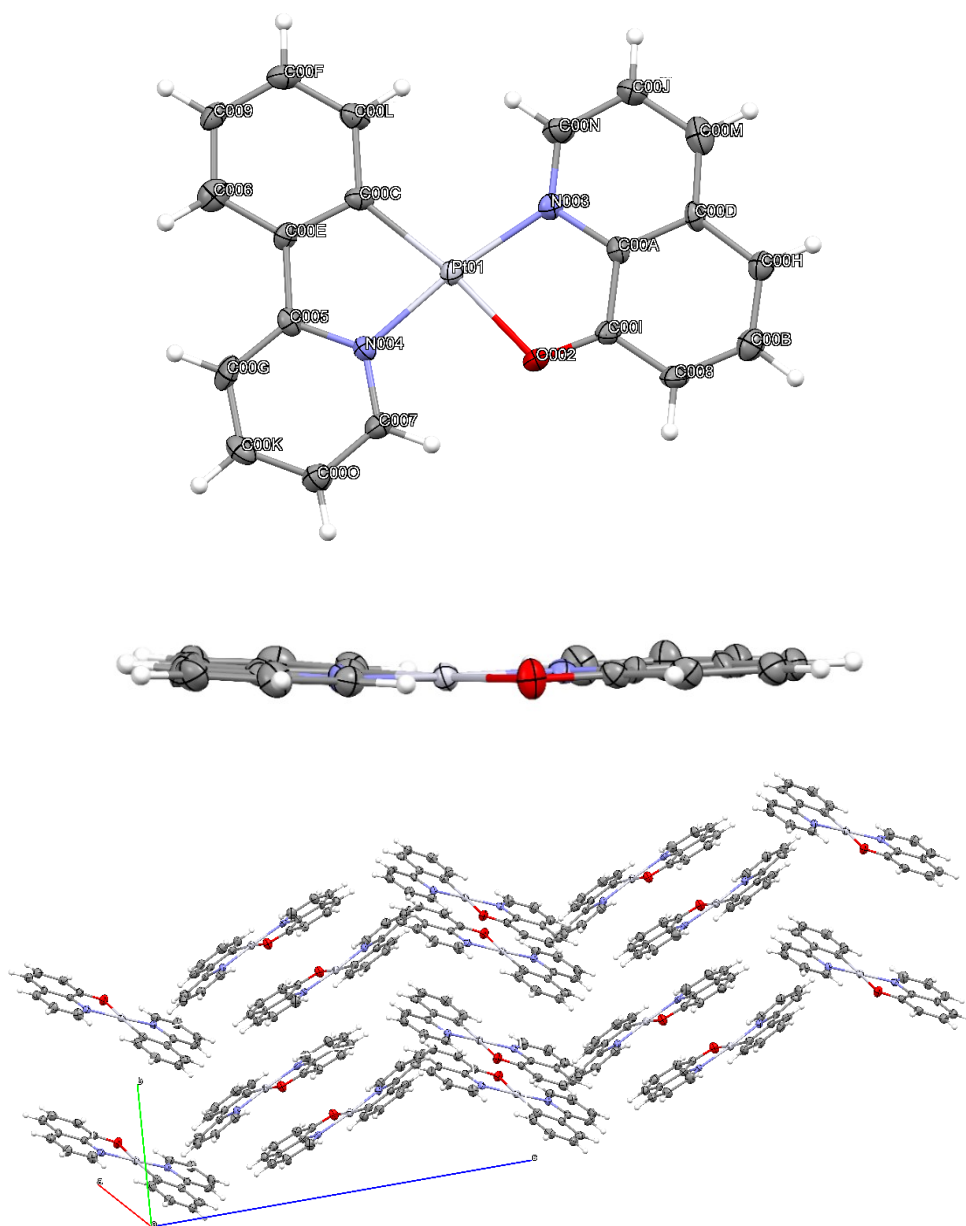


Figure 2-12. [Pt(ppy)(qnO)]の結晶構造（Ellipsoids at 50% probability level）：（上）上面図、（中）側面図および（下）パッキング．

Table 2-3. [Pt(ppy)(bqnO)]および[Pt(ppy)(qnO)]の結晶構造データ.

	[Pt(ppy)(bqnO)]	[Pt(ppy)(qnO)]
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ OPt	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ OPt
Formula weight	543.48	493.42
Temperature / K	93.15	93.15
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	8.2534(3)	9.3490(3)
<i>b</i> / Å	11.5337(4)	7.6806(2)
<i>c</i> / Å	18.4111(6)	20.5624(6)
α / °	90	90
β / °	91.164(3)	90.783(3)
γ / °	90	90
Volume / Å ³	1752.23(10)	1476.36(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	2.060	2.220
μ / mm ⁻¹	8.026	9.513
<i>F</i> (000)	1040.0	936.0
Crystal size / mm ³	1.156 × 0.735 × 0.371	0.221 × 0.201 × 0.069
2 θ range for data collection / °	4.168 to 52.744	4.812 to 52.742
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-6 ≤ <i>k</i> ≤ 9
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	12316	7715
Independent reflections	3575	3015
	[<i>R</i> _{int} = 0.0356, <i>R</i> _{sigma} = 0.0291]	[<i>R</i> _{int} = 0.0317, <i>R</i> _{sigma} = 0.0372]
Data/restraints/parameters	3575/0/254	3015/0/217
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.113	1.047
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0269, <i>wR</i> 2 = 0.0681	<i>R</i> 1 = 0.0494, <i>wR</i> 2 = 0.1292
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0297, <i>wR</i> 2 = 0.0692	<i>R</i> 1 = 0.0562, <i>wR</i> 2 = 0.1347
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.30/-1.29	7.71/-2.97

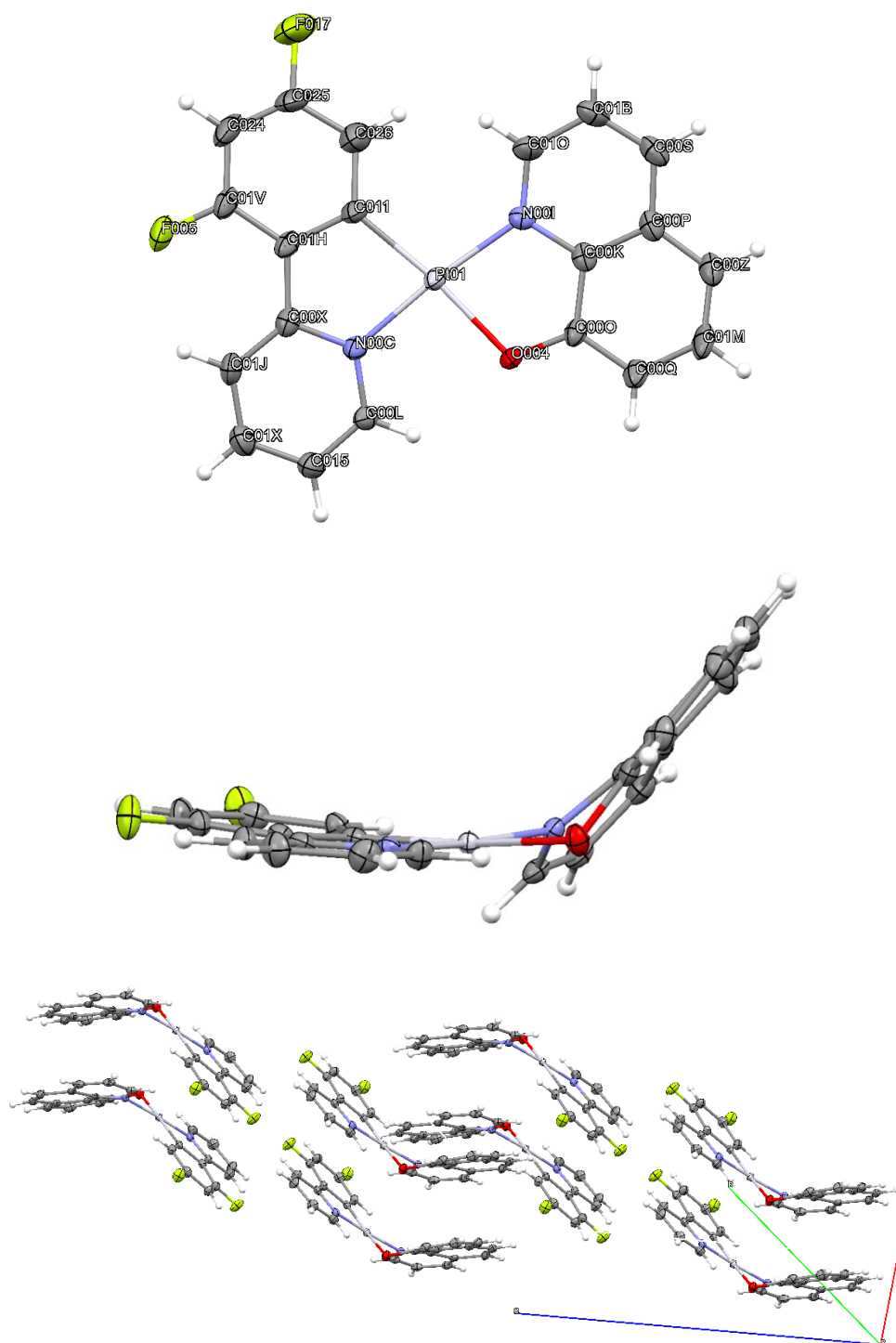


Figure 2-13. [Pt(Fppy)(bqnO)]の結晶構造 (Ellipsoids at 50% probability level) : (上) 上面図、(中) 側面図および (下) パッキング.

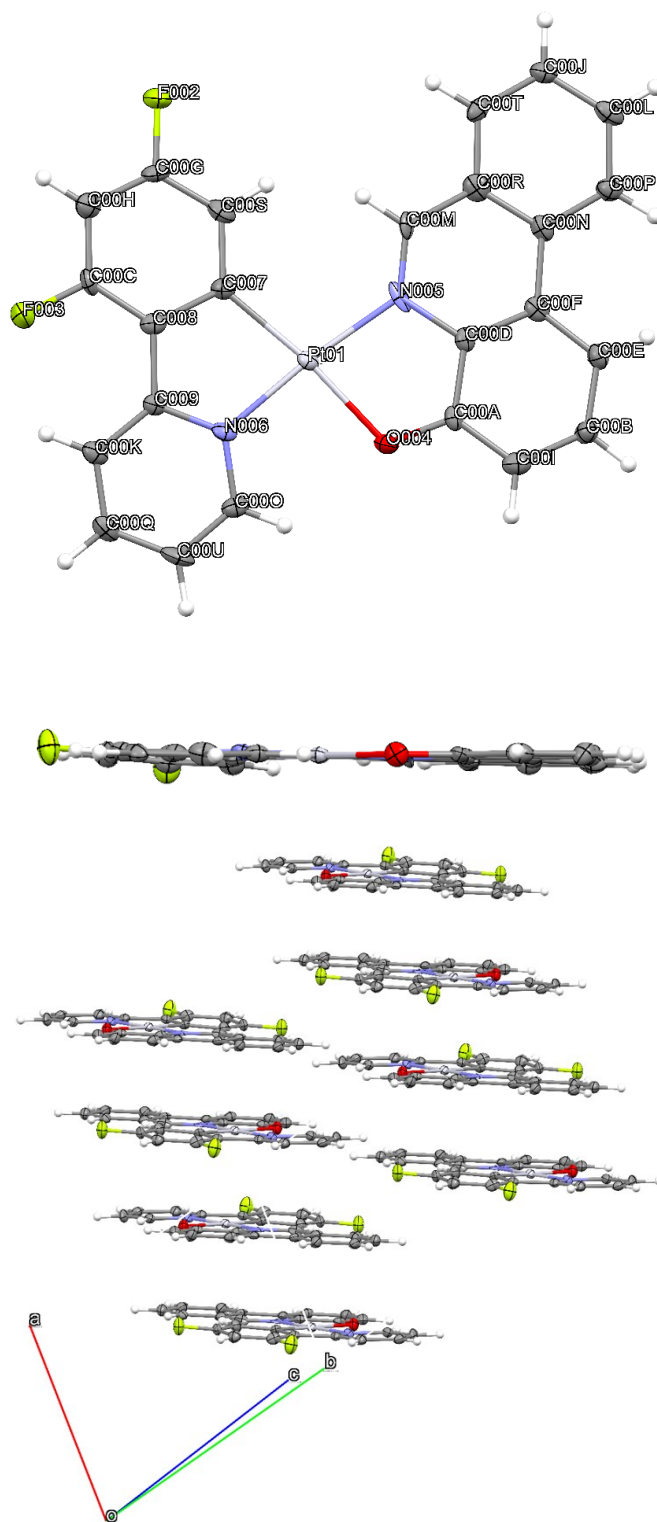


Figure 2-14. [Pt(Fppy)(phnO)]の結晶構造 (Ellipsoids at 50% probability level) : (上) 上面図、(中) 側面図および (下) パッキング.

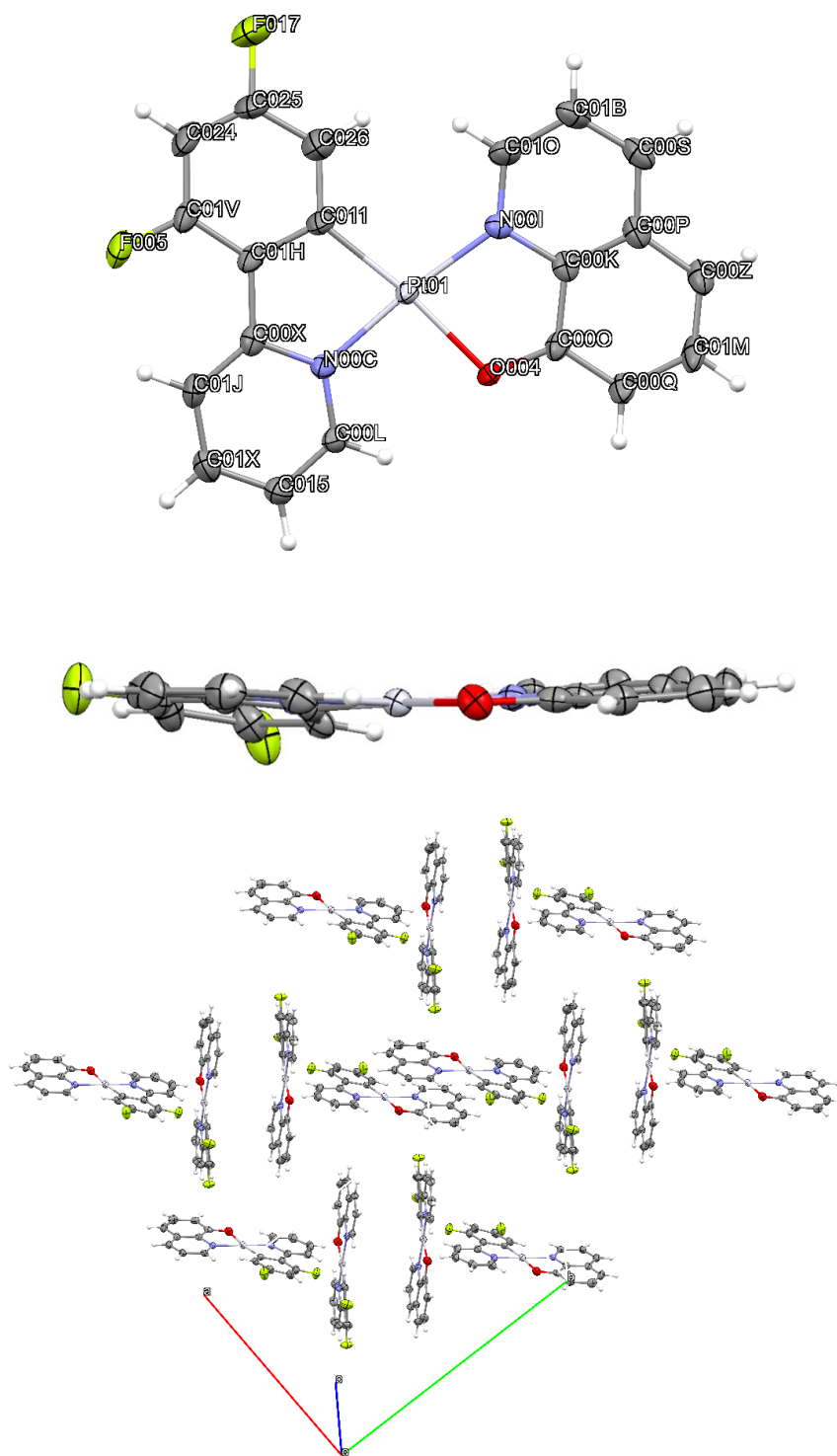


Figure 2-15. [Pt(Fppy)(qnO)]の結晶構造 (Ellipsoids at 50% probability level) : (上) 上面図、(中) 側面図および (下) パッキング.

Table 2-4. [Pt(Fppy)L]の結晶構造データ.

	[Pt(Fppy)(bqnO)]	[Pt(Fppy)(phnO)]	[Pt(Fppy)(qnO)]
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₄ F ₂ N ₂ OPt	C ₂₄ H ₁₄ F ₂ N ₂ OPt	C ₆₀ H ₃₆ F ₆ N ₆ O ₃ Pt ₃
Formula weight	579.46	579.46	1586.22
Temperature / K	123.15	93.15	93.15
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	4.41710(10)	7.4701(4)	14.2321(2)
<i>b</i> / Å	12.5395(3)	9.8640(5)	18.2916(3)
<i>c</i> / Å	16.9548(5)	12.9878(6)	18.4493(3)
α / °	70.275(3)	68.641(4)	90
β / °	86.108(2)	84.327(4)	97.3100(10)
γ / °	86.179(2)	75.255(4)	90
Volume / Å ³	881.00(4)	861.91(8)	4763.83(13)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	2.184	2.233	2.212
μ / mm ⁻¹	8.004	8.182	8.869
<i>F</i> (000)	552.0	552.0	2996.0
Crystal size / mm ³	0.393 × 0.064 × 0.034	0.346 × 0.062 × 0.041	0.092 × 0.077 × 0.068
2 θ range for data collection / °	4.936 to 52.742	4.618 to 52.744	4.452 to 52.742
Index ranges	$-5 \leq h \leq 5$	$-9 \leq h \leq 9$	$-17 \leq h \leq 1$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-12 \leq k \leq 12$	$-22 \leq k \leq 22$
	$-21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq l \leq 16$	$-23 \leq l \leq 22$
Reflections collected	18858	18335	45471
Independent reflections	3620 [<i>R</i> _{int} = 0.0328, <i>R</i> _{sigma} = 0.0232]	3532 [<i>R</i> _{int} = 0.1001, <i>R</i> _{sigma} = 0.0497]	9731 [<i>R</i> _{int} = 0.0306, <i>R</i> _{sigma} = 0.0261]
Data/restraints/parameters	3620/0/271	3532/0/271	9731/0/703
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.115	1.038	1.043
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0156 <i>wR</i> 2 = 0.0369	<i>R</i> 1 = 0.0391 <i>wR</i> 2 = 0.0949	<i>R</i> 1 = 0.0303 <i>wR</i> 2 = 0.0667
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> 1 = 0.0172 <i>wR</i> 2 = 0.0373	<i>R</i> 1 = 0.0409, <i>wR</i> 2 = 0.0959	<i>R</i> 1 = 0.0367, <i>wR</i> 2 = 0.0687
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.61/−0.57	2.98/−2.36	3.82/−1.61

2-5 分子軌道計算による最適化構造

結晶状態はパッキングの影響によって溶液状態とは異なる構造となっている可能性があること、また[Pt(ppy)(phnO)]の単結晶が得られなかったことから、各錯体の基底状態における最適化構造の計算を行った。各錯体における中心金属と配位原子の結合距離とキレート角を Table2-5 および 2-6 にまとめ、各錯体の基底状態における最適化構造を Figure 2-16 および 2-17 に示す。

隣接する 2 つの配位原子が中心金属となす角の合計はシクロメタレート配位子、*N,O*-二座配位子に依存せず 360.3°–360.4°であり、360°に近い値を示したことから、いずれの錯体も平面四配位構造をとると示唆された。[Pt(Xppy)(bqnO)]における Pt–O 結合距離は 2.105–2.116 Å と、参照錯体 (2.126–2.146 Å) よりも小さい値を示すと同時に、その O–Pt–N キレート角 (85.6–85.9°) も参照錯体 (79.2–80.4°) より大きく、結晶構造から得られたものと同様の傾向を示した。さらに、[Pt(Xppy)(bqnO)]の bqnO 配位子は配位平面に対して 35°以上立ち上がっており、結晶構造と類似の構造的特徴が溶液状態においても維持されていると示唆する結果が得られた。

Table 2-5. [Pt(ppy)L]の中心金属と配位原子の結合距離とキレート角.

[Pt(ppy)(bqnO)]		[Pt(ppy)(phnO)]		[Pt(ppy)(qnO)]	
Pt–O (bqnO)	2.116 Å	Pt–O (phnO)	2.139 Å	Pt–O (qnO)	2.146 Å
Pt–N (bqnO)	2.068 Å	Pt–N (phnO)	2.072 Å	Pt–N (qnO)	2.075 Å
Pt–N (ppy)	2.038 Å	Pt–N (ppy)	2.031 Å	Pt–N (ppy)	2.0031 Å
Pt–C (ppy)	2.011 Å	Pt–C (ppy)	2.016 Å	Pt–C (ppy)	2.016 Å
O–Pt–N (bqnO)	85.6°	O–Pt–N (phnO)	79.2°	O–Pt–N (qnO)	79.2°
N–Pt–C (ppy)	80.4°	N–Pt–C (ppy)	80.4°	N–Pt–C (ppy)	80.4°

Table 2-6. [Pt(Fppy)L]の中心金属と配位原子の結合距離とキレート角.

[Pt(Fppy)(bqnO)]		[Pt(Fppy)(phnO)]		[Pt(Fppy)(qnO)]	
Pt–O (bqnO)	2.105 Å	Pt–O (phnO)	2.126 Å	Pt–O (qnO)	2.133 Å
Pt–N (bqnO)	2.069 Å	Pt–N (phnO)	2.072 Å	Pt–N (qnO)	2.077 Å
Pt–N (ppy)	2.037 Å	Pt–N (ppy)	2.029 Å	Pt–N (ppy)	2.028 Å
Pt–C (ppy)	2.006 Å	Pt–C (ppy)	2.011 Å	Pt–C (ppy)	2.010 Å
O–Pt–N (bqnO)	85.5°	O–Pt–N (phnO)	79.3°	O–Pt–N (qnO)	79.3°
N–Pt–C (ppy)	80.5°	N–Pt–C (ppy)	80.3°	N–Pt–C (ppy)	80.4°

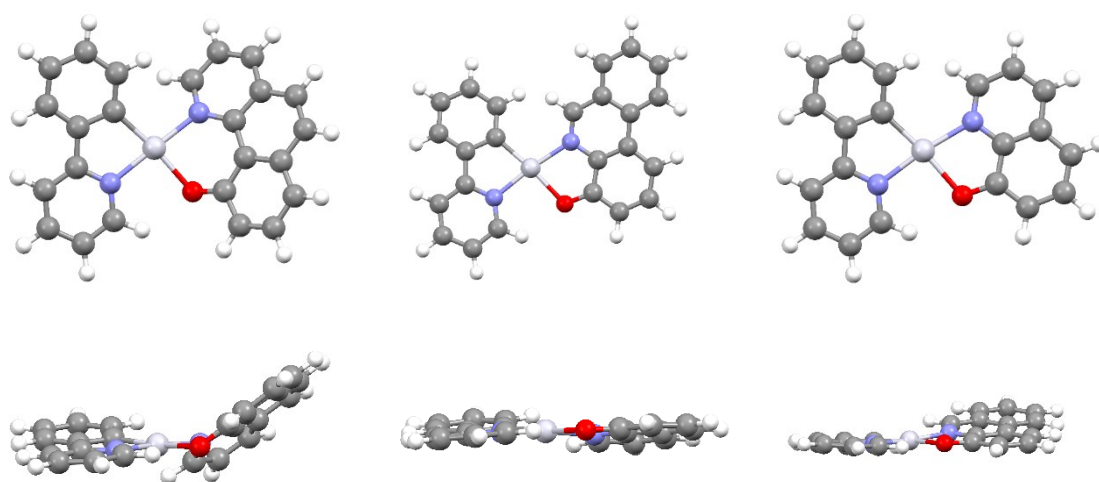


Figure 2-16 最適化構造（上）上面図、（下）側面図、（左から [Pt(ppy)(bqnO)]、[Pt(ppy)(phnO)]、[Pt(ppy)(qnO)]）.

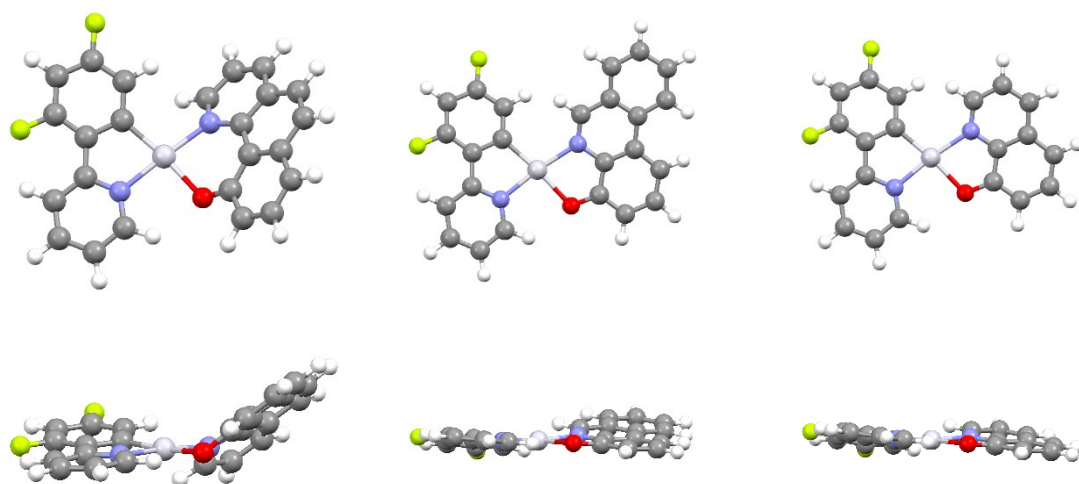


Figure 2-17. 最適化構造（上）上面図、（下）側面図、（左から[Pt(Fppy)(bqnO)]、[Pt(Fppy)(phnO)]、[Pt(Fppy)(qnO)]）。

2-6 まとめ

本章では、六員環キレート構造を有する新規シクロメタレート型白金(II)錯体および五員環キレート構造を有する比較参照用錯体の合成・同定について記述した。参照錯体である[Pt(Xppy)(phnO)]は二段階の配位子合成ならびに錯体への導入によって得られた。各錯体の最適化構造より、六員環キレート構造を有する[Pt(Xppy)(bqnO)]のキレート角は参照錯体よりも大きい約 86° であり、本錯体により正方形に近い配位構造をとると明らかにした。また、[Pt(Xppy)(bqnO)]の中心金属と *N,O*-二座配位子の配位酸素原子の結合距離は、参照錯体より小さい値を示し、bqnO 配位子が配位平面に対して 35° 以上立ち上がったバタフライ構造をとると明らかにした。これらの錯体における構造的特徴は、単結晶 X 線構造解析からも支持された。

第三章 電気化学特性

3-1 はじめに

前章では N,O -二座配位子を有する各種錯体の合成と各錯体の構造的特徴について述べた。本章ではこれらの錯体に対してサイクリックボルタンメトリー測定を行い、その酸化還元挙動を評価する。

3-2 試薬・装置

測定溶媒として N,N -ジメチルホルムアミド (富士フイルム和光純薬、超脱水) を精製せずにそのまま使用し、エタノールから 2 回再結晶したテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩 (TBAPF_6) (富士フイルム和光純薬) を支持電解質として 0.1 M ($=\text{mol/dm}^3$) の濃度で溶解した。ガラスフィルターにより隔離された H 型セルを用い、試料溶液側には作用電極としてグラッシーカーボン電極 (直径 6 mm)、対電極としてコイル状白金線、参照側には 0.01 M の硝酸銀を電解質溶液に溶解した Ag/AgNO_3 電極を挿入した。各錯体を $(1.00 \pm 0.11) \times 10^{-3} \text{ M}$ の濃度で電解質溶液に溶解し、5 分間以上のアルゴンガスバブリングによって脱気してから CH Instruments ALS 電気化学アナライザー (モデル 701C) を用いてスキャンスピード 0.1 V/s でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。また、フェロセン (富士フイルム和光純薬) の電解質溶液を数滴加えて再度測定することにより、酸化還元電位の内部標準とした。以上の測定データ解析には、OriginPro 2020 を用いた。

3-3 サイクリックボルタモグラム

室温 N,N -ジメチルホルムアミド中における各錯体のサイクリックボルタモグラムの Figure 3-1 および Figure 3-2、それぞれの酸化還元電位を Table 3-1 にまとめる。各錯体の酸化還元電位には、電流が限界電流の半分のときの電位である半波電位を用いた。

[Pt(ppy)L]群において -1.32 V (vs. ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc))、[Pt(Fppy)L]群では -1.34 V に可逆的な還元波が観測された。これは N,O -二座配位子の還元によるものと考えられる。さらに、[Pt(ppy)L]群において -2.07 V から -2.16 V に不可逆な還元波が観測され、文献[19]よりこれをシクロメタレート配位子の還元と帰属した。[Pt(Fppy)L]群におけるこの還元波は -2.01 V から -2.10 V と[Pt(ppy)L]群よりも約 0.06 V 正電位に観測された。これは、フルオロ基の導入によりシクロメタレート配位子の π^* 軌道が低エネルギー化したことを示唆している。

またいずれの錯体も不可逆な酸化波を示し、[Pt(ppy)(bqnO)]における酸化波は $+0.31\text{ V}$ と[Pt(ppy)(phnO)] ($+0.23\text{ V}$) および[Pt(ppy)(qnO)] ($+0.29\text{ V}$) よりも正電位に観測された。この酸化波は主として中心金属に由来し、 d^8 金属である白金においては d_{xy} 軌道に対応する。[Pt(ppy)(bqnO)]においては前章で明らかにした通り、六員環キレート構造ゆえに大きなキレート角をもつため、配位原子間に分布をもつ d_{xy} 電子との静電反発が減少し、 d_{xy} 軌道が低エネルギー化したと考えられる。配位平面より立ち上がった bqnO 配位子の π 軌道との相互作用によって、中心金属の d 軌道系が配位空間に対して傾きをもつことも影響していると考えられる。[Pt(Fppy)L]群においても同様の酸化挙動が観測され、その酸化波は[Pt(ppy)L]群よりもおよそ 0.1 V 正電位側に観測された。この挙動は、電子求引性のフルオロ基によって錯体の基底状態軌道が安定化したことで説明できる。

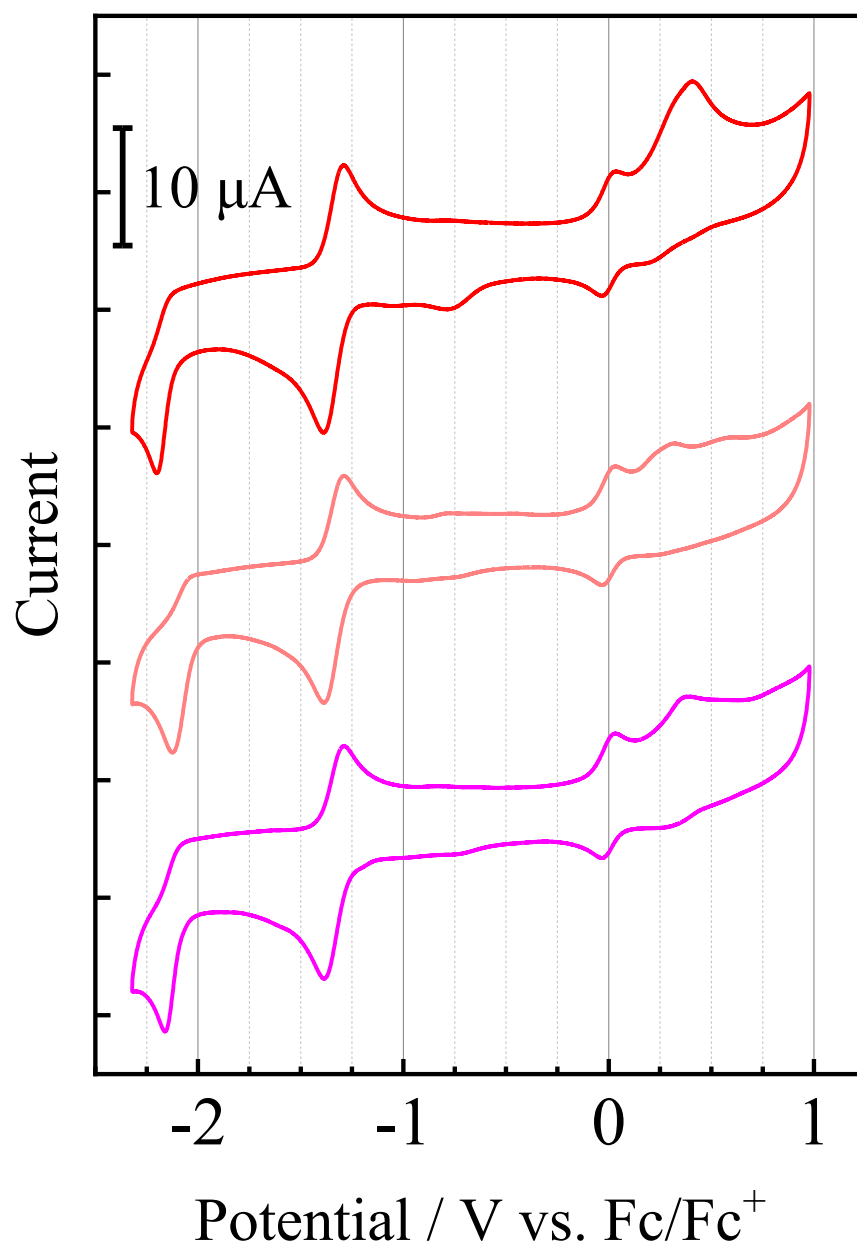


Figure 3-1. 室温 N,N -ジメチルホルムアミド中における $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bqnO})]$ (赤)、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{phnO})]$ (薄赤)、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ (ピンク) のサイクリックボルタモグラム.

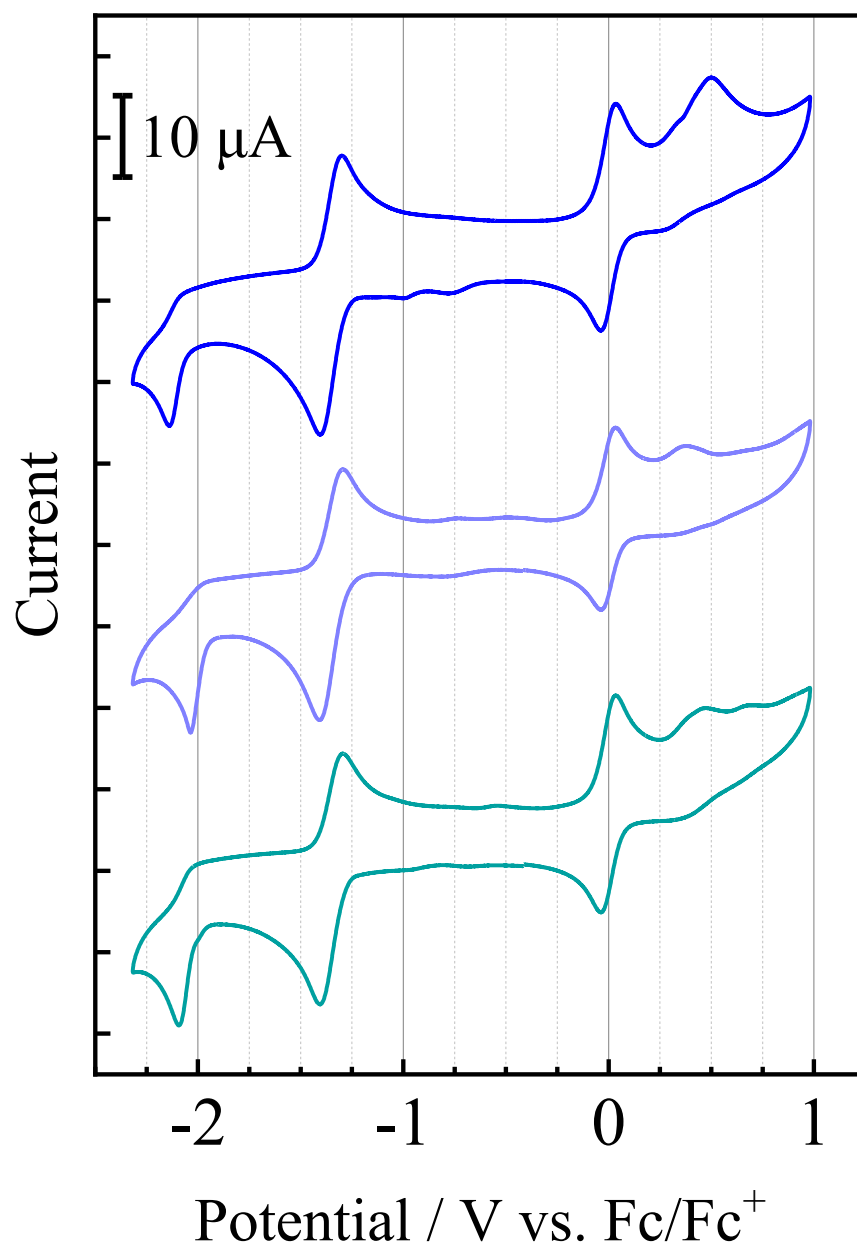


Figure 3-2. 室温 N,N -ジメチルホルムアミド中における $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{bqnO})]$ (青)、 $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{phnO})]$ (藤色)、 $[\text{Pt}(\text{Fppy})(\text{qnO})]$ (青緑) のサイクリックボルタモグラム。

Table 3-1. 室温 *N,N*-ジメチルホルムアミド中における各錯体の酸化還元特性.

Complex	$E_{1/2}$ / V vs. Fc^+/Fc		
[Pt(ppy)(bqnO)]	−2.16	−1.32	+0.31
[Pt(ppy)phnO)]	−2.07	−1.32	+0.23
[Pt(ppy)(qnO)]	−2.12	−1.32	+0.29
[Pt(Fppy)(bqnO)]	−2.10	−1.34	+0.41
[Pt(Fppy)phnO)]	−2.01	−1.34	+0.33
[Pt(Fppy)(qnO)]	−2.05	−1.34	+0.39

3-4 まとめ

本章では六員環キレート構造を有する新規シクロメタレート型白金(II)錯体に対する電気化学測定を行い、参照錯体のものと比較・検討した。[Pt(Xppy)(bqnO)]においては、参照錯体よりも正電位側に酸化波が観測され、六員環キレート構造の影響による d_{xy} 軌道の安定化が示唆された。このような酸化還元挙動の違いは、錯体の光化学物性にも影響するものと期待される。

第四章 光吸収特性

4-1 はじめに

前章では *N,O*-二座配位子を有する白金(II)錯体に対する電気化学測定を実施し、六員環キレート構造の導入によってその酸化還元挙動が変化することを実験的に明らかにした。本章ではこれらの錯体の吸収スペクトルを比較、分子軌道計算の結果とともに評価する。

4-2 試薬・装置

分光測定の実験としてトルエン（スペクトロゾール®、同仁化学研究所）を精製せずにそのまま使用した。Hitachi High-Technologies U-3900 型分光光度計を用い、スリット幅 1 nm、スキャンスピード 120 nm/min として吸収スペクトルを測定した。以上の測定データの解析には、OriginPro 2020 を用いた。

時間依存 DFT (time-dependent DFT : TD-DFT) 法を用いて、第二章にて得られた最適化構造に対して最低エネルギー励起状態から 50 の励起一重項遷移の遷移エネルギーおよび振動子強度を計算した。構造最適化と同じく溶媒としてトルエンを PCM により考慮し、B3LYP/LanL2DZ|6-311+G(d,p)レベルを使用した。計算はすべて Gaussian16W プログラム (Revision A.03) により行い、分子軌道の分布は GaussView 6.0.16 [20] により可視化した。

4-3 紫外-可視吸収スペクトル

室温トルエン中における各錯体の吸収スペクトルを以下に示す手順で測定した。なお、いずれの錯体についても測定波長領域におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。

[Pt(ppy)(bqnO)] : 2.30×10^{-5} M に調製したトルエン溶液を 20、40、60、80、100vol% に希釈し、吸収スペクトルを測定した。309 nm における吸光度を各試料の濃度に対しプロットし、その近似直線（相関係数 0.99999）の傾きからモル吸光係数を $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と決定した。

[Pt(ppy)(phnO)] : 4.36×10^{-5} M の溶液を用い、[Pt(ppy)(bqnO)] と同様の操作によって 324 nm におけるモル吸光係数を $1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 0.99999) と決定した。

[Pt(ppy)(qnO)] : 6.26×10^{-5} M の溶液を用い、[Pt(ppy)(bqnO)] と同様の操作によって 310 nm におけるモル吸光係数を $0.83 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 0.99991) と決定した。

[Pt(Fppy)(bqnO)] : 4.86×10^{-5} M の溶液を用い、[Pt(ppy)(bqnO)] と同様の操作によって 310 nm におけるモル吸光係数を $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 0.99999) と決定した。

[Pt(Fppy)(phnO)] : 2.51×10^{-5} M の溶液を用い、[Pt(ppy)(bqnO)] と同様の操作によって 323 nm におけるモル吸光係数を $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 1.0000) と決定した。

[Pt(Fppy)(qnO)] : 4.68×10^{-5} M の溶液を用い、[Pt(ppy)(bqnO)] と同様の操作によって 304 nm におけるモル吸光係数を $0.95 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 0.99998) と決定した。

室温トルエン中における各錯体の吸収スペクトルを Figure 4-1、それぞれの極大波長とそのモル吸光係数をまとめた表を Table 4-1 に示す。いずれの錯体も紫外線領域に複数の吸収帯を示した。可視光領域における吸収帯は *N,O*-二座配位

子によって大きく異なっており、[Pt(Xppy)(bqnO)]および[Pt(Xppy)(phnO)]における最低エネルギー吸収帯は[Pt(Xppy)(qnO)]のもと比較して大きく長波長化した。さらに[Pt(Xppy)(bqnO)]は、420 nm 付近に参照錯体では観測されない新たな吸収帯を示し、それゆえ 480 nm より短波長側に広く吸光係数 $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える吸収を示した。これらの吸収帯の帰属は次節にて議論する。

[Pt(Fppy)L]の最低エネルギー吸収帯は、対応する[Pt(ppy)L]のものと比較しておよそ 300 cm^{-1} 高エネルギー側に観測された。これはシクロメタレート配位子内に存在するフルオロ基の電子求引性により、錯体の基底状態軌道が安定化したと考えられ、電気化学測定によって得られた結果を支持するものである。

Table 4-1. 室温トルエン中における各錯体の光吸収特性.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$					
[Pt(ppy)(bqnO)]	308 (1.1)	319 (0.99)	360 (0.90)	427 (0.46)	492 (0.34)	
[Pt(ppy)(phnO)]	312 (1.3)	324 (1.5)	377 (0.78)		495 (0.31)	
[Pt(ppy)(qnO)]	310 (0.83)	323 (0.72)	374 (0.72)		481 (0.53)	
[Pt(Fppy)(bqnO)]	310 (1.1)	321 (1.1)	354 (0.95)	418 (0.44)	487 (0.39)	
[Pt(Fppy)(phnO)]	310 (2.1)	323 (2.4)	371 (1.2)		485 (0.51)	
[Pt(Fppy)(qnO)]	304 (0.95)	326 (0.80)	368 (0.75)		474 (0.60)	

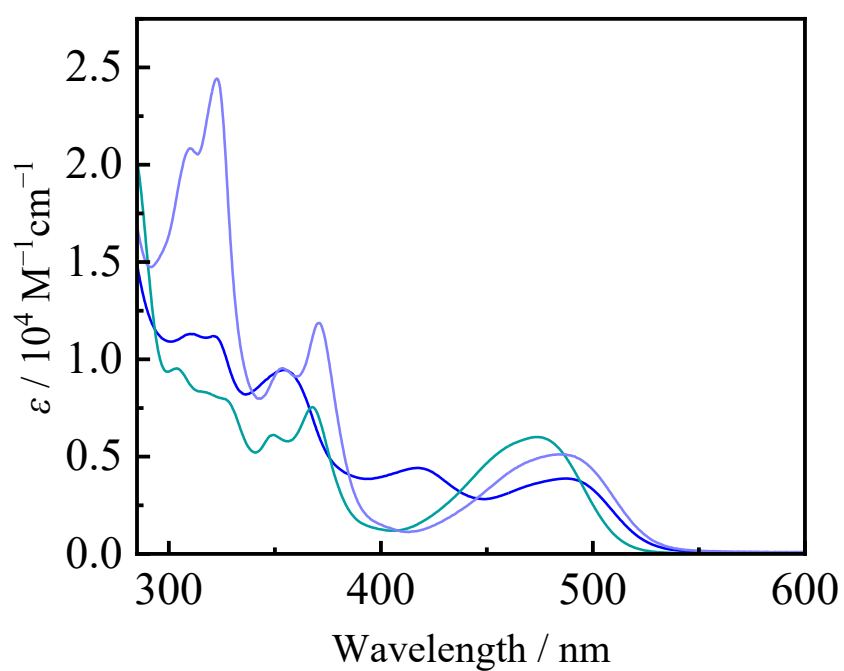
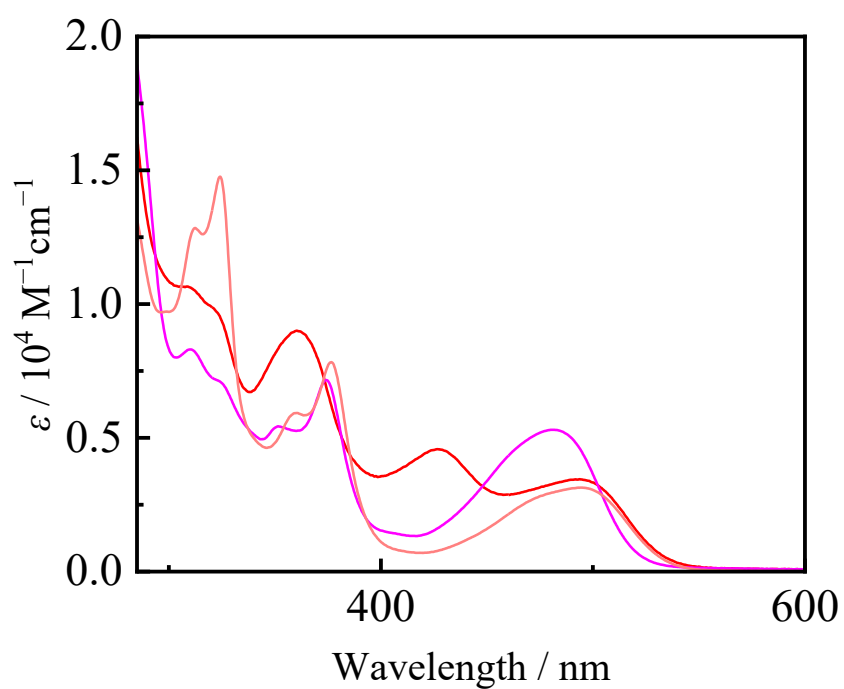


Figure 4-1. 室温トルエン中における [Pt(ppy)(bqnO)] (赤)、[Pt(ppy)(phnO)] (薄赤)、[Pt(ppy)(qnO)] (ピンク)、[Pt(Fppy)(bqnO)] (青)、[Pt(Fppy)(phnO)] (藤色)、[Pt(Fppy)(qnO)] (青緑) の吸収スペクトル.

4-4 TD-DFT 計算

TD-DFT 計算より得られた遷移エネルギーと振動子強度を実測の吸収スペクトルと比較したものを Figure 4-2 および 4-3 に示す。また、各錯体の遷移エネルギーおよび振動子強度を、最低エネルギー遷移と振動子強度が 0.03 以上の遷移を抜粋して Table 4-2 から 4-7 にまとめた。なお Figure 4-2 および 4-3 では、TD-DFT 法における遷移エネルギーの過小評価を補正するために、遷移エネルギーを 5% 高エネルギーシフトさせて表示した。

TD-DFT 計算の結果は実測の吸収スペクトルとよく一致しており、計算結果が実際の系をよく再現していると考えられる。いずれの錯体においても、480 nm より長波長側に観測された吸収帯は、最高エネルギー占有分子軌道 (HOMO) から最低エネルギー非占有分子軌道 (LUMO) への遷移 (S_1) に由来した。Figure 4-5 および 4-6 と Table 4-8 から 4-13 に示す通り、シクロメタレート配位子や *N,O*-二座配位子に依らず HOMO は白金原子と *N,O*-二座配位子のフェノレート部位、LUMO は主に二つのピリジン部位に局在していたため、 S_1 状態を MLCT とフェノレート部位からピリジン部位への配位子内電荷移動遷移 (intraligand charge transfer; ILCT) が混合した励起状態に帰属した。[Pt(Xppy)(bqnO)] における S_1 の振動子強度は、参照錯体のものよりも小さかった。これは、bqnO 配位子が配位平面に対して立ち上がっていることによって中心金属の d_{xy} 軌道と π^* 軌道の重なりが小さくなり、波動関数の重なりが低下したことで説明できる。

[Pt(Xppy)(bqnO)] で観測された 420 nm 付近に極大を有する吸収帯は HOMO \rightarrow LUMO+1 遷移 (S_2) に由来し、それぞれの分子軌道から中心金属とフェノレート部位からシクロメタレート配位子のピリジン部位への MLCT/LLCT 遷移 (LLCT = ligand-to-ligand charge transfer) に帰属した。さらに、[Pt(Xppy)(bqnO)]

の 360 nm 付近に極大を有する吸収帯を bqnO 配位子への MLCT 遷移、320 nm 付近の吸収帯をフェノラート部位からピリジン部位への ILCT 遷移と帰属した。参照錯体において同種の電子遷移は 370 nm 付近の吸収帯に対応し、さらに 320 nm 付近の吸収帯をキノリン部位への MLCT 遷移に帰属した。

また、[Pt(Fppy)L]群の S_1 は [Pt(ppy)L]群のものより 0.03 eV 程度高エネルギー化した。これは第三章で記述した通り、フルオロ基の導入による HOMO の安定化に起因するものであり、分子軌道計算により得られた軌道エネルギーにおいても再現された。

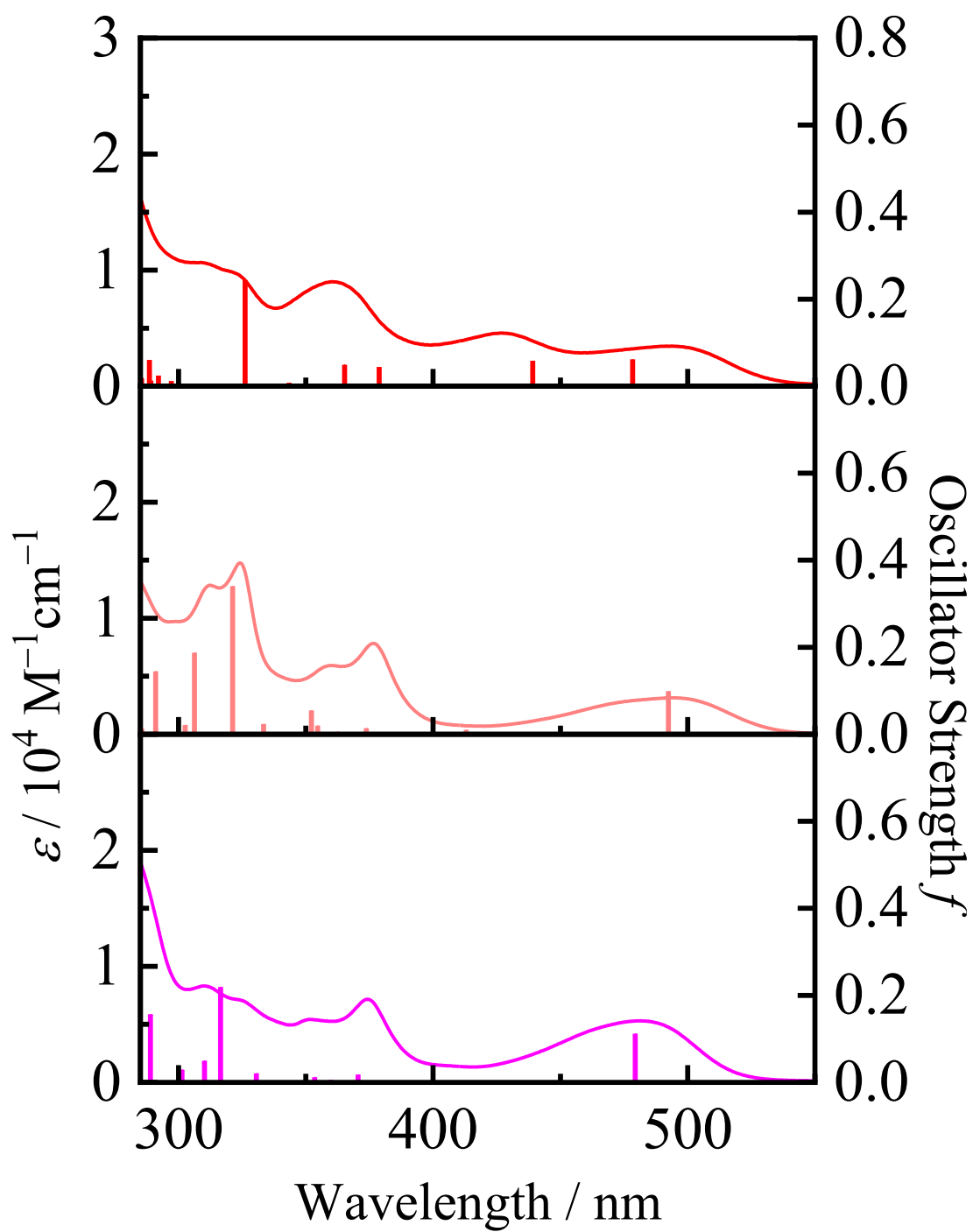


Figure 4-2. [Pt(ppy)(bqnO)] (赤)、[Pt(ppy)(phnO)] (薄赤)、[Pt(ppy)(qnO)] (ピンク) に対する TD-DFT 計算の結果 (棒グラフ) と室温トルエン中における吸収スペクトルの比較.

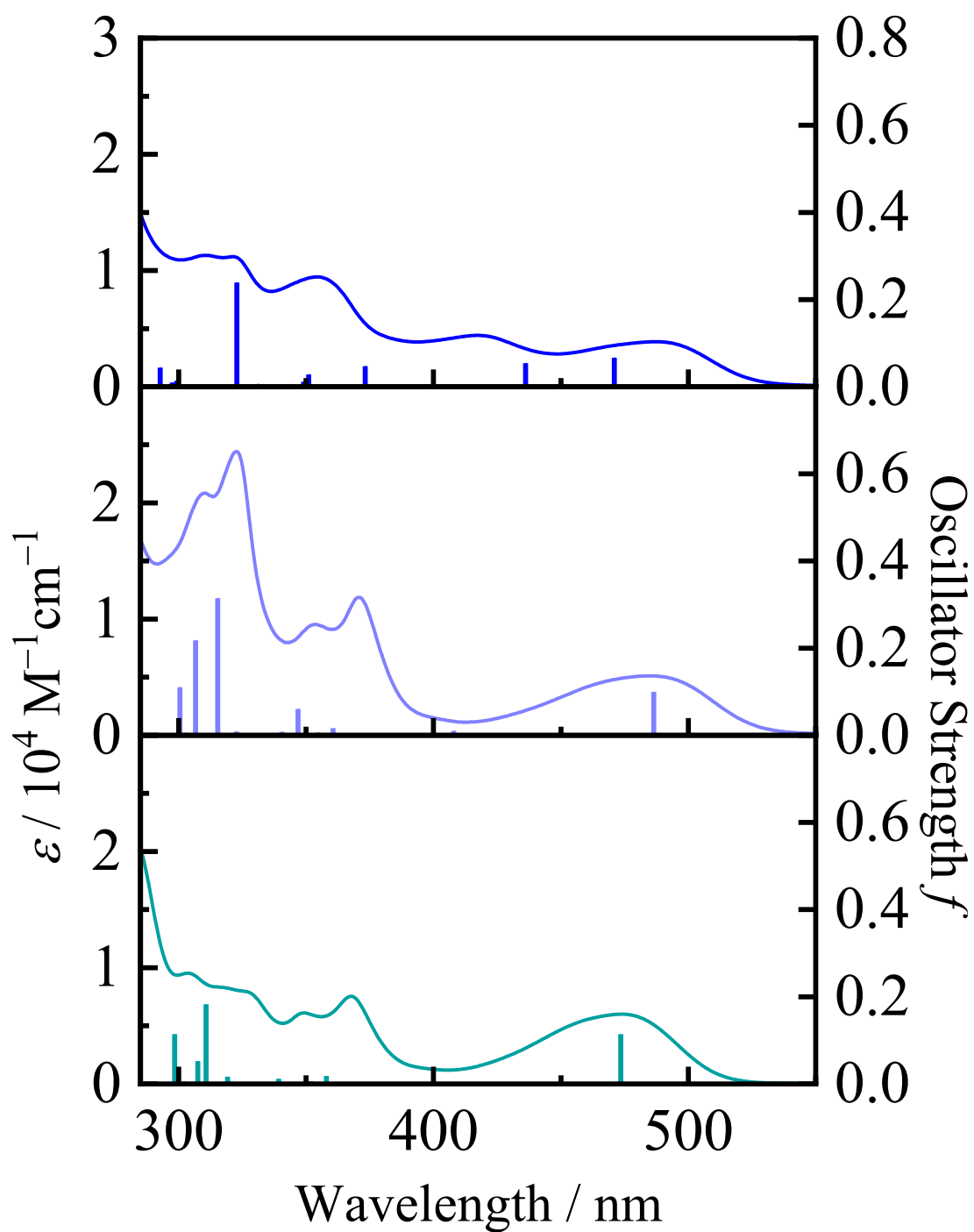


Figure 4-3. [Pt(Fppy)(bqnO)] (青)、[Pt(Fppy)(phnO)] (藤色)、[Pt(Fppy)(qnO)] (青緑) に対する TD-DFT 計算の結果 (棒グラフ) と室温トルエン中における吸収スペクトルの比較.

Table 4-2. [Pt(ppy)(bqnO)]の遷移エネルギーと振動子強度（抜粋）.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	HOMO → LUMO	2.4620 eV (503.58 nm)	0.0615
S ₂	HOMO → LUMO+1	2.6824 eV (462.22 nm)	0.0586
S ₃	HOMO → LUMO+2	3.1095 eV (398.73 nm)	0.0441
S ₄	HOMO-1 → LUMO	3.2248 eV (384.47 nm)	0.0491
S ₉	HOMO-3 → LUMO	3.6114 eV (343.31 nm)	0.2442
S ₁₇	HOMO-6 → LUMO (15%)	4.0820 eV (303.73 nm)	0.0604
	HOMO-5 → LUMO (16%)		
	HOMO-5 → LUMO+1 (26%)		
	HOMO-4 → LUMO (18%)		
	HOMO-1 → LUMO+2 (10%)		
	HOMO-1 → LUMO+3 (15%)		
S ₂₁	HOMO-5 → LUMO+1 (46%)	4.2435 eV (292.17 nm)	0.0818
	HOMO-4 → LUMO+1 (43%)		
	HOMO → LUMO+8 (11%)		
S ₂₃	HOMO-7 → LUMO+1 (10%)	4.3608 eV (284.32 nm)	0.0625
	HOMO-6 → LUMO+1 (28%)		
	HOMO-3 → LUMO+1 (10%)		
	HOMO → LUMO+5 (52%)		
S ₂₄	HOMO-7 → LUMO (26%)	4.4026 eV (281.62 nm)	0.0648
	HOMO-7 → LUMO+1 (21%)		
	HOMO-6 → LUMO+1 (53%)		

Table 4-3. [Pt(ppy)(phnO)]の遷移エネルギーと振動子強度（抜粋）.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	HOMO → LUMO	2.3918 eV (518.37 nm)	0.0989
S ₆	HOMO-3 → LUMO (14%) HOMO → LUMO+2 (19%) HOMO → LUMO+3 (67%)	3.3444 eV (370.72 nm)	0.0549
S ₉	HOMO-5 → LUMO (17%) HOMO-4 → LUMO (37%) HOMO-3 → LUMO (46%)	3.6664 eV (338.16 nm)	0.3401
S ₁₀	HOMO-5 → LUMO (19%) HOMO-4 → LUMO (44%) HOMO-1 → LUMO+2 (14%) HOMO-1 → LUMO+3 (10%) HOMO → LUMO+3 (13%)	3.8458 eV (322.39 nm)	0.1876
S ₁₃	HOMO-5 → LUMO (29%) HOMO-5 → LUMO+1 (12%) HOMO-4 → LUMO+1 (9%) HOMO-3 → LUMO+1 (18%) HOMO-1 → LUMO+2 (32%)	4.0481 eV (306.28 nm)	0.1448
S ₁₇	HOMO-4 → LUMO+1 (11%) HOMO-3 → LUMO (12%) HOMO-1 → LUMO+2 (29%) HOMO-1 → LUMO+3 (48%)	4.1677 eV (297.49 nm)	0.0443
S ₁₈	HOMO → LUMO+4	4.2306 eV (293.06 nm)	0.0550
S ₂₁	HOMO-5 → LUMO+1 (84%) HOMO-4 → LUMO+3 (16%)	4.3620 eV (284.24 nm)	0.1294

Table 4-4. [Pt(ppy)(qnO)]の遷移エネルギーと振動子強度（抜粋）.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	HOMO → LUMO	2.4567 eV (504.67 nm)	0.1119
S ₈	HOMO-3 → LUMO	3.7216 eV (333.15 nm)	0.2190
S ₉	HOMO-5 → LUMO (16%) HOMO-3 → LUMO (27%) HOMO → LUMO+3 (57%)	3.7969 eV (326.54 nm)	0.0496
S ₁₂	HOMO-3 → LUMO+1 (29%) HOMO-1 → LUMO+2 (71%)	4.0764 eV (304.15 nm)	0.1567
S ₁₅	HOMO-4 → LUMO (16%) HOMO-3 → LUMO+1 (56%) HOMO-2 → LUMO+4 (16%) HOMO-2 → LUMO+5 (12%)	4.1893 eV (295.95 nm)	0.0430
S ₁₆	HOMO-4 → LUMO+1 (45%) HOMO-3 → LUMO+2 (22%) HOMO-2 → LUMO+4 (14%) HOMO-2 → LUMO+5 (9%) HOMO-1 → LUMO+2 (10%)	4.3787 eV (283.15 nm)	0.0573
S ₁₇	HOMO-2 → LUMO+4 (52%) HOMO-2 → LUMO+5 (34%) HOMO-2 → LUMO+6 (14%)	4.3882 eV (282.54 nm)	0.0504

Table 4-5. [Pt(Fppy)(bqnO)]の遷移エネルギーと振動子強度（抜粋）.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	HOMO → LUMO	2.5008 eV (495.78 nm)	0.0662
S ₂	HOMO → LUMO+1	2.7009 eV (459.05 nm)	0.0540
S ₃	HOMO → LUMO+2	3.1561 eV (392.85 nm)	0.0471
S ₉	HOMO-3 → LUMO	3.6484 eV (339.83 nm)	0.2392
S ₁₃	HOMO-5 → LUMO (46%)	4.0232 eV (308.17 nm)	0.0439
	HOMO-4 → LUMO (39%)		
	HOMO → LUMO+4 (15%)		
S ₁₉	HOMO-5 → LUMO+1 (33%)	4.2251 eV (293.44 nm)	0.0907
	HOMO → LUMO+5 (67%)		
S ₂₂	HOMO-6 → LUMO+1 (29%)	4.3138 eV (287.41 nm)	0.0717
	HOMO-3 → LUMO+3 (18%)		
	HOMO-1 → LUMO+3 (53%)		
S ₂₃	HOMO-7 → LUMO (25%)	4.3391 eV (285.74 nm)	0.2134
	HOMO-6 → LUMO (11%)		
	HOMO-3 → LUMO+2 (30%)		
	HOMO-1 → LUMO+3 (21%)		
	HOMO → LUMO+5 (13%)		

Table 4-6. [Pt(Fppy)(phnO)]の遷移エネルギーと振動子強度（抜粋）.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	HOMO → LUMO	2.4215 eV (512.01 nm)	0.0996
S ₅	HOMO → LUMO+2	3.3964 eV (365.05 nm)	0.0603
S ₉	HOMO-5 → LUMO (30%) HOMO-4 → LUMO (50%) HOMO-1 → LUMO+1 (20%)	3.7358 eV (331.88 nm)	0.3143
S ₁₀	HOMO-5 → LUMO (20%) HOMO-4 → LUMO (24%) HOMO-3 → LUMO (35%) HOMO-1 → LUMO+2 (8%) HOMO → LUMO+2 (13%)	3.8407 eV (322.81 nm)	0.2177
S ₁₂	HOMO-5 → LUMO	3.9196 eV (316.32 nm)	0.1099
S ₁₉	HOMO-3 → LUMO+1 (30%) HOMO-1 → LUMO+2 (70%)	4.3428 eV (285.49 nm)	0.0623
S ₂₀	HOMO-4 → LUMO+1 (17%) HOMO-3 → LUMO+2 (9%) HOMO-2 → LUMO+4 (16%) HOMO-2 → LUMO+5 (23%) HOMO-2 → LUMO+6 (10%) HOMO → LUMO+6 (25%)	4.3812 eV (282.99 nm)	0.0837

Table 4-7. [Pt(Fppy)(qnO)]の遷移エネルギーと振動子強度（抜粋）.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	HOMO → LUMO	2.4874 eV (498.44 nm)	0.1140
S ₈	HOMO-4 → LUMO (44%) HOMO-3 → LUMO (56%)	3.7900 eV (327.13 nm)	0.1830
S ₉	HOMO-5 → LUMO (15%) HOMO-4 → LUMO (15%) HOMO-3 → LUMO (27%) HOMO → LUMO+3 (43%)	3.8301 eV (323.71 nm)	0.0526
S ₁₁	HOMO-4 → LUMO	3.9472 eV (314.11 nm)	0.1144
S ₁₂	HOMO-1 → LUMO+2 (73%) HOMO → LUMO+5 (27%)	4.1925 eV (295.73 nm)	0.0417
S ₁₆	HOMO-5 → LUMO (23%) HOMO-3 → LUMO+1 (18%) HOMO → LUMO+4 (59%)	4.3455 eV (285.32 nm)	0.0514

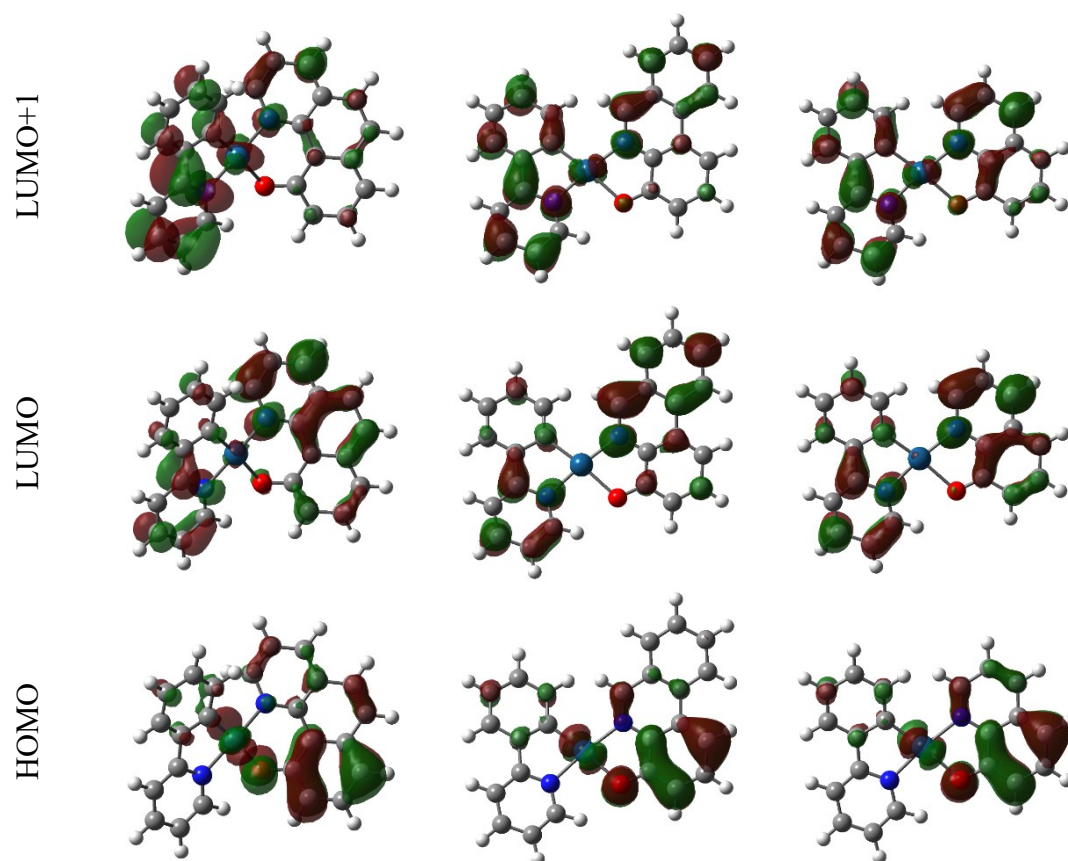


Figure 4-5. [Pt(ppy)(bqnO)] (左)、[Pt(ppy)(phnO)] (中)、[Pt(ppy)(qnO)] (右) の分子軌道の分布.

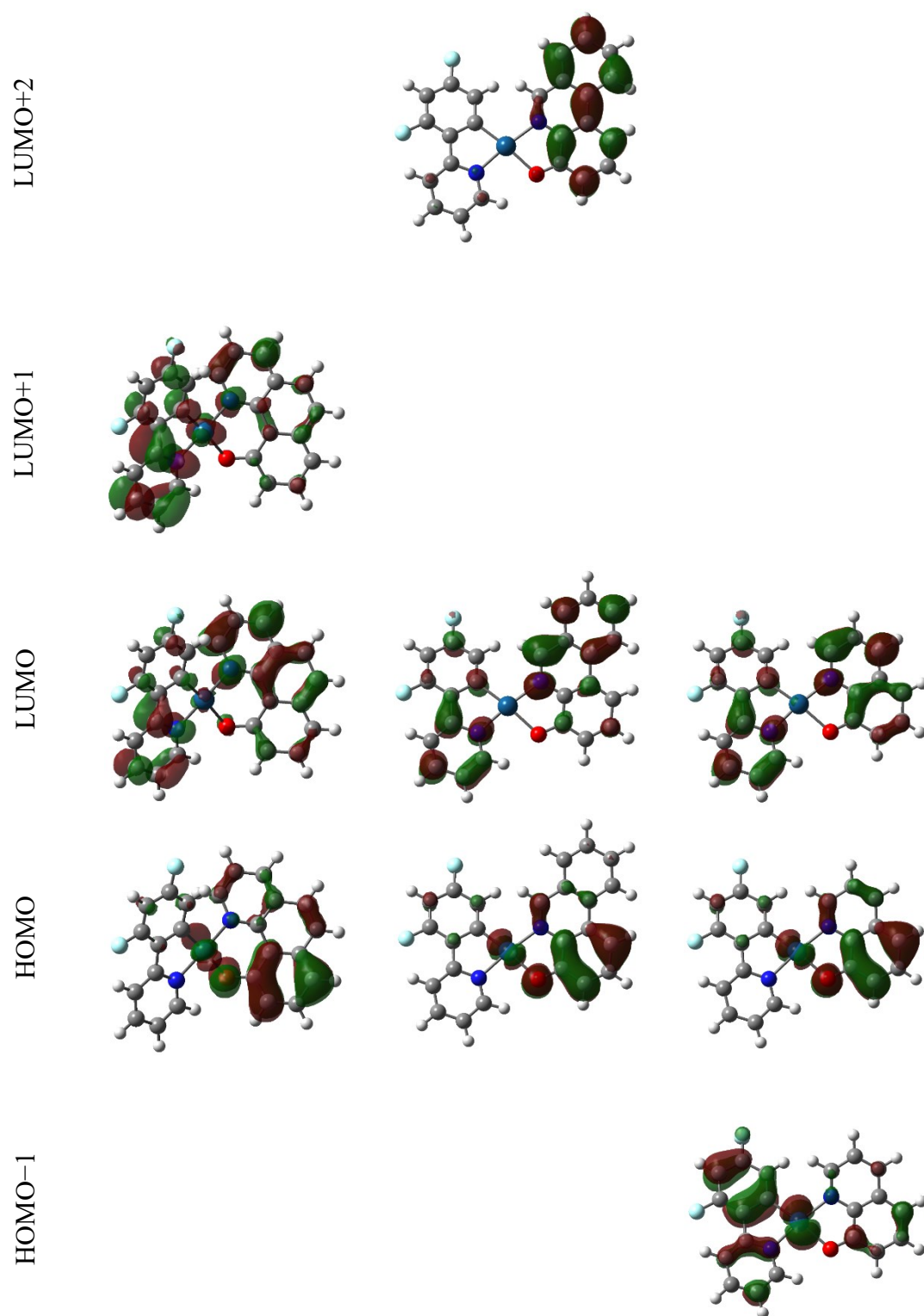


Figure 4-6. [Pt(Fppy)(bqnO)] (左)、[Pt(Fppy)(phnO)] (中)、[Pt(Fppy)(qnO)] (右) における分子軌道の分布.

Table 4-8. [Pt(ppy)(bqnO)]における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Pt	ppy		bqnO	
			ph	py	bqn	O
LUMO+4	-0.01749	0.38	8.85	3.26	87.44	0.07
LUMO+3	-0.04927	1.25	11.42	19.60	67.38	0.35
LUMO+2	-0.05204	0.36	14.42	14.21	70.74	0.27
LUMO+1	-0.06929	0.99	6.67	9.63	82.69	0.02
LUMO	-0.07837	0.87	13.97	12.11	72.75	0.30
HOMO	-0.18963	5.91	9.79	17.95	60.82	5.53
HOMO-1	-0.22087	28.49	26.50	17.72	27.06	0.23
HOMO-2	-0.22963	32.20	12.26	8.10	47.27	0.17
HOMO-3	-0.23485	14.95	9.82	16.47	58.45	0.31
HOMO-4	-0.24511	9.85	30.86	23.14	35.30	0.85

Table 4-9. [Pt(ppy)(phnO)]における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Pt	ppy		phnO	
			ph	py	phn	O
LUMO+4	-0.01666	0.30	33.45	19.97	46.21	0.07
LUMO+3	-0.05134	0.38	18.34	24.13	56.91	0.24
LUMO+2	-0.05179	0.61	7.72	48.54	42.93	0.20
LUMO+1	-0.06754	2.04	23.27	22.14	52.27	0.28
LUMO	-0.08279	0.95	57.76	16.38	24.79	0.12
HOMO	-0.19423	5.62	23.93	15.56	49.27	5.62
HOMO-1	-0.22297	18.55	24.95	27.09	29.13	0.28
HOMO-2	-0.23172	35.50	23.54	6.46	34.07	0.43
HOMO-3	-0.23968	23.42	17.25	7.75	51.40	0.18
HOMO-4	-0.24500	10.96	31.15	24.38	33.28	0.23

Table 4-10. [Pt(ppy)(qnO)]における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Pt	ppy		qnO	
			ph	py	qn	O
LUMO+4	-0.01200	2.17	31.14	41.26	25.11	0.32
LUMO+3	-0.03162	0.33	17.33	6.96	75.36	0.02
LUMO+2	-0.05188	1.09	16.19	55.88	26.77	0.07
LUMO+1	-0.06636	2.10	34.69	18.02	44.63	0.56
LUMO	-0.08113	0.73	35.70	15.65	47.80	0.12
HOMO	-0.19479	13.11	21.84	4.07	47.14	13.84
HOMO-1	-0.22316	24.84	26.15	22.15	26.52	0.34
HOMO-2	-0.23200	43.01	14.01	8.85	33.76	0.37
HOMO-3	-0.24424	26.84	36.71	13.83	22.14	0.48
HOMO-4	-0.24843	10.54	21.76	26.73	40.75	0.22

Table 4-11. [Pt(Fppy)(bqnO)]における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Pt	Fppy		bqnO	
			F ₂ ph	py	bqn	O
LUMO+4	-0.02263	1.68	20.96	4.42	72.85	0.09
LUMO+3	-0.05051	1.22	13.18	30.49	54.80	0.31
LUMO+2	-0.05459	0.31	8.92	10.76	79.63	0.38
LUMO+1	-0.07371	1.16	11.58	21.01	66.23	0.02
LUMO	-0.08224	0.86	12.34	13.52	72.95	0.33
HOMO	-0.19451	4.96	14.04	21.35	54.74	4.91
HOMO-1	-0.23076	28.93	26.95	16.23	27.77	0.12
HOMO-2	-0.23672	30.36	12.10	15.18	42.10	0.26
HOMO-3	-0.24007	16.76	11.43	12.54	58.91	0.36
HOMO-4	-0.24953	10.74	39.06	14.66	35.21	0.33

Table 4-12. [Pt(Fppy)(phnO)]における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Pt	Fppy		phnO	
			F ₂ ph	py	phn	O
LUMO+4	-0.02387	0.92	25.95	30.87	42.16	0.10
LUMO+3	-0.05202	0.43	36.65	49.53	13.37	0.02
LUMO+2	-0.05408	0.28	5.78	8.05	85.37	0.52
LUMO+1	-0.07142	2.58	34.38	33.75	28.93	0.36
LUMO	-0.08678	1.53	55.38	21.97	21.02	0.10
HOMO	-0.19915	5.00	30.94	12.51	45.56	5.99
HOMO-1	-0.23209	22.28	22.98	27.03	27.62	0.09
HOMO-2	-0.23868	31.36	26.62	10.63	30.90	0.49
HOMO-3	-0.24388	11.28	21.70	7.17	59.82	0.03
HOMO-4	-0.25005	14.74	29.96	28.00	27.11	0.19

Table 4-13. [Pt(Fppy)(qnO)]における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Pt	Fppy		qnO	
			F ₂ ph	py	qn	O
LUMO+4	-0.02273	3.86	27.79	26.19	41.65	0.51
LUMO+3	-0.03531	0.53	17.19	6.93	75.32	0.03
LUMO+2	-0.05250	0.46	28.60	44.83	26.07	0.04
LUMO+1	-0.07054	1.52	43.52	21.07	33.48	0.41
LUMO	-0.08559	1.14	38.01	18.90	41.83	0.12
HOMO	-0.20012	9.23	26.01	5.06	47.68	12.02
HOMO-1	-0.23266	33.43	28.46	19.63	18.36	0.12
HOMO-2	-0.23938	44.60	17.17	13.66	24.04	0.53
HOMO-3	-0.25054	20.09	42.06	14.54	23.07	0.24
HOMO-4	-0.25347	24.06	25.52	20.15	29.80	0.47

4-5 まとめ

本章では六員環キレート構造を有する新規シクロメタレート型白金(II)錯体に対する吸収スペクトル測定および分子軌道計算を行い、参照錯体のものと比較・検討した。 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ においては MLCT/ILCT に帰属される最低エネルギー吸収帯が $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{qnO})]$ のものと比較して大きく長波長化すると同時に、420 nm 付近に参照錯体では観測されない新たな吸収帯を示した。それゆえ当該錯体は 480 nm より短波長側に広く吸光係数 $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える吸収をもつ。以上より、 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ の光増感剤としての有用性が示唆された。

第五章 発光特性

5-1 はじめに

前章では *N,O*-二座配位子を有する白金(II)錯体に対する吸収スペクトル測定および分子軌道計算を実施し、六員環キレート構造を有する錯体が優れた光吸収能を示すことを明らかにした。本章では一連の錯体の発光挙動を比較し、錯体の励起状態におけるキレート構造の効果を評価する。

5-2 試薬・装置・理論解析手法

分光測定の溶媒として、トルエン（スペクトロゾール®、同仁化学研究所）およびテトラヒドロフラン（高速液体クロマトグラフィー用、富士フイルム和光純薬）を精製せずにそのまま使用した。

浜松ホトニクス製 C13534-02 型拡張型絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY Plus を使用し、励起波長を 470 nm として発光スペクトルを測定した。77 K におけるスペクトル測定では、極低温計測用サンプルホルダ（A11238-05）を使用した。検出器の波長感度補正を行い、縦軸を光子数スケールに対応させた。

発光減衰測定は、浜松ホトニクス製 PLP-10 型ピコ秒ライトパルサー（441 nm, パルス幅 76 ps）を励起光源として、浜松ホトニクス製 C5094 分光器と C4334 ストリークカメラを組み合わせたシステムにより試料からの発光の時間変化を検出した。

室温における発光スペクトルおよび発光減衰測定に用いた試料溶液は励起波長における吸光度が 0.3 程度、77 K における測定では 0.2 程度になるように調製した。酸素分子への励起エネルギー移動消光を防ぐため、30 分間のアルゴンガ

スバブリングにより脱気してからセプタムにより封じた。以上の測定データの解析には、OriginPro 2020 を用いた。

第二章にて得られた最適化構造に対して、TD-DFT 法により最低エネルギーの励起三重項遷移の遷移エネルギーを計算した。構造最適化と同じく、溶媒としてトルエンを PCM により考慮し、B3LYP/LanL2DZ|6-311+G(d,p)レベルを使用した。計算はすべて Gaussian16W プログラム (Revision A.03) により行い、スピン-軌道相互作用は考慮しなかった。

発光スペクトルに対するフランク-コンドン解析は、式(1)または(2)により行った。

$$I(\tilde{\nu}) = \sum_{v=0}^{10} \left(\frac{E_0 - v\hbar\omega}{E_0} \right)^3 \left(\frac{S^v}{v!} \right) \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\tilde{\nu} - E_0 + v\hbar\omega}{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

$$I(\tilde{\nu}) = \sum_{v_M=0}^{10} \sum_{v_L=0}^{10} \left\{ \left(\frac{E_0 - v_M\hbar\omega_M - v_L\hbar\omega_L}{E_0} \right)^4 \left(\frac{S_M^{v_M}}{v_M!} \right) \left(\frac{S_L^{v_L}}{v_L!} \right) \times \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\tilde{\nu} - E_0 + v_M\hbar\omega_M + v_L\hbar\omega_L}{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}} \right)^2 \right] \right\} \quad (2)$$

これらの式において、 $I(\tilde{\nu})$ は波数 $\tilde{\nu}$ における発光強度、 E_0 は電子基底状態と電子励起状態における振動基底準位間のエネルギーギャップ、 $\hbar\omega$ あるいは $\hbar\omega_M$ と $\hbar\omega_L$ は平均振動モードのエネルギー間隔、 S や S_M 、 S_L はそれぞれのモードにおける核配置変化あるいは Huang-Rhys 因子 [21]、 $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ は振電帯の半値幅に対応する。波数スケールの発光スペクトルに対し、すべてのパラメーターを可変として Generalized Reduced Gradient (GRG2) algorithm [22] を用いた最小二乗法によりフィッティングした。

5-3 室温トルエン中における発光スペクトル

Figure 5-1 のように、[Pt(Xppy)(bqnO)]は室温希薄溶液状態で強い発光を示した。Figure 5-2 に室温トルエン中における各錯体の発光スペクトルを示す。また Table 5-1 には、発光極大波長と発光量子収率をまとめた。

[Pt(ppy)(bqnO)]の発光スペクトルは、520 nm から 800 nm より長波長側までに広がる構造のない形状をもち、609 nm に極大を示した。一方、五員環キレート構造をもつ[Pt(ppy)(phnO)]と[Pt(ppy)(qnO)]はそれぞれ 629、665 nm に極大を示し、[Pt(ppy)(bqnO)]錯体が参照錯体より高エネルギーな発光を示すことを明らかにした。さらに六員環キレート構造を形成する bqnO 配位子の導入は発光量子収率を向上させ、[Pt(ppy)(bqnO)]の発光量子収率 (ϕ_{em}) は 0.03 と、参照錯体 ($\phi_{em} \leq 0.01$) よりも高い値を示した。文献[17]より、qnO 配位子を有するシクロメタレート白金(II)錯体は、フェノラート部位からピリジン部位への ILCT 遷移由来の発光を示すと報告されている。本研究においても、[Pt(ppy)L]と対応する [Pt(Fppy)L]の発光特性に大きな違いはなく、[Pt(Fppy)(bqnO)]は高エネルギーかつ強い発光 ($\lambda_{em} = 604$ nm, $\phi_{em} = 0.02$) を示したことから、シクロメタレート配位子が錯体の発光状態に与える影響は小さいと示唆される。

TD-DFT 計算から得られた各錯体の最低エネルギー励起三重項状態 (T_1) を与える分子軌道と遷移エネルギーを Table 5-2 にまとめる。本研究にて実施した計算ではスピノー軌道相互作用を考慮していないことから、禁制遷移である三重項への遷移の振動子強度はゼロとなるために省略した。いずれの錯体においても、その T_1 が主として HOMO→LUMO 遷移に対応する中心金属とフェノラート部位から N,O-二座配位子のピリジン部位への三重項 MLCT/ILCT と、フェノラート部位からシクロメタレート配位子への LLCT が混合した励起状態であった。

T₁ のエネルギーは[Pt(Xppy)(bqnO)]が最も高い値を示し、[Pt(ppy)L]群と対応する [Pt(Fppy)L]群で大きな差はなかった。これらの結果は、実験的に観測した各錯体の発光スペクトルを支持するものである。

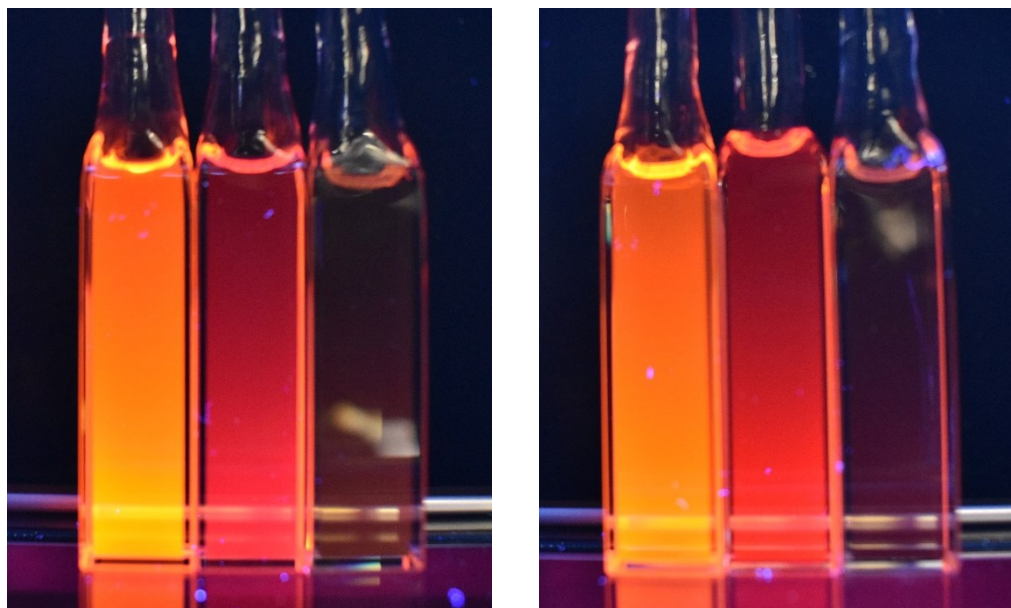


Figure 5-1. 紫外線（365 nm）照射下における各錯体の発光（左：[Pt(ppy)L]、右：[Pt(Fppy)L]、写真内左から[Pt(Xppy)(bqnO)]、[Pt(Xppy)(phnO)]、[Pt(Xppy)(qnO)]）。

Table 5-1. 室温トルエン中における各錯体の発光特性.

Complex	λ_{em} / nm	ϕ_{em}
[Pt(ppy)(bqnO)]	609	0.03
[Pt(ppy)phnO)]	629	0.01
[Pt(ppy)(qnO)]	665	<0.01 (0.005)
[Pt(Fppy)(bqnO)]	604	0.02
[Pt(Fppy)(phnO)]	639	<0.01 (0.008)
[Pt(Fppy)(qnO)]	660	<0.01 (0.006)

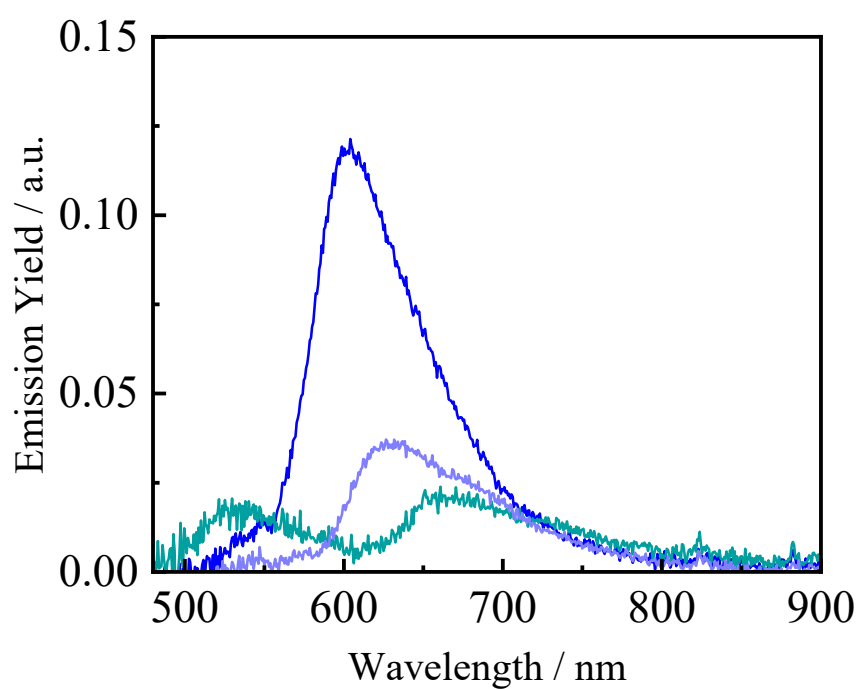
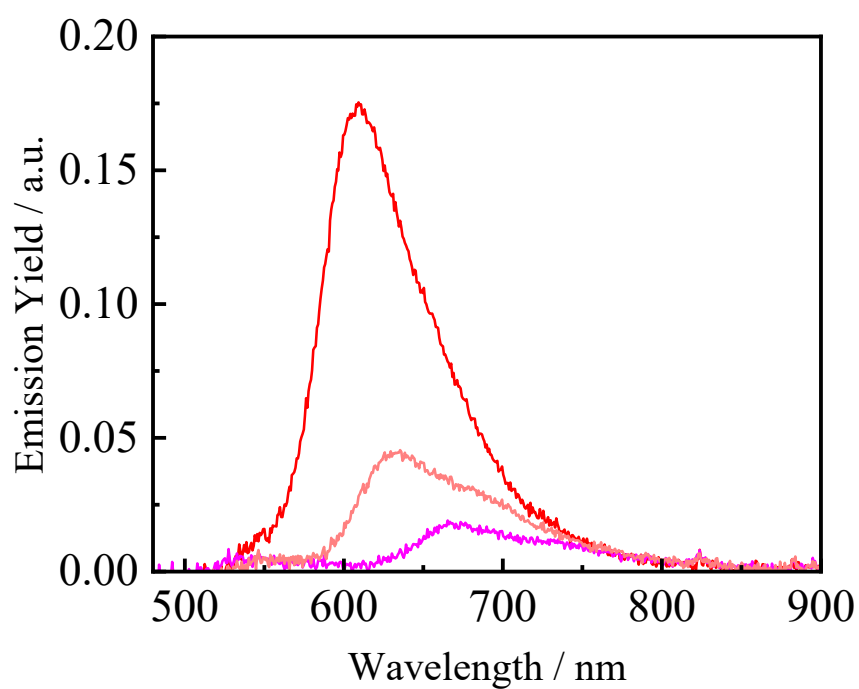


Figure 5-2. 室温トルエン中における[Pt(ppy)(bqnO)] (赤)、[Pt(ppy)(phnO)] (薄赤)、[Pt(ppy)(qnO)] (ピンク)、[Pt(Fppy)(bqnO)] (青)、[Pt(Fppy)(phnO)] (藤色)、[Pt(Fppy)(qnO)] (青緑) の発光スペクトル.

Table 5-2. 各錯体の最低励起三重項状態への遷移エネルギー.

Complex	Transition	Energy (Wavelength)
[Pt(ppy)(bqnO)]	HOMO → LUMO (73%)	2.0678 eV (599.60 nm)
	HOMO → LUMO+1 (27%)	
[Pt(ppy)(phnO)]	HOMO-3 → LUMO (12%)	2.0589 eV (602.18 nm)
	HOMO → LUMO (68%)	
	HOMO → LUMO+1 (20%)	
[Pt(ppy)(qnO)]	HOMO → LUMO (66%)	1.9350 eV (640.74 nm)
	HOMO → LUMO+1 (34%)	
[Pt(Fppy)(bqnO)]	HOMO → LUMO (70%)	2.0918 eV (592.71 nm)
	HOMO → LUMO+1 (30%)	
[Pt(Fppy)(phnO)]	HOMO → LUMO (83%)	2.0823 eV (595.42 nm)
	HOMO → LUMO+2 (17%)	
[Pt(Fppy)(qnO)]	HOMO → LUMO	1.9524 eV (635.03 nm)

5-4 フランクーコンドン解析

フランクーコンドン解析は、スペクトル形状をシミュレーションすることによって、発光励起状態における電子構造を評価する手法である [23]。式(1)を用いて[Pt(ppy)L]の発光スペクトルを解析した。このモデルにおいては、発光状態と基底状態を結合する単一の平均振動モード $\hbar\omega$ のみ考慮し、それ以外のモードは振電帯の分布として取り扱われる。Figure 5-3 に示すように、各錯体の発光スペクトルは Table 5-3 のパラメーターにより極めてよく再現した。振電帯のエネルギー間隔として観測される $\hbar\omega$ は、いずれの錯体でもおよそ 1300 cm^{-1} であり、TD-DFT 計算から示唆された通り、これらの錯体の発光状態が同種の電子構造をもつことをスペクトル形状からも明らかにした。一方で、[Pt(ppy)(bqnO)]における内圏再配向エネルギー λ_i ($= S\hbar\omega$) は 810 cm^{-1} と、参照錯体の値 ($1210\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$) より著しく小さかった。内圏再配向エネルギーは励起状態と基底状態間の構造の違いに対応することから、[Pt(ppy)(bqnO)]の発光状態は参照錯体のものと同種の電子構造をもっているにも関わらず、励起状態における構造変化が小さ

いと示唆された。このような励起状態における違いは、単結晶 X 線構造解析や分子軌道計算によって明らかになった通り、[Pt(Xppy)(bqnO)]の bqnO 配位子が配位平面に対して立ち上がっているためにその π 電子系と中心金属の d 軌道あるいは配位電子対との相互作用が小さいためと考えられる。

励起状態と基底状態の自由エネルギー差 ΔG_{ES} は、式(3)のように E_0 と外圏再配向エネルギー λ_o の和で与えられる。

$$\Delta G_{\text{ES}} = E_0 + \lambda_o = E_0 + \frac{(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})^2}{16k_{\text{B}}T \ln 2} \quad (3)$$

ΔG_{ES} の値は[Pt(ppy)(qnO)] (15730 cm^{-1})、[Pt(ppy)(phnO)] (16680 cm^{-1})、[Pt(ppy)-(bqnO)] (17390 cm^{-1}) の順で増大し、[Pt(ppy)(bqnO)]の励起状態が極めて高エネルギーであることがわかった。第四章に記述した通り、[Pt(Xppy)(bqnO)]の最低エネルギー吸収帯は[Pt(Xppy)(qnO)]のものより低エネルギー側に観測されたことから、[Pt(Xppy)(bqnO)]においては発光性の励起三重項状態と同種の電子構造をもつ励起一重項状態間のエネルギー差 (ΔE_{ST}) が小さいと示唆される。

Table 5-3. 室温トルエン中における各錯体の発光スペクトルにおけるフィッティングパラメータ.

Complex	E_0	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\hbar\omega$	S	r	λ_o	λ_i	ΔG_{ES}
	/ cm^{-1}					/ cm^{-1}		
[Pt(ppy)(bqnO)]	16430	1480	1280	0.63	0.99931	960	810	17390
[Pt(ppy)(phnO)]	15820	1410	1310	0.93	0.99442	860	1220	16680
[Pt(ppy)(qnO)]	14900	1380	1340	0.91	0.96797	830	1210	15730

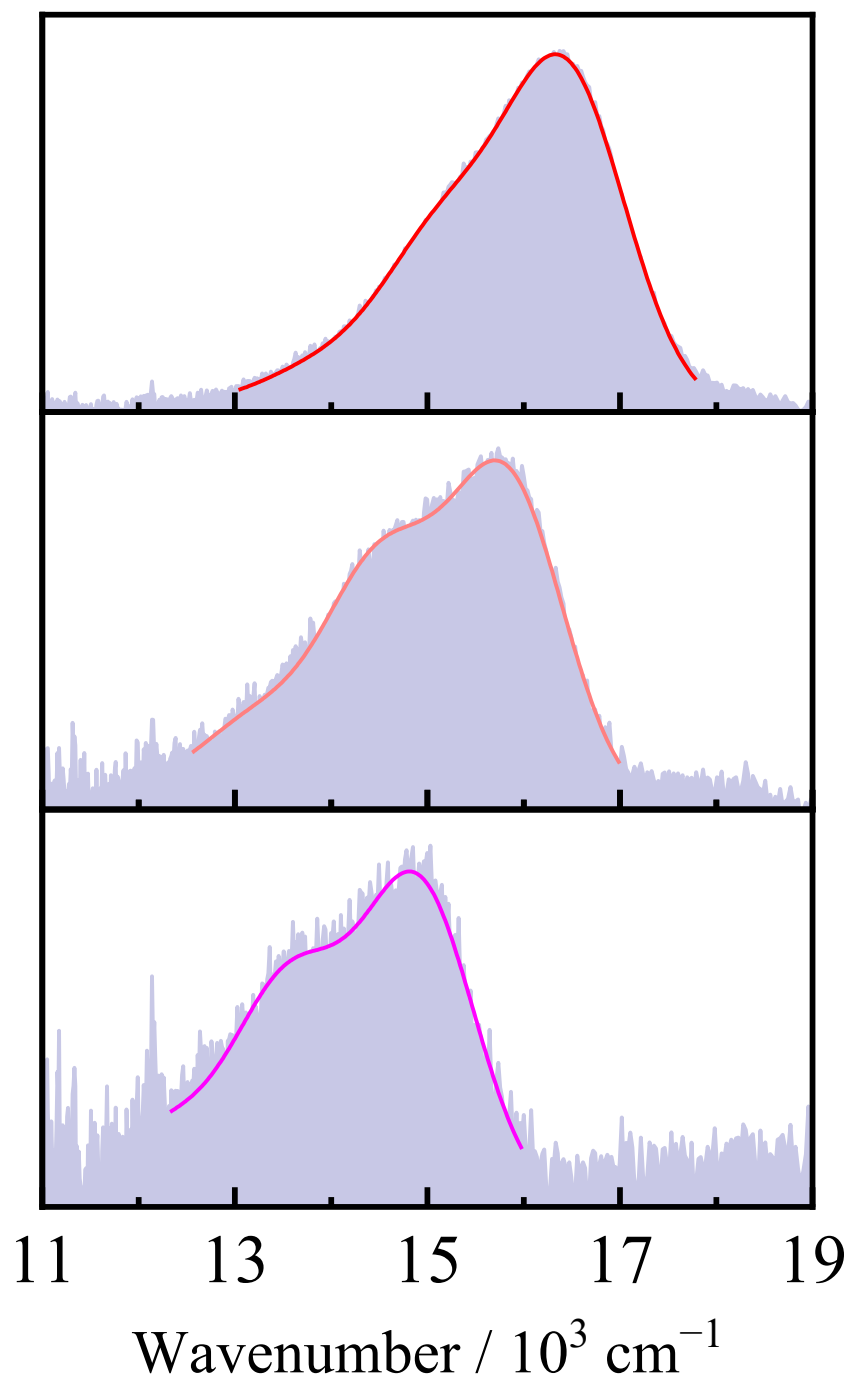


Figure5-3. 室温トルエン中における $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bqnO})]$ (上)、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{phnO})]$ (中)、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{qnO})]$ (下) の発光スペクトル (灰色) とフランク-コンドン解析の結果 (赤、薄赤、ピンク).

5-5 室温トルエン中における光物理的性質

室温トルエン中における[Pt(ppy)L]の発光減衰は、いずれも単一の指数減衰関数によって解析可能であった。得られた減衰曲線から決定した発光寿命 τ_{em} と、輻射速度定数 k_r 、無輻射失活速度定数 k_{nr} を Table 5-4 にまとめる。

[Pt(ppy)(phnO)]の k_{nr} ($3.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) は[Pt(ppy)(qnO)]の値 ($8.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) の半分以下であり、そのために発光性が向上したことがわかった。一方[Pt(ppy)(bqnO)]では、 k_r ($1.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) が参照錯体のもの ($\sim 4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) の3倍以上の値になっており、[Pt(ppy)(bqnO)]の強い発光が輻射過程の増幅によるものと明らかにした。一般に、 k_r の違いは励起状態における電子構造の違いに対応する。TD-DFT 計算より各錯体の発光状態は MLCT/ILCT と LLCT が混合したものであると帰属されている。bqnO 配位子が配位平面から立ち上がった構造をもつ[Pt(ppy)(bqnO)]では中心金属の d 軌道を介した配位子間の電子的相互作用が小さく、発光状態に対する LLCT の寄与が小さいと考えられる。この電子構造の違いはフランク-コンドン解析から得られた[Pt(ppy)(bqnO)]の小さな λ_0 と定性的に一致するものの、その一方でフランク-コンドン解析はこれらの錯体の発光スペクトルが類似した特徴をもつことを明らかにした。そこで[Pt(ppy)(bqnO)]の大きな k_r について、次のように考察した。

Table 5-4. 室温トルエン中における各錯体の発光特性.

Complex	ϕ_{em}	$\tau_{\text{em}} / \mu\text{s}$	$k_r^a / 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{nr}}^a / 10^5 \text{ s}^{-1}$
[Pt(ppy)(bqnO)]	0.03	1.8	1.4	5.3
[Pt(ppy)(phnO)]	0.01	2.6	0.38	3.8
[Pt(ppy)(qnO)]	<0.01 (0.005)	1.1	0.45	8.9

a) Calculated by $\phi_{\text{em}} = k_r / (k_r + k_{\text{nr}}) = k_r \tau_{\text{em}}$.

本質的にスピン禁制な電子遷移である遷移金属錯体のりん光過程は、中心金属に由来する重原子効果によるスピン-軌道相互作用によって励起一重項状態 (Ψ_{S_n}) と励起三重項状態の波動関数 (Ψ_{T_1}) が混合し、部分的に許容されている。喜多村らは、ルテニウム(II)ポリピリジン錯体の k_r が、式(4)に示すようにスピン-軌道相互作用をあらわすハミルトニアン H_{SO} と、最低エネルギー励起三重項状態 (T_1) と混合する励起一重項状態 (S_n) 間のエネルギー差によって説明できることを報告した [24]。

$$k_r = \frac{16\pi^3 \tilde{\nu}_{em}^3 D_{op}^3}{3hD_0} \left| \sum_n \left\{ \frac{\langle \Psi_{T_1} | H_{SO} | \Psi_{S_n} \rangle}{|E_{T_1} - E_{S_n}|} \vec{\mu}_{S_n} \right\} \right|^2 \quad (4)$$

式(4)において、 h はプランク定数、 D_{op} は媒体の屈折率、 D_0 は真空の誘電率である。前節において明らかにした通り、[Pt(ppy)(bqnO)]では低エネルギーな可視光吸収帯と高エネルギーな発光スペクトルが観測され、それゆえ小さな ΔE_{ST} をもつ。それゆえ発光状態における一重項性が増大し、結果として大きな k_r を示したと考えられる。

5-6 低温凍結ガラス中における発光スペクトル

六員環キレート構造を有する [Pt(Xppy)(bqnO)] は 77 K において k_r の増大を反映した非常に強い黄色発光を示した。77 K における発光スペクトルを Figure 5-4、 λ_{em} および ϕ_{em} を Table 5-5 に示す。いずれの錯体においても、室温時と比較して高エネルギーかつ振電帯が露わになったスペクトルが観測されるとともに、強い発光を示した。特に [Pt(Xppy)(bqnO)] の ϕ_{em} は著しく、[Pt(ppy)(bqnO)] は $\phi_{em} = 0.97$ 、[Pt(Fppy)(bqnO)] では $\phi_{em} = 0.80$ と、ほぼ定量的な発光を達成した。得られた [Pt(ppy)L] の発光スペクトルに対して式(2)によるフランク-コンドン解析

を行ったところ (Figure 5-5)、Table 5-6 に示すそのパラメーターは 77 K における発光状態が室温のものと同種であることを示唆した。すなわち、77 K における強い発光は、媒体の凍結に伴う熱失活の抑制によるものと結論できる。

Table 5-5. 77 K トルエン／テトラヒドロフラン
(4/6, v/v)凍結媒体中における各錯体の発光特性.

Complex	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	ϕ_{em}
[Pt(ppy)(bqnO)]	577	0.97
[Pt(ppy)phnO]	600	0.34
[Pt(ppy)(qnO)]	632	0.08
[Pt(Fppy)(bqnO)]	572	0.80
[Pt(Fppy)(phnO)]	590	0.34
[Pt(Fppy)(qnO)]	627	0.07

Table 5-6. 77 K のトルエン／テトラヒドロフラン (4/6, v/v) 凍結媒体中における各錯体の発光スペクトルに対するフィッティングパラメータ.

Complex	E_0	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\hbar\omega_{\text{M}}$	$\hbar\omega_{\text{L}}$	S_{M}	S_{L}	r
	/ cm^{-1}						
[Pt(ppy)(bqnO)]	17550	730	1360	450	0.55	1.10	0.99966
[Pt(ppy)(phnO)]	16740	810	1460	650	0.72	0.66	0.99976
[Pt(ppy)(qnO)]	15870	660	1410	560	0.75	0.87	0.99616

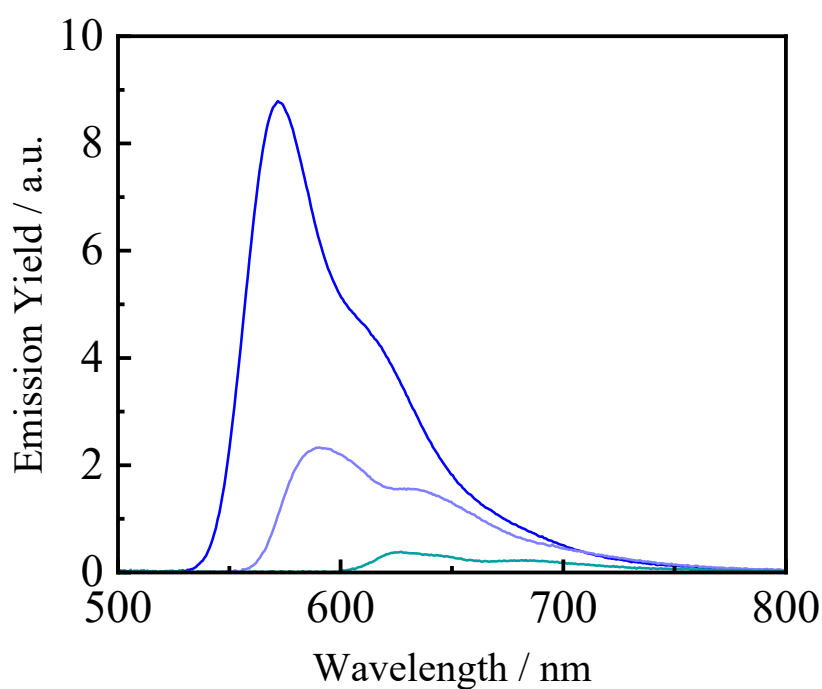
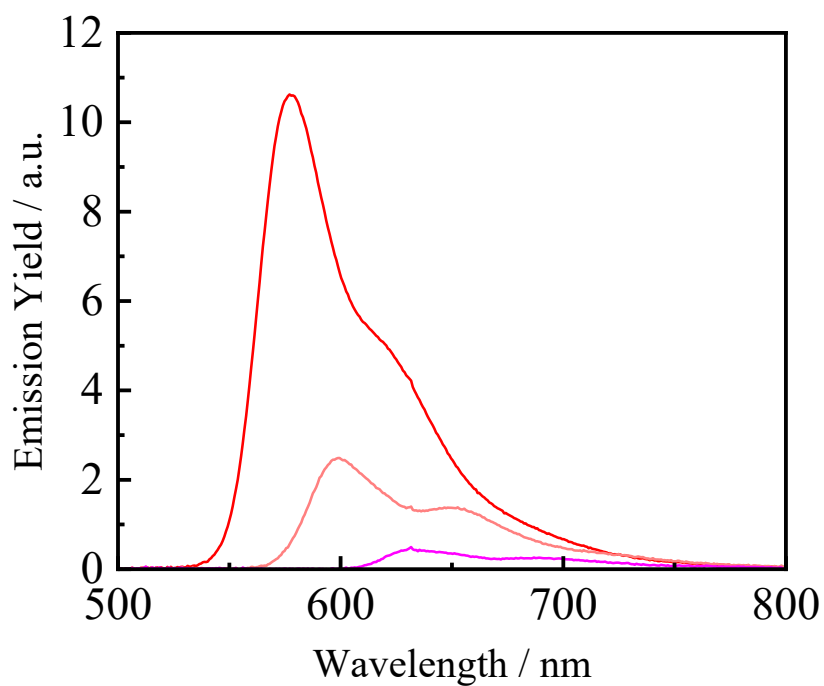


Figure 5-4. 77 K のトルエン／テトラヒドロフラン (4/6, v/v) 凍結媒体中における [Pt(ppy)(bqnO)] (赤)、[Pt(ppy)(phnO)] (薄赤)、[Pt(ppy)(qnO)] (ピンク)、[Pt(Fppy)(bqnO)] (青)、[Pt(Fppy)(phnO)] (藤色)、[Pt(Fppy)(qnO)] (青緑) の発光スペクトル.

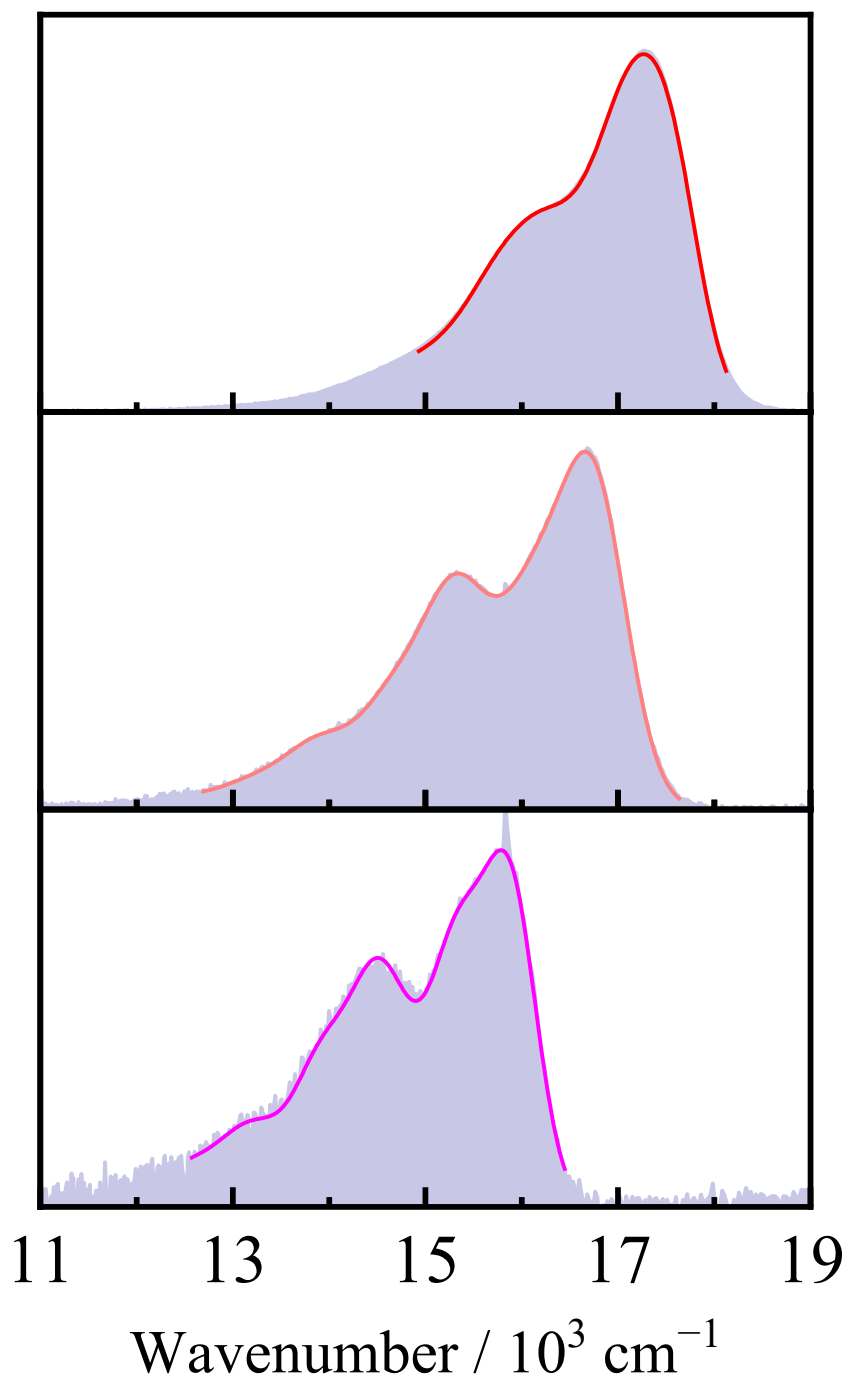


Figure 5-5. 77 K のトルエン／テトラヒドロフラン (4/6, v/v) 凍結媒体中における [Pt(ppy)(bqnO)] (上)、[Pt(ppy)(phnO)] (中)、[Pt(ppy)(qnO)] (下) の発光スペクトル (灰色) とフランク-コンドン解析の結果 (赤).

5-7 まとめ

本章では六員環キレート構造を有する新規シクロメタレート型白金(II)錯体に対する発光測定を行い、参照錯体のものと比較・検討した。室温において $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ は参照錯体よりも高エネルギーかつ強い発光を示し、六員環キレート構造の導入に伴う強発光化を達成した。TD-DFT 計算、スペクトル形状解析、光物理パラメーターの比較から、当該錯体の強い発光の由来を明らかにした。さらに、77 K 凍結ガラス中において $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ が発光量子収率 0.8 を超える極めて強い発光を示すことを見出した。

第六章 総括

本研究では *N,O*-二座配位子による六員環キレート構造を有する新規シクロメタレート型白金(II)錯体を設計・合成し、その光化学的物性を評価した。

六員環キレート構造を形成する 2 種類の新規錯体に加えて、五員環キレート構造を有する 4 種類の参照錯体を、既報を参考に合成した。合成した錯体は ^1H -NMR スペクトルと単結晶 X 線構造解析により同定した。分子軌道計算による各錯体の最適化構造より、いずれの錯体も平面四配位構造をとると示唆された。六員環キレート構造を有する $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ のキレート角は参照錯体よりも大きい約 86° であり、本錯体がより正方形に近い配位構造をとると明らかにした。また、 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ の中心金属と *N,O*-二座配位子の配位酸素原子の結合距離は、参照錯体より小さい値を示し、*bqnO* 配位子が配位平面に対して 35° 以上立ち上がったバタフライ構造をとった。これらの錯体における構造的特徴は、単結晶 X 線構造解析からも支持された。

合成した錯体のサイクリックボルタンメトリー測定より、 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ においては、参照錯体よりも正電位側に酸化波が観測され、六員環キレート構造の影響による d_{xy} 軌道の安定化が示唆された。

各錯体の吸収スペクトルでは、 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ の最低エネルギー吸収帯が $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{qnO})]$ のものと比較して大きく長波長化し、この吸収帯を MLCT とフェノラート部位からピリジン部位への ILCT が混合した遷移に帰属した。さらに、 $[\text{Pt}(\text{Xppy})(\text{bqnO})]$ は、420 nm 付近に参照錯体では観測されない新たな吸収帯を示し、それゆえ 480 nm より短波長側に広く吸光係数 $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える吸収を示した。

発光測定では、[Pt(Xppy)(bqnO)]が参照錯体よりも高エネルギーかつ強い発光を示し、六員環キレート構造の導入に伴う強発光化を達成した。TD-DFT 計算およびスペクトル形状解析より、各錯体の発光状態が MLCT/ILCT とフェノラート部位からシクロメタレート配位子への LLCT が混合した電子構造をもつと明らかにした。一方で、[Pt(ppy)(bqnO)]における内圏再配向エネルギー k_i の値は参照錯体より著しく小さく、励起状態における構造変化が小さいと示唆された。このような励起状態における違いは、単結晶 X 線構造解析や分子軌道計算によって明らかになった通り、[Pt(Xppy)(bqnO)]の bqnO 配位子が配位平面に対して立ち上がっていることに起因すると考えられる。[Pt(Xppy)(bqnO)]の減衰曲線から決定した輻射速度定数 k_r は、参照錯体のものより 3 倍以上大きい値を示し、[Pt(ppy)(bqnO)]の強い発光が輻射過程の増幅によるものと明らかにした。 k_r の違いは励起状態における電子構造の違いに対応し、[Pt(ppy)(bqnO)]では発光状態に対する LLCT の寄与が小さいと考えられる。[Pt(ppy)(bqnO)]では低エネルギーな可視光吸収帯と高エネルギーな発光スペクトルが観測され、発光性の励起三重項状態と励起一重項状態間のエネルギー差は小さいと示唆される。それゆえ発光状態における一重項性が増大し、大きな k_r を示したと結論付けた。さらに、六員環キレート構造を有する [Pt(Xppy)(bqnO)]は 77 K において k_r の増大を反映し、ほぼ定量的な発光を示した。

以上の結果から本研究で合成した六員環キレート構造を有する新規錯体は、幅広い吸収と高い発光性により光増感剤や発光材料として高い機能を有すると考えられる。さらに、これまでに発光性金属錯体の励起物性を制御する因子として六員環キレート構造を導入した例は少ない [25] ことから、発光性金属錯体創出における新たな分子設計指針の提供につながると期待される。

参考文献

- [1] D. W. Thompson, A. Ito and T. J. Meyer, *Pure. Appl. Chem.* **2013**, 85, 1257–1305.
- [2] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048–5051.
- [3] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4–6.
- [4] A. Ito and Y. Matsui, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 10436–10443.
- [5] D. M. Jenkins, J. F. Senn Jr. and S. Bernhard, *Dalton. trans.* **2012**, 41, 8077–8085.
- [6] F. Niedermair, O. Kwon, K. Zojer, S. Kappaun, G. Trimmel, K. Mereiter and C. Slugovc, *Dalton. trans.* **2008**, 30, 4006–4014.
- [7] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, A71, 3–8.
- [9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3–8.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov,

- T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2016**.
- [11] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [12] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [13] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [14] G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081–6090.
- [15] A. M. Linsenmeier, C. M. Williams and S. Brase, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9127–9132.
- [16] N. Ghavale., A. Wadawale, S. Dey. and V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1237–1245.
- [17] N. M. Shavaleev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, J. A Weinstein, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9410–9415
- [18] S. Horiuchi, S. Tanaka, S. Moon, E. Sakuda, A. Ito, Y. Arikawa, and K. Umakoshi, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1513–1522.
- [19] P.-I. Kvam, M. V. Puzyk, K. P. Balashev, J. Songstad, *Acta chem. Scand.* **1995**, *49*, 335–343.
- [20] R. Dennington, T. A. Keith and J. M. Millam, *GaussView, Version 6.0.16*, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [21] K. Huang, A. Rhys, *Proc. R. Soc. A* **1950**, *204*, 406–423.
- [22] D. Fylstra, L. Ladson, J. Watson, A. Waren, *Interfaces* **1998**, *28*, 29–55.
- [23] A. Ito and T. J. Meyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13731–13745.

- [24] A. Nakagawa, A. Ito, E. Sakuda, S. Fujii, N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9055–9066.
- [25] M. Jäger, A. Smeigh, F. Lombeck, H. Görls, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Hammarström, and O. Johansson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 374–376.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切な助言を賜り、熱心なご指導をいただいた高知工科大学の伊藤亮孝講師に深く感謝申し上げます。

実験を実施するにあたり、様々なご助言をいただいた伊藤研究室の皆様にお礼申し上げます。

これまで支えてくださった家族に心より感謝いたします。