

2020 年度 修士論文

配位子内水素結合を有する新規シクロメタレー
ト型イリジウム(III)錯体の合成と光化学物性

Synthesis and Photophysical Properties of Novel Cyclometalated
Iridium(III) Complexes with An Intraligand Hydrogen Bond

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻化学コース
光機能化学研究室

1235031 湯川智基

目次

第一章 緒言	3
第二章 合成	
2-1 はじめに	7
2-2 試薬・装置	7
2-3 実験	8
2-4 単結晶 X線構造解析	40
2-5 まとめ	59
第三章 電気化学的性質	
3-1 はじめに	60
3-2 試薬・装置・理論計算方法	60
3-3 サイクリックボルタモグラム	61
3-4 分子軌道計算	65
3-5 まとめ	81
第四章 光吸収挙動	
4-1 はじめに	82
4-2 試薬・装置	82
4-3 紫外-可視吸収スペクトル	82
4-4 TD-DFT 計算	87
4-5 まとめ	96
第五章 発光挙動	
5-1 はじめに	97
5-2 試薬・装置	97
5-3 室温における発光スペクトル	99
5-4 室温における光物理的性質	102

5-5 液体窒素温度における発光スペクトル	104
5-6 まとめ	106
第六章 総括	107
参考文献	109

第一章 緒言

近年、IT 技術の発展に伴いコンピュータなどのデバイスが広く普及し我々の生活の中で大きな役割を担っている。その一方で、これらに費やされるエネルギーの増加は、エネルギー枯渇や地球温暖化などの観点から大きな課題であるといえる。そこで現在、省エネルギーかつ高輝度なデバイスとして有機 EL 等に利用可能な発光材料や、再生可能エネルギーの一つである太陽光をより活用するための光増感剤の開発が盛んにおこなわれており、その中でりん光性の金属錯体は重要な研究対象のひとつである [1]。

遷移金属錯体には比較的強い可視光吸収を持ち、様々な酸化還元状態において安定な化合物が数多く存在する。さらに、りん光は通常電子スピンの反転を伴うことから禁制遷移であり観測されないが、遷移金属錯体では中心金属からの重原子効果によりスピン-軌道相互作用がはたらくため、電子スピンの反転を伴う輻射過程が部分的に許容されりん光を示すものが存在する。これらの錯体の三重項励起状態は長寿命なものが多く、様々な酸化還元状態においても安定的に存在することから極めて有用な化合物群である。これらの化合物群のうち、イリジウム-炭素結合を有するシクロメタレート型イリジウム(III)錯体は長寿命かつ強いりん光を示すことが知られている [2]。特にシクロメタレート配位子と N,N や N,O 型の二座配位子の二種類の配位子からなるヘテロレプティックな錯体は、HOMO は中心イリジウムとシクロメタレート配位子のフェニル基部位に、LUMO はジイミン部位に分布するため、その励起状態は Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) と Ligand-to-Ligand Charge Transfer (LLCT) の混合したもの (MLCT/LLCT) となる [3]。そのため 2 種類の配位子の組み合わせを変化させるだけで、錯体の光化学物性を調整することができる近年注目されている

化合物群である。例えば、Zanoniらは、ジイミン配位子として4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridineを有する錯体では、シクロメタレート配位子を2-phenylpyridinate (ppy)から2-(2,4-difluorophenyl)pyridinate (Fppy)に変更すると発光が高エネルギー化することで発光色が緑色から水色に変化し、発光量子収率 0.96 の極めて強い発光性を示すことを報告している [4]。また同様に、ジイミン配位子を変化させることによって緑色から黄色、橙色へと、ドラスティックに発光色を変化させることに成功している。このように配位子の組み合わせにより多様な光化学物性を示すことから、これまでに様々な配位子を有する錯体が合成化学的な戦略の下で開発されてきた。

本研究では、これら化合物群の光化学物性を制御する鍵として、配位子内水素結合に着目し、ジイミン配位子として2-(pyridin-2-yl)pyrazine (pypz) 誘導体を用いた新規シクロメタレート型イリジウム(III)錯体を設計・合成し、その光化学物性を評価することを目的とした。ピラジン環における電荷密度が増大する MLCT 型の励起状態においては、ピラジン環4位の環窒素原子上に存在する非共有電子対に由来して、ルイス酸との結合など、新たな光機能性が発現すると期待される。本研究において設計した錯体の構造を Figure 1-1 に示す。ピラジン環の5位に2-ヒドロキシフェニル基を導入した新規錯体ではピラジン環とヒドロキシ基の間に配位子内水素結合がはたらき、配位子内水素結合をもたない2-メトキシフェニル基を導入した錯体とは全く異なる光機能性を与えると考えられる。また置換基の位置による物性変化を観測するために、4-ヒドロキシフェニル基および4-メトキシフェニル基を導入した新規錯体と、無置換の pypz を配位子とする錯体をそれぞれ合成した。

シクロメタレート配位子には、ppy および Fppy を用い、フルオロ基の電子求引性による発光性の制御を狙った。ジイミン配位子として pypz 誘導体を用いたシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の報告例はこれまでほとんどなく [5]、ピラジン環の非共有電子対を金属イオンへの配位以外に利用したものはさらに少ない。このうち文献[6]では、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$ の吸収スペクトルが酸添加によって変化し、吸収波長が拡張できることを見出している。本論文では、一連の錯体の合成とその物性評価により、pypz 誘導体をジイミン配位子とするシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の光化学物性における新たな設計指針の開拓を目指す。

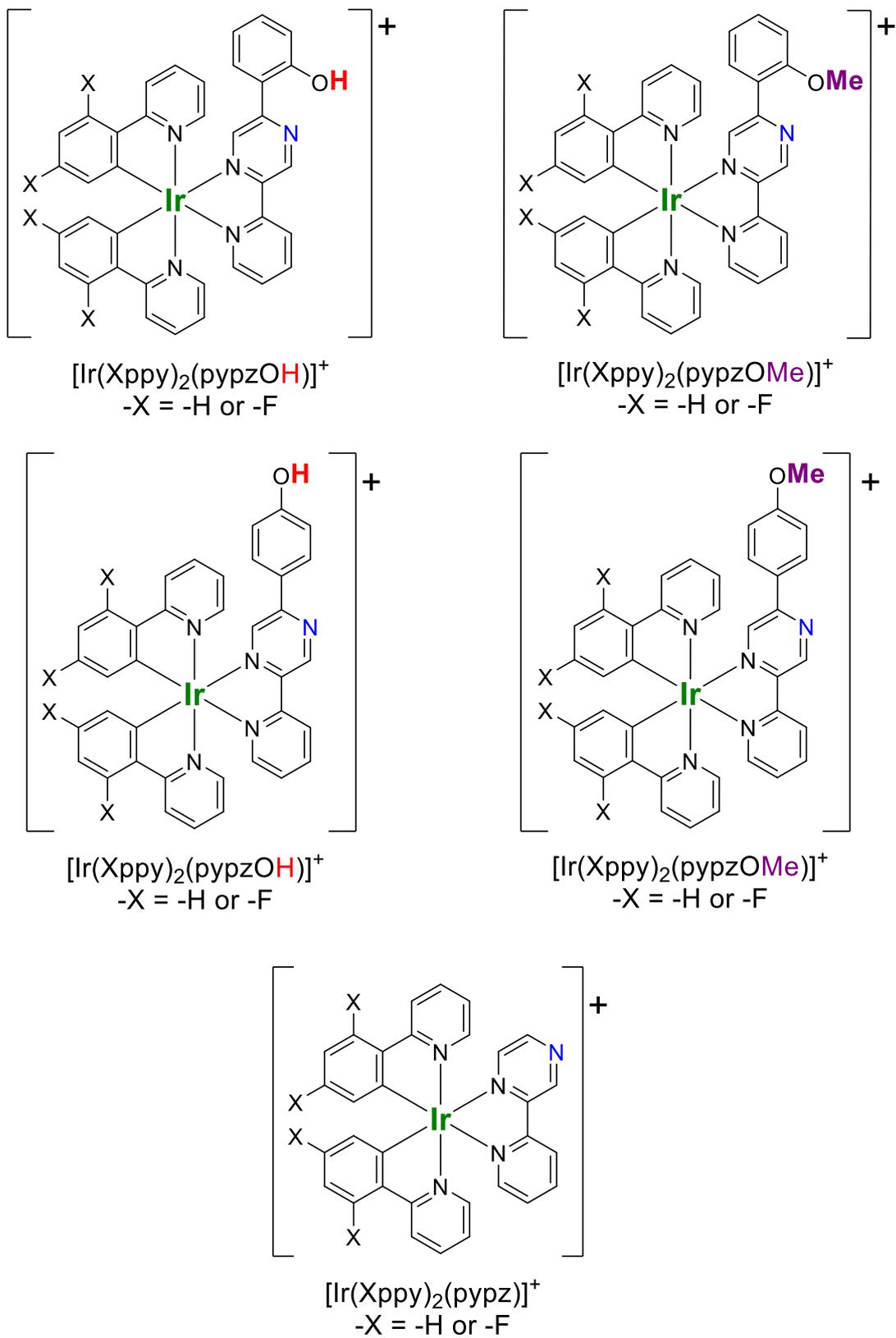


Figure 1-1. 新規シクロメタレート型イリジウム(III)錯体の分子構造.

第二章 合成

2-1 はじめに

本章では、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、目的錯体をヘキサフルオロリン酸塩として得た。各化合物は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析により同定し、目的とする金属錯体については ESI-MS による同定も行った。

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および東京化成工業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、Amersham Biosciences SephadexTM LH-20 (LH-20) または Merck Aluminium Oxide 90 Standardized (Al_2O_3) を用いた。薄層クロマトグラフィー (TLC) には Merck TLC Aluminium oxide 60 F₂₅₄, neutral を使い、アズワンハンディ UV ランプ SLUV-6 により試料のスポットを可視化した。

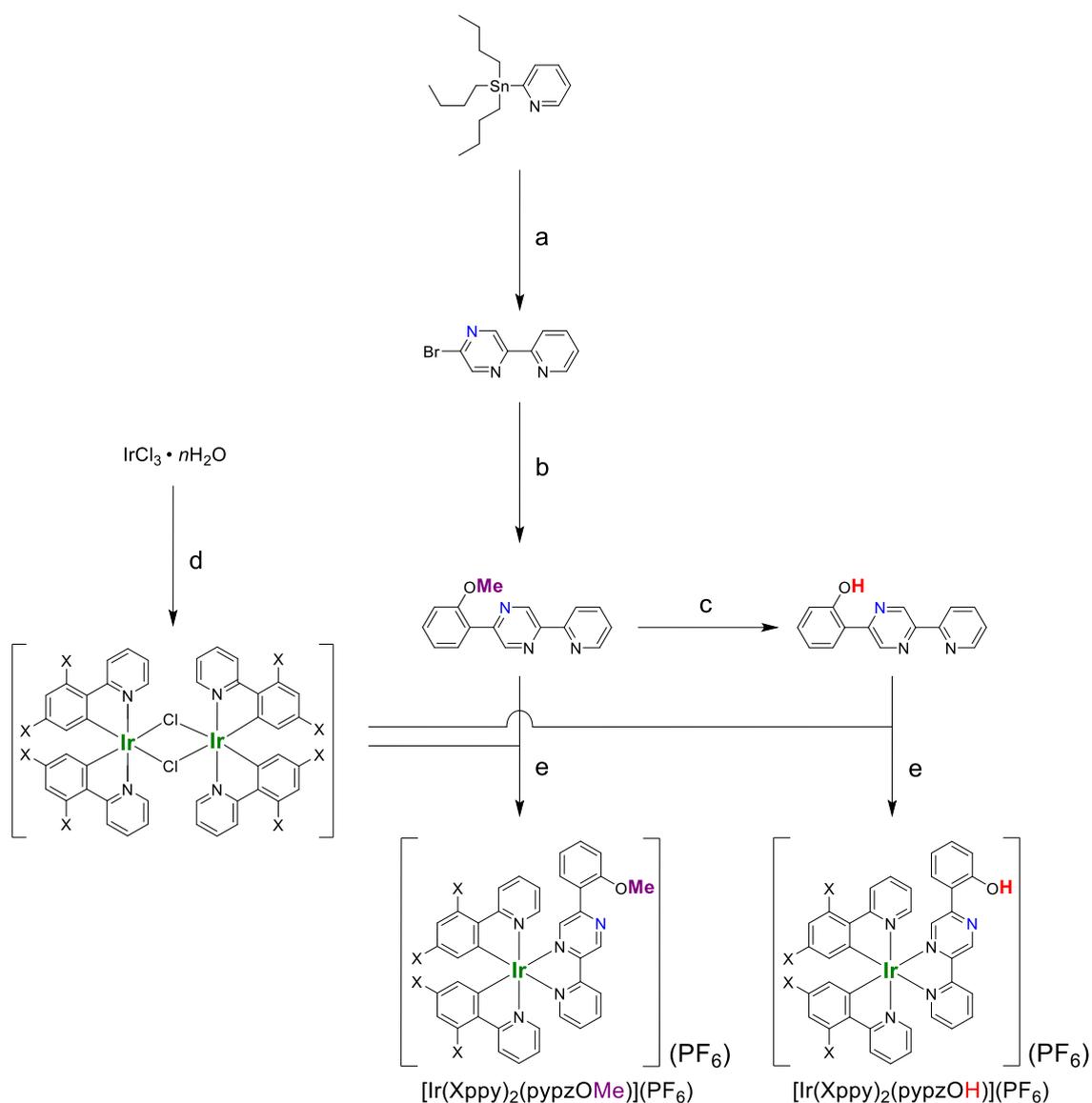
各化合物の ^1H 核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルは、試料の CDCl_3 、 CD_3CN または CD_3OD 溶液を Bruker AVANCE III 400 型核磁気共鳴装置により測定し、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準 (0.00 ppm) として化学シフトを決定した。エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) は、試料化合物のアセトニトリル (高速液体クロマトグラフ用) 溶液に対して AB SCIEX TripleTOFTM 4600 型飛行時間型質量分析計により行い、一部の化合物では高分解能測定 (HR-ESI-MS) を実施した。結晶構造解析においては、線源としてマイクロフォーカス線源 Rigaku PhotonJet-S (Mo $K\alpha$; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を使用し、Rigaku HyPic-6000 HE 検出器を備えた Rigaku XtaLAB Synergy-S/Mo にて、冷却窒素蒸気によって -180°C

に冷却した単結晶試料の回折パターンを収集し、SCALE3 ABSPACK スケーリングアルゴリズムによる吸収補正を行った。解析には Rigaku Olex2crystallographic ソフトウェア [7] を使用し、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異方性精密化を適応し、水素原子は計算によって位置を決定した。

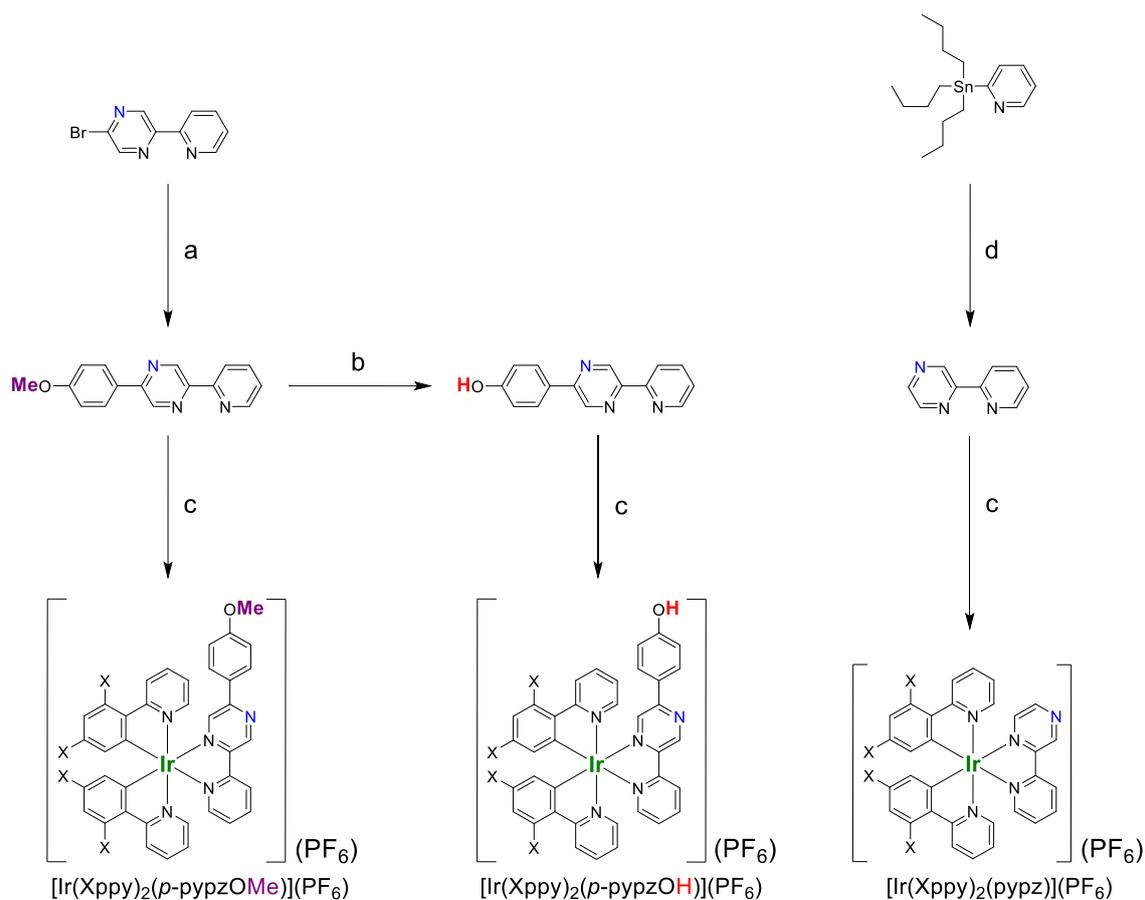
2-3 実験

本研究で物性を評価したイリジウム(III)錯体は、Scheme 2-1 および 2-2 に従って合成した。いずれの錯体も、有機溶媒中において物性評価を行う上で十分な溶解度を得るためにヘキサフルオロリン酸 (PF_6^-) 塩として合成した。はじめに 2-(トリブチルすず)ピリジンと 2,5-ジブromoピラジンから 5-ブromo-2-(ピリジン-2-イル)ピラジン (Brpypz) へと誘導し、次いで 2-メトキシフェニルボロン酸との鈴木-宮浦クロスカップリング反応により 5-(2-メトキシフェニル)-2-(ピリジン-2-イル)ピラジン (pypzOMe) を合成した。さらに pypzOMe をピリジン塩酸塩の熔融塩中で加熱することにより、5-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(ピリジン-2-イル)ピラジン (pypzOH) へと変換した。これらの配位子を、別途合成した μ_2 -クロリド架橋イリジウム(III)二核錯体と作用させ、目的錯体 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と配位子内水素結合をもたない比較錯体 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ を得た。また、4-メトキシフェニルボロン酸あるいは 2-ブromoピラジンを原料として同様に合成することによってフェニレン部位における置換位置が異なる錯体 ($[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$) とフェニレン部位をもたない錯体 ($[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypz})]^+$) をそれぞれ得た。これらの錯体には Δ 体と Λ 体の光学異性

体が存在するが、これらの異性体は本研究で実施する物性評価には違いを与えないと考えられるため、分離せずにラセミ体のまま使用した。



Scheme 2-1. [Ir(Xppy)₂(pypzOH)](PF₆)および[Ir(Xppy)₂(pypzOMe)](PF₆)の合成経路.
 (a) 2,5-dibromopyrazine, [Pd(PPh₃)₄], dry toluene, reflux, 5 h. (b) 2-methoxyphenylboronic acid, [Pd(PPh₃)₄], THF, Na₂CO₃(aq), reflux, 70 h. (c) pyridine hydrochloride, 150°C, 6 h. (d) 2-phenylpyridine or 2-(2,4-difluoro-phenyl)pyridine, 2-methoxyethanol/H₂O (3/1, v/v), reflux, 24 h. (e) 1. CH₂Cl₂/CH₃OH (2/1, v/v), reflux, 22 or 24 h. 2. KPF₆(aq).



Scheme 2-2. その他の錯体の合成経路. (a) 4-methoxyphenylboronic acid, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, THF, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, reflux, 48 h. (b) pyridine hydrochloride, 150°C , 6 h. (c) 1. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (2/1, v/v), reflux, 20 or 24 or 48 h. 2. $\text{KPF}_6(\text{aq})$. (d) 2-bromopyrazine, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, dry toluene, reflux, 5 h.

5-Bromo-2-(pyridin-2-yl)pyrazine (Brpypz) の合成

文献[10]記載の方法を参考に合成した。オーブンで加熱した 200 mL 三つ口フラスコおよびビグリュウ管を真空ポンプにより減圧した後にアルゴンガスを充填し、2-(トリブチルスズ)ピリジン (3.69 g, 10.0 mmol) と 2,5-ジブROMOピラジン (3.02 g, 12.7 mmol)、トルエン (超脱水) (100 mL) を加えた。15 分間アルゴンガスバブリングした後に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.43 g, 0.37 mmol) を加えて 5 時間還流した。室温まで冷却した後に反応溶液から不溶物を濾別し、カラムクロマトグラフィー (Al_2O_3 , *n*-ヘキサン/酢酸エチ

ル=95/5 (v/v)、次いで *n*-ヘキサンから再結晶して、減圧乾燥することにより Brpypz を無色針状結晶として得た (1.13 g, 48%)。 $R_f=0.50$ (Al_2O_3 , *n*-ヘキサン/酢酸エチル=95/5 (v/v))。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ/ppm 9.40(1H, d, $J=1.4$ Hz, 3-Ar-H of pyrazine(prz)), 8.71(1H, ddd, $J=0.96, 1.8, 4.7$ Hz, 6-Ar-H of pyridine(py)), 8.70(1H, d, $J=1.4$ Hz, 6-Ar-H of prz), 8.33(1H, td, $J=1.0, 8.0$ Hz, 3-Ar-H of py), 7.85(1H, dt, $J=1.8, 7.8$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.38(1H, ddd, $J=1.2, 4.8, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of py)。

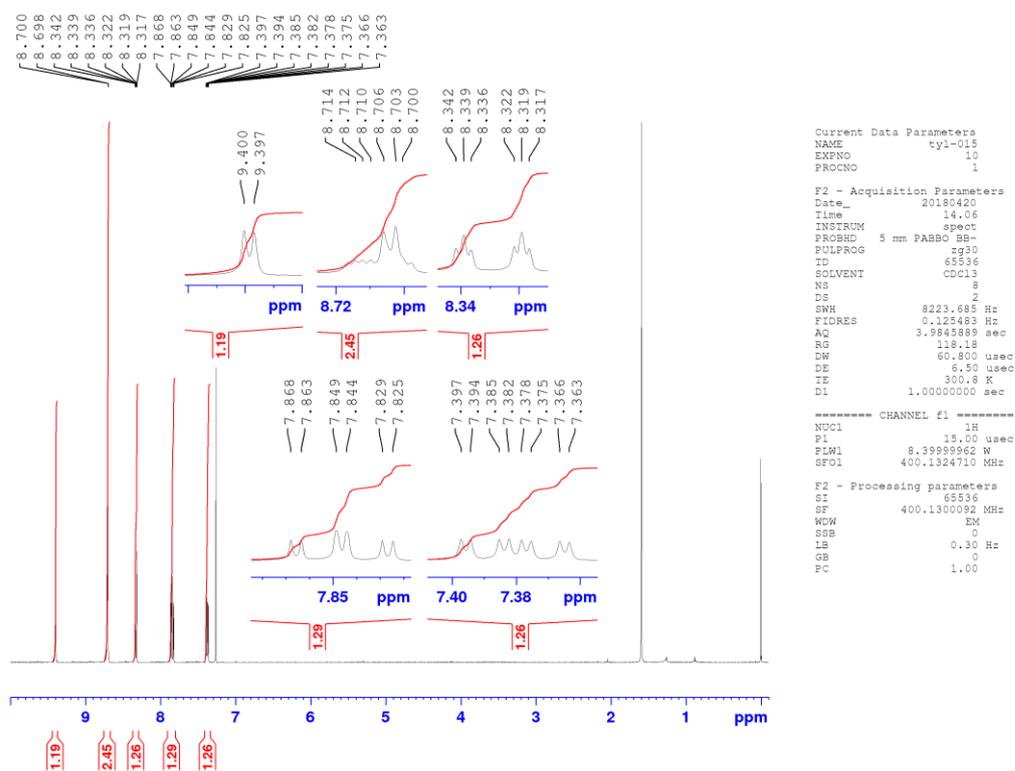


Figure 2-1. CDCl_3 中における Brpypz の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

5-(2-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine (pypzOMe) の合成

文献[11]記載の方法を参考に合成した。Brpypz (0.83 g, 3.5 mmol) と 2-メトキシフェニルボロン酸 (0.83 g, 5.4 mmol) をテトラヒドロフラン (60 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (1.9 M (= mol/dm³), 30 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.04 g, 0.04 mmol) を加え、70 時間還流した。室温まで冷却後にジクロロメタン (30 mL×2) により抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v)) にて精製した後に、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより pypzOMe を無色固体として得た (0.81 g, 87%)。R_f=0.38 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。¹H NMR (CDCl₃): δ/ppm 9.68(1H, d, *J*=1.5 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 9.22(1H, d, *J*=1.5 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.73(1H, ddd, *J*=0.89, 1.8, 4.8 Hz, 6-Ar-H of py), 8.39(1H, td, *J*=1.0, 8.0 Hz, 3-Ar-H of py), 7.94(1H, dd, *J*=1.8, 7.7 Hz, 6-Ar-H of phenyl(ph)), 7.85(1H, dt, *J*=1.8, 7.8 Hz, 4-Ar-H of py), 7.44(1H, ddd, *J*=1.4, 7.0, 8.7 Hz, 4-Ar-H of ph), 7.35(1H, ddd, *J*=1.2, 4.8, 7.5 Hz, 5-Ar-H of py), 7.14(1H, dt, *J*=1.0, 7.5 Hz, 5-Ar-H of ph), 7.05(1H, dd, *J*=0.76, 8.3 Hz, 3-Ar-H of ph)。

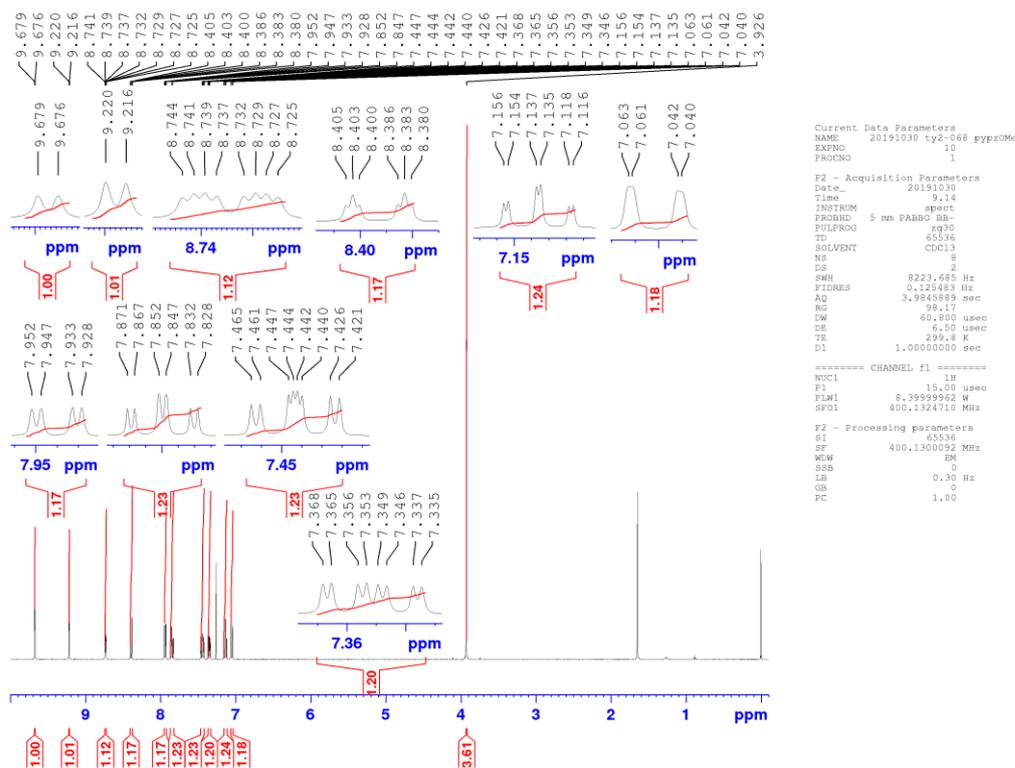


Figure 2-2. CDCl_3 中における pypzOMe の ^1H -NMR スペクトル。

5-(2-Hydroxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine (pypzOH) の合成

文献[12]記載の方法を参考に合成した。pypzOMe (0.30 g, 1.14 mmol) とピリジン塩酸塩 (4.55 g, 39.4 mmol) を混合し、 150°C で6時間加熱した。熱水を用いて別容器に移し、飽和炭酸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酢酸エチル (30 mL \times 2) により抽出し、無水硫酸ナトリウムにより脱水した有機層を濃縮してから、カラムクロマトグラフィー (Al_2O_3 , *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v)) にて精製した。さらに *n*-ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して減圧乾燥することにより pypzOH を黄色針状結晶として得た (0.21 g, 75%)。 $R_f = 0.14$ (Al_2O_3 , *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。 ^1H NMR (CDCl_3): δ /ppm 9.51(1H, d, $J = 1.5$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 9.29(1H, d, $J = 1.4$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz),

8.73(1H, ddd, $J = 0.92, 1.8, 4.8$ Hz, 6-Ar-H of py), 8.39(1H, td, $J = 1.1, 8.0$ Hz, 3-Ar-H of py), 7.95(1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, 6-Ar-H of ph), 7.87(1H, dt, $J = 1.8, 7.7$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.38(1H, ddd, $J = 1.4, 6.4, 9.0$ Hz, 4-Ar-H of ph), 7.37(1H, ddd, $J = 1.2, 4.2, 7.0$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.08(1H, dd, $J = 1.1, 8.3$ Hz, 5-Ar-H of ph), 6.99(1H, ddd, $J = 1.2, 7.1, 8.1$ Hz, 3-Ar-H of ph)。

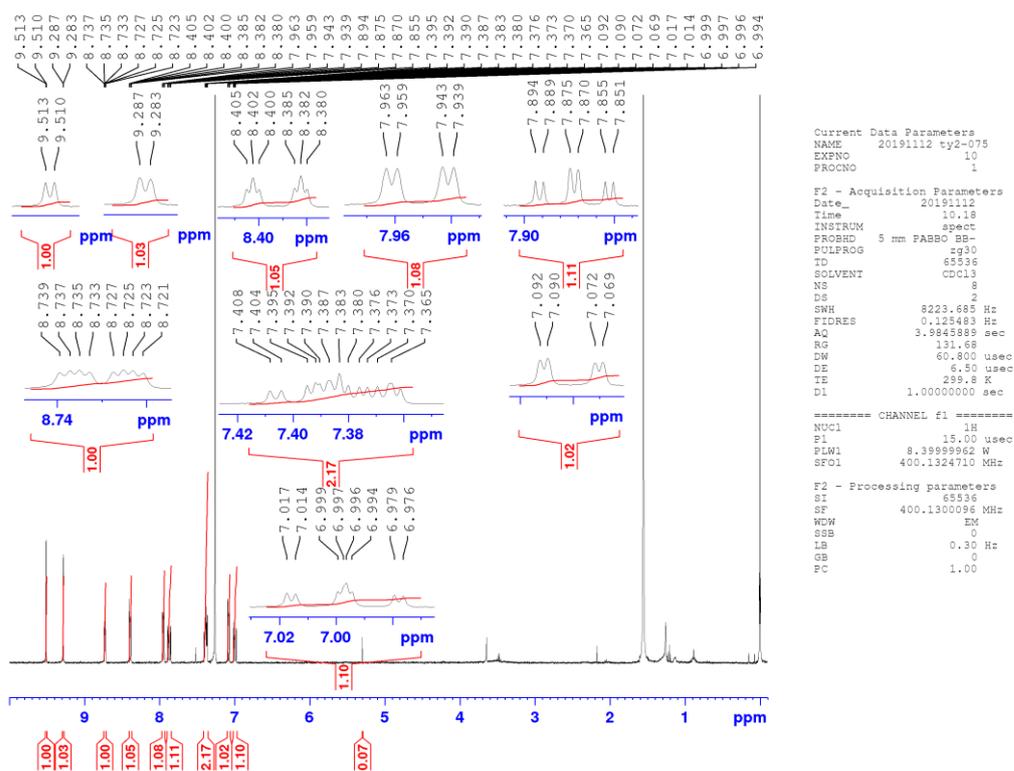


Figure 2-3. CDCl₃ 中における pypzOH の ¹H-NMR スペクトル。

5-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine (*p*-pypzOMe) の合成

pypzOMe の合成と同様に行った。Brpypz (0.62 g, 2.6 mmol) と 4-メトキシフェニル硼酸 (0.65 g, 4.3 mmol) をテトラヒドロフラン (46 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (1.9 M, 18 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテ

トラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.03 g, 0.03 mmol) を加え、48 時間還流した。室温まで冷却後に酢酸エチル (90 mL × 3) により抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v)) にて精製した後に、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより *p*-pypzOMe を無色固体として得た (0.64 g, 93%)。R_f=0.32 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。¹H NMR (CDCl₃): δ/ppm 9.61(1H, d, *J* = 1.6 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 9.00(1H, d, *J* = 1.6 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.73(1H, ddd, *J* = 0.80, 2.0, 4.8 Hz, 6-Ar-H of py), 8.36(1H, td, *J* = 1.0, 8.0 Hz, 3-Ar-H of py), 8.06(1H, td, *J* = 2.5, 9.3 Hz, 2-Ar-H of phenyl(ph)), 8.06(1H, dd, *J* = 2.0, 6.8 Hz, 4-Ar-H of py), 7.84(1H, dt, *J* = 1.7, 7.7 Hz, 6-Ar-H of ph), 7.34(1H, ddd, *J* = 1.2, 4.8, 7.6 Hz, 5-Ar-H of py), 7.05(1H, td, *J* = 2.5, 9.3 Hz, 3-Ar-H of ph), 7.05(1H, dd, *J* = 2.0, 6.8 Hz, 5-Ar-H of ph)。

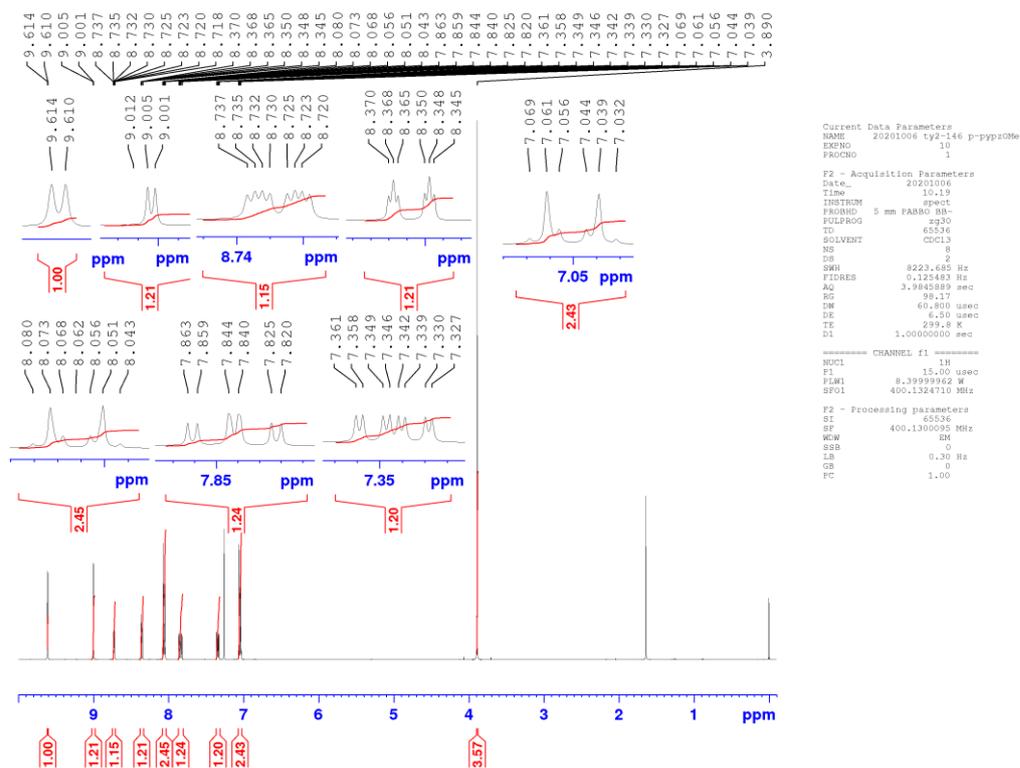


Figure 2-4. CDCl_3 中における p -pypzOMe の ^1H -NMR スペクトル.

5-(4-Hydroxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine (p -pypzOH) の合成

p -pypzOH の合成と同様に行った。 p -pypzOMe (0.05 g, 0.19 mmol) とピリジン塩酸塩 (0.78 g, 6.7 mmol) を混合し、 150°C で 6 時間加熱した。熱水を用いて別容器に移し、飽和炭酸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酢酸エチル (30 mL \times 2) により抽出し、無水硫酸ナトリウムにより脱水した有機層を濃縮してからカラムクロマトグラフィー (Al_2O_3 , n -ヘキサン/酢酸エチル = 8/2 (v/v)) にて精製した。さらにメタノールから再結晶して減圧乾燥することにより p -pypzOH を黄色針状結晶として得た (0.03 g, 61%)。 $R_f = 0.17$ (Al_2O_3 , n -ヘキサン/酢酸エチル = 9/1 (v/v))。 ^1H NMR (CD_3OD): δ/ppm 9.46(1H, d, $J = 1.5$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 9.10(1H, d, $J = 1.5$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.69(1H, ddd, $J =$

0.91, 1.7, 4.9 Hz, 6-Ar-H of py), 8.38(1H, td, $J = 1.0, 8.0$ Hz, 3-Ar-H of py), 8.02(1H, d, $J = 8.8$ Hz, 2-Ar-H of phenyl(ph)), 8.02(1H, q, $J = 4.9$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.97(1H, dt, $J = 0.77, 4.3$ Hz, 6-Ar-H of ph), 7.47(1H, ddd, $J = 1.2, 4.9, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of py), 6.95(1H, q, $J = 4.9$ Hz, 3-Ar-H of ph), 6.95(1H, d, $J = 8.8$ Hz, 5-Ar-H of ph)。

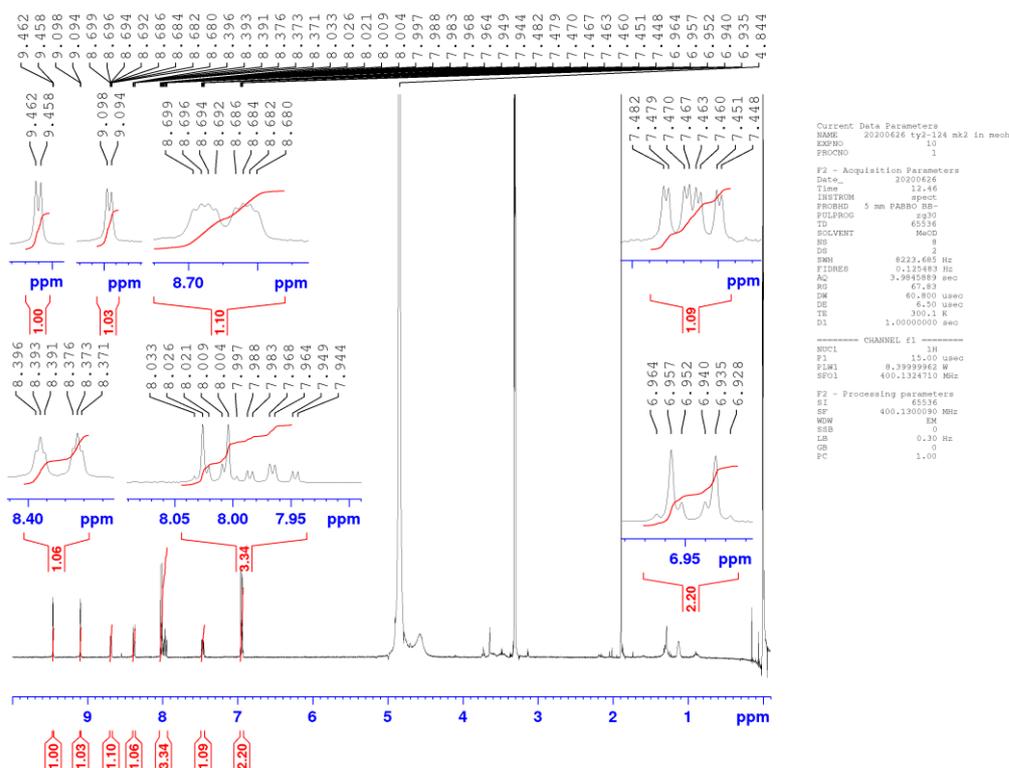


Figure 2-5. CD_3Cl_2 中における *p*-pypzOH の ^1H -NMR スペクトル。

2-(Pyridin-2-yl)pyrazine (pypz) の合成

Brpypz の合成と同様に行った。オーブンで加熱した 50-mL 三つ口フラスコおよびビグリュ管を真空ポンプにより減圧した後にアルゴンガスを充填し、2-(トリブチルすず)ピリジン (0.94 g, 2.6 mmol) と 2-ブロモピラジン (0.33 g, 2.1 mmol) をトルエン (超脱水) (10 mL) を加えた。混合した溶液を 15 分間アルゴンガス

Di- μ_2 -chloridotetrakis{2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $\kappa C^2'N:\kappa N$ }diiridium(III)

([Ir(Fppy)₂Cl]₂) の合成

文献[13]記載の方法を参考に合成した。塩化イリジウム(III) (0.12 g, 0.40 mmol) と 2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン (0.18 g, 0.94 mmol) を 2-メトキシエタノール/水 (3/1 (v/v), 40 mL) に混合し、24 時間還流した。室温冷却後に固体を吸引濾過により取り出し、水 (8 mL×3) およびジエチルエーテル (8 mL) により洗浄して減圧乾燥することにより、[Ir(Fppy)₂Cl]₂ を黄色粉末として得た (0.22 g, 88%)。R_f=0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=95/5 (v/v))。¹H NMR (CDCl₃): δ /ppm 9.12(4H, ddd, $J = 0.67, 1.6, 5.8$, 6-Ar-H of pyridine(py(Fppy))), 8.31(4H, td, $J = 1.7, 8.4$ Hz, 3-Ar-H of py), 7.83(4H, dt, $J = 0.96, 7.8$ Hz, 4-Ar-H of py), 6.83(4H, ddd, $J = 1.4, 5.9, 7.4$ Hz, 5-Ar-H of py), 6.34(4H, ddd, $J = 2.3, 9.1, 12.4$ Hz, 5-Ar-H of phenyl(ph(Fppy))), 5.29(4H, dd, $J = 2.3, 9.1$ Hz, 3-Ar-H of ph)。

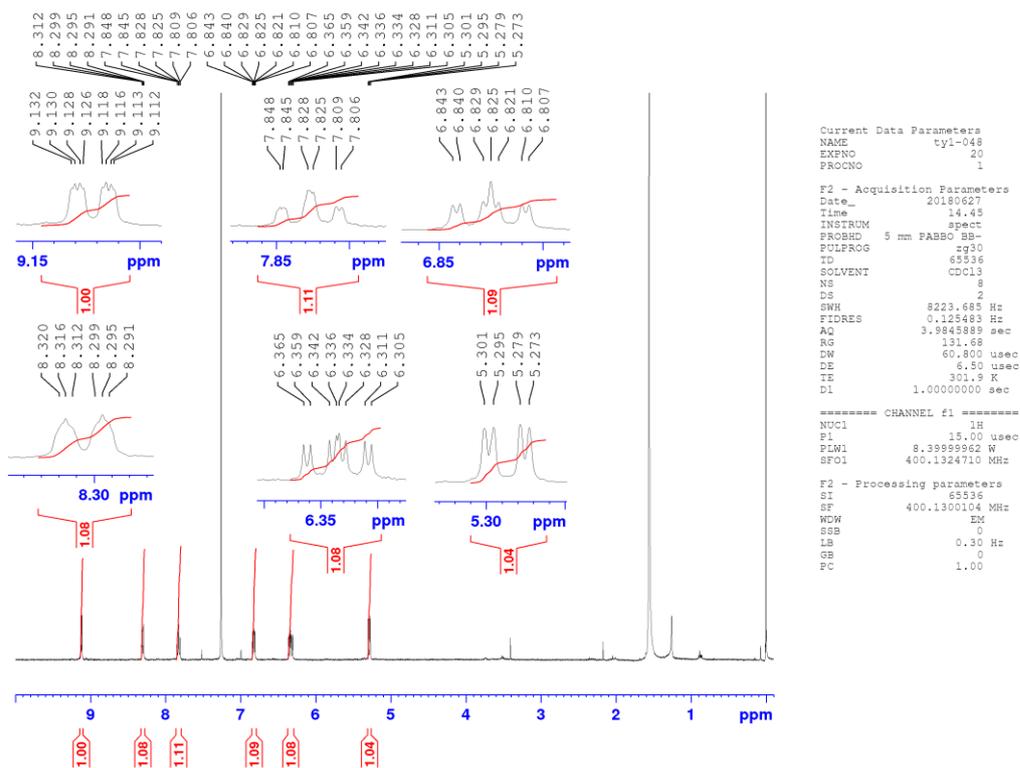


Figure 2-7. CDCl_3 中における $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ の ^1H -NMR スペクトル。

Di- μ_2 -chloridotetrakis(2-phenylpyridinato- κC^2 : κN)diiridium(III) ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$) の合成
 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ の合成と同様の手法により、塩化イリジウム(III) (0.11 g, 0.38 mmol)
と 2-フェニルピリジン (0.13g, 0.85mmol)、2-メトキシエタノール/水 (3/1 (v/v),
16 mL) から $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を黄色粉末として得た (0.21 g, 97%)。 $R_f = 0.00$ (Al_2O_3 ,
n-ヘキサン/酢酸エチル = 95/5 (v/v))。 ^1H NMR (CDCl_3): δ/ppm 9.24(4H, ddd, $J =$
0.64, 1.5, 5.8 Hz, 6-Ar-H of pyridine(py(ppy))), 7.87(4H, td, $J = 0.69$, 7.9 Hz, 3-Ar-H of
py), 7.73(4H, ddd, $J = 1.1$, 7.0, 8.5, 5-Ar-H of phenyl(ph(ppy))), 7.48(4H, dd, $J = 1.3$, 7.7
Hz, 4-Ar-H of py), 6.77(4H, ddd, $J = 1.5$, 5.8, 7.4 Hz, 5-Ar-H of py), 6.74(4H, ddd, $J =$
0.94, 7.6, 8.7 Hz, 6-Ar-H of ph), 6.56(4H, ddd, $J = 0.98$, 6.8, 8.1 Hz, 4-Ar-H of ph),
5.93(4H, dd, $J = 0.86$, 9.8 Hz, 3-Ar-H of ph)。

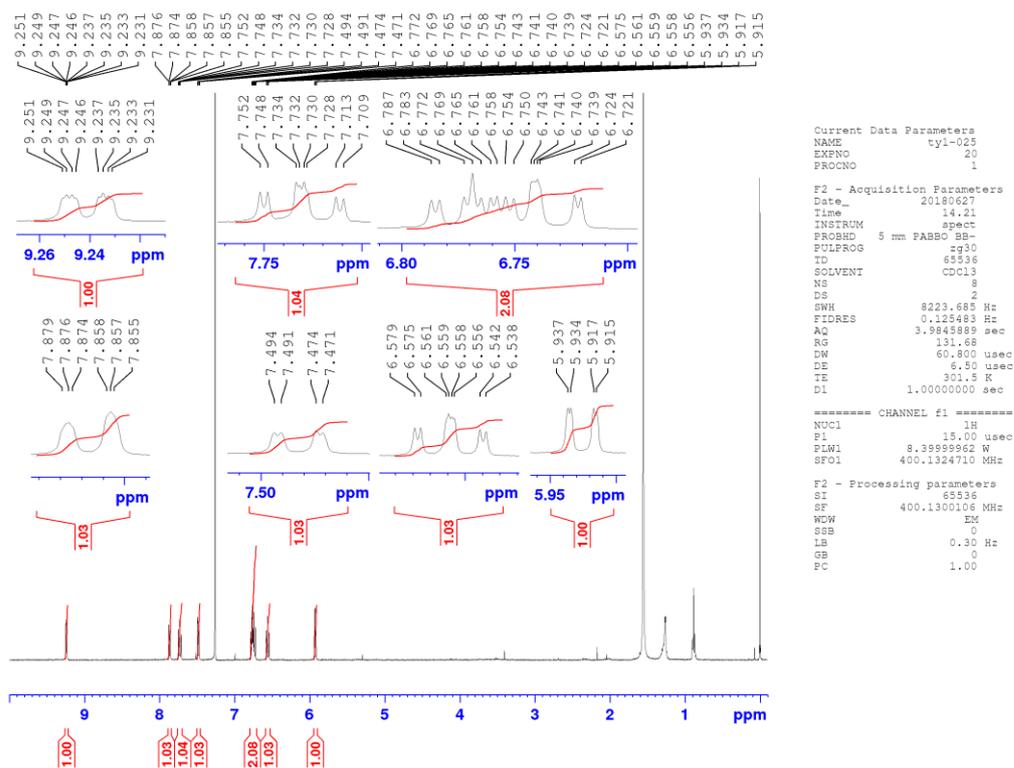


Figure 2-8. CDCl_3 中における $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ の ^1H -NMR スペクトル.

Bis{2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $C^{2'}$, N }{5-(2-hydroxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine}iridium(III) hexafluorophosphate ($[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$) の合成
 文献[14]記載の方法を参考に合成した。pypzOH (0.05 g, 0.20 mmol)、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ (0.12 g, 0.01 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、10 分間のアルゴンガスバブリング後に 45°C で 22 時間加熱した。室温まで冷却し、溶媒をロータリーエバポレーターにより留去した後に水/メタノール (2/1 (v/v), 15 mL) に溶解し不溶物を吸引濾過によって除いた。得られた濾液にヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液 (0.54 M, 6 mL) をゆっくりと加えた。析出した固体を LH-20 (アセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製してから、ジエチルエーテルによる蒸気拡散を行うことで $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]$ -

(PF₆)を黄色微結晶として得た (0.17 mg, 87%)。R_f=0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。¹H NMR (CD₃CN): δ/ppm 9.56(1H, d, *J* = 2.4 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.54(1H, d, *J* = 2.0 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.54(1H, td, *J* = 1.2, 7.8 Hz, 6-Ar-H of py), 8.25(1H, td, *J* = 1.5, 8.4 Hz, 3-Ar-H of py), 8.24(1H, qd, *J* = 2.3, 4.0 Hz, 6-Ar-H of py(Fppy)), 8.13(1H, dt, *J* = 1.5, 8.0 Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.95(1H, ddd, *J* = 0.80, 1.6, 5.6 Hz, 6-Ar-H of ph), 7.84(1H, dt, *J* = 1.2, 8.2 Hz, 4-Ar-H of py), 7.84(1H, dddd, *J* = 0.89, 3.2, 7.8 Hz, 4-Ar-H of py), 7.72(1H, ddd, *J* = 0.73, 1.5, 5.9 Hz, 4-Ar-H of py), 7.54(1H, ddd, *J* = 0.57, 1.5, 5.9 Hz, 5-Ar, H of py), 7.52(1H, dd, *J* = 1.5, 8.1 Hz, 4-Ar-H of ph), 7.50(1H, ddd, *J* = 1.2, 5.5, 7.7 Hz, 5-Ar-H of ph), 7.32(1H, ddd, *J* = 1.6, 7.0, 8.4 Hz, 3-Ar-H of ph), 7.03(1H, ddd, *J* = 1.5, 5.9, 7.3 Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.00(1H, ddd, *J* = 1.5, 5.9, 7.5 Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 6.90(1H, td, *J* = 1.4, 7.5 Hz, 5-Ar-H of py(Fppy)), 6.89(1H, dt, *J* = 0.73, 8.7 Hz, 5-Ar-H of py(Fppy)), 6.69(1H, ddd, *J* = 2.4, 9.4, 16 Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 6.66(1H, ddd, *J* = 2.7, 9.5, 16 Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 5.72(1H, dd, *J* = 2.4, 8.8 Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy)), 5.63(1H, dd, *J* = 2.4, 8.8 Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy))。ESI-MS: *m/z* = 822.2 ([M-PF₆]⁺)。

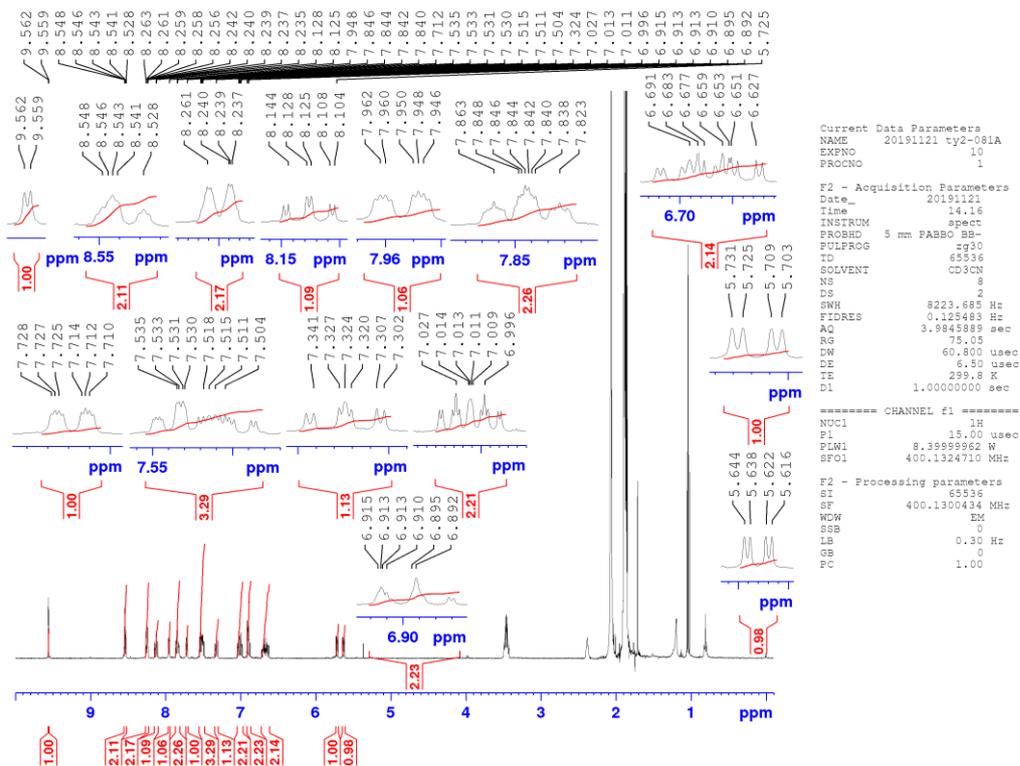


Figure 2-9. CD₃CN 中における [Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル.

Bis{2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-κC^{2'}:κN}{5-(2-methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)-pyrazine}iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(Fppy)₂(pypzOMe)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)と同様に、pypzOMe(0.05g, 0.19 mmol)、[Ir(Fppy)₂Cl]₂(0.10 g, 0.08 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、15 分間のアルゴンガスバブリング後に 45°C で 24 時間加熱した。室温まで冷却した後減圧濃縮により溶媒を除き、メタノール (5 mL) と水 (10 mL) を加え、不溶物を吸引濾過によって取り除き、残渣を水 (10 mL × 2) で洗浄した。得られた濾液にヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液 (0.54 M, 6 mL) をゆっくりと加えた。析出した固体を吸引濾過により回収し、水 (10 mL × 2) およびジエチルエーテル (10 mL × 2) により洗浄することによって黄色固体の [Ir(Fppy)₂(pypzOMe)]-

(PF₆)を粗生成物として得た。黄色固体をアセトニトリルに溶解し、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[Ir(Fppy)₂(pypzOMe)](PF₆)を黄色針状結晶として得た (0.15 g, 94%)。R_f=0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル = 9/1 (v/v))。¹H NMR (CD₃CN): δ/ppm 9.66(1H, d, *J* = 1.3 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.61(1H, d, *J* = 1.2 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.57(1H, d, *J* = 8.2 Hz, 6-Ar-H of py), 8.26(2H, t, *J* = 9.7 Hz, 6-Ar-H of py(Fppy)), 8.13(1H, dt, *J* = 1.5, 8.0 Hz, 3-Ar-H of py), 8.00(1H, dd, *J* = 1.7, 7.8 Hz, 6-Ar-H of ph), 7.96(1H, d, *J* = 5.4 Hz, 4-Ar-H of py), 7.84(2H, q, *J* = 6.9 Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.67 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, -Ar-H of), 7.57 (1H, dd, *J* = 0.80, 5.8 Hz, 4-Ar-H of ph), 7.49(1H, ddd, *J* = 1.2, 5.5, 7.7 Hz, 5-Ar-H of ph), 7.41(1H, ddd, *J* = 1.6, 7.2, 8.6 Hz, 3-Ar-H of ph), 7.02(4H, m, 4-Ar-H and 5-Ar-H of py(Fppy)), 6.66(1H, dt, *J* = 2.6, 9.7 Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 6.63(1H, dt, *J* = 2.6, 9.8 Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 5.71(1H, dd, *J* = 2.4, 8.6 Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy)), 5.65(1H, dd, *J* = 2.4, 8.6 Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy))。ESI-MS: *m/z* = 836.2 ([M-PF₆]⁺)。

色固体をアセトニトリルに溶解し、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 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})](\text{PF}_6)$ を黄色針状結晶として得た (0.15 g, 94%)。 $R_f = 0.00$ (Al_2O_3 , n -ヘキサン/酢酸エチル = 9/1 (v/v))。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ/ppm 9.65(1H, d, $J = 1.2$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.61(1H, td, $J = 1.0, 8.2$ Hz, 3-Ar-H of py), 8.32(2H, sd, $J = 1.1, 8.4$ Hz, 6-Ar-H of py(Fppy)), 8.20(1H, d, $J = 1.3$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.19(1H, dt, $J = 1.5, 7.9$ Hz, 6-Ar-H of ph), 8.01(1H, ddd, $J = 0.72, 1.5, 5.5$ Hz, 6-Ar-H of py), 7.92(1H, dddd, $J = 0.65, 1.5, 4.2, 16$ Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.92(1H, ddd, $J = 0.88, 1.5, 4.2$ Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.81(1H, ddd, $J = 0.71, 1.5, 5.9$ Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.73 (1H, dd, $J = 2.1, 6.8$ Hz, 4-Ar-H of ph), 7.73 (1H, q, $J = 4.8$ Hz, 2-Ar-H of ph), 7.60(1H, ddd, $J = 0.73, 1.5, 5.9$ Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.55(1H, ddd, $J = 1.2, 5.5, 7.7$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.10(1H, ddd, $J = 1.3, 6.0, 8.6$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 7.08(1H, ddd, $J = 1.3, 6.0, 8.6$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 6.92(1H, dd, $J = 2.1, 6.8$ Hz, 3-Ar-H of ph), 6.92(1H, q, $J = 4.9$ Hz, 5-Ar-H of ph), 6.75(1H, ddd, $J = 1.7, 12, 14$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 6.73(1H, ddd, $J = 1.7, 12, 14$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 5.81(1H, dd, $J = 2.4, 8.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy)), 5.69(1H, dd, $J = 2.4, 8.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy))。 HR-ESI-MS: Measured $m/z = 822.14447$, Theoretical for $\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{IrN}_5\text{O}$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$) $m/z = 822.14627$ 。

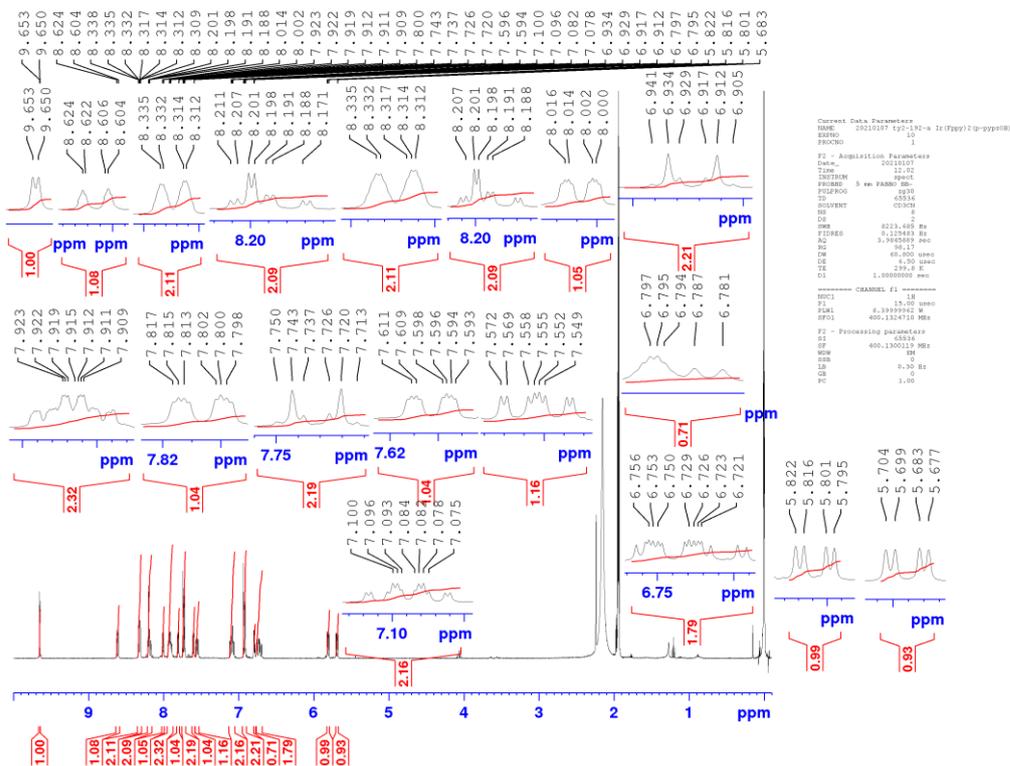


Figure 2-11. CD₃CN 中における [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル.

Bis{2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- κ C^{2'}: κ N} {5-(4-methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)-pyrazine} iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆)) の合成 [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆) と同様に、*p*-pypzOMe (0.05g, 0.19 mmol)、[Ir(Fppy)₂Cl]₂ (0.10 g, 0.08 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、45°Cで24時間加熱した。室温まで冷却した後に減圧濃縮により溶媒を除き、メタノール (5 mL) と水 (10 mL) を加え、不溶物を吸引濾過によって取り除き、残渣を水 (10 mL × 2) で洗浄した。得られた濾液にヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液 (0.54 M, 6 mL) をゆっくりと加えた。析出した固体を吸引濾過により回収し、水 (10 mL × 2) およびジエチルエーテル (10 mL × 2) により洗浄することによって黄色固体の [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆) を粗生成物として得た。

黄色固体をアセトニトリルに溶解し、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 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6)$ を黄色針状結晶として得た (0.13 g, 71%)。 $R_f=0.00$ (Al_2O_3 , n -ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ/ppm 9.68(1H, d, $J = 1.2$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.63(1H, td, $J = 1.0, 8.2$ Hz, 3-Ar-H of py), 8.33(2H, dddd, $J = 0.75, 2.2, 3.5, 8.4$ Hz, 6-Ar-H of py(Fppy)), 8.22(1H, d, $J = 1.2$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.20(1H, dt, $J = 1.6, 8.0$ Hz, 6-Ar-H of ph), 8.02(1H, ddd, $J = 0.70, 1.5, 5.5$ Hz, 6-Ar-H of py), 7.92(1H, dddd, $J = 0.76, 1.6, 4.7, 15.9$ Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.92(1H, ddd, $J = 0.78, 1.5, 3.9$ Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.81 (1H, q, $J = 4.9$ Hz, 2-Ar-H of ph), 7.81 (1H, dd, $J = 1.6, 7.6$ Hz, 4-Ar-H of ph), 7.81(1H, ddd, $J = 0.70, 1.9, 5.7$ Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.61(1H, ddd, $J = 0.80, 1.6, 6.0$ Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.57(1H, ddd, $J = 1.2, 5.6, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.10(1H, ddd, $J = 1.5, 5.9, 8.9$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 7.08(1H, ddd, $J = 1.5, 5.9, 8.9$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 7.04(1H, dd, $J = 2.4, 6.8$ Hz, 3-Ar-H of ph), 7.04(1H, q, $J = 4.9$ Hz, 5-Ar-H of ph), 6.76(1H, ddd, $J = 2.4, 9.4, 13.4$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 6.73(1H, ddd, $J = 2.4, 9.4, 13.4$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 5.82(1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy)), 5.69(1H, dd, $J = 2.4, 8.8$ Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy))。 HR-ESI-MS: Measured $m/z = 836.15945$, Theoretical for $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{F}_4\text{IrN}_5\text{O}$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$) $m/z = 836.16192$ 。

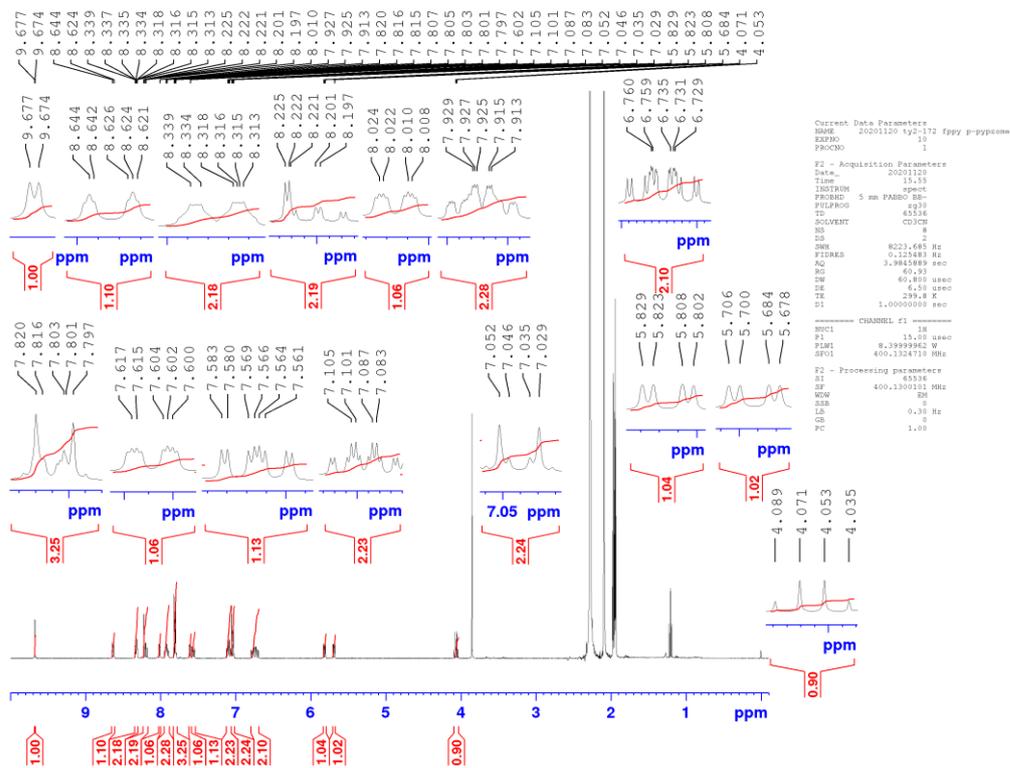


Figure 2-12. CD₃CN 中における [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル.

Bis{2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-κC^{2'}:κN'}{2-(pyridin-2-yl)pyrazine}iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(Fppy)₂(pypz)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)と同様に、pypz (0.040 g, 0.25 mmol)、[Ir(Fppy)₂Cl]₂ (0.16 g, 0.14 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、45°C で 20 時間加熱した。室温まで冷却した後に減圧濃縮により溶媒を除き、メタノール (5 mL) と水 (10 mL) を加え、不溶物を吸引濾過によって取り除き、残渣を水 (10 mL × 2) で洗浄した。得られた濾液にヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液 (0.54 M, 6 mL) をゆっくりと加えた。析出した固体を吸引濾過により回収し、水 (10 mL × 2) およびジエチルエーテル (10 mL × 2) により洗浄するこ

とによって黄色固体の $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})](\text{PF}_6)$ を粗生成物として得た。黄色固体をアセトニトリルに溶解し、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 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})](\text{PF}_6)$ を黄色針状結晶として得た (0.16 g, 84%)。 $R_f=0.00$ (Al_2O_3 , n -ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。 ^1H NMR (CD_3CN): δ/ppm 9.74(1H, d, $J=1.3$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.71(1H, d, $J=3.0$ Hz, 3 or 6 Ar-H of prz), 8.66(1H, td, $J=0.95, 8.2$ Hz, 6-Ar-H of py), 8.32(2H, td, $J=2.1, 8.4$ Hz, 6-Ar-H of py(Fppy)), 8.22(1H, dt, $J=1.6, 8.2$ Hz, 3-Ar-H of py), 8.05(1H, ddd, $J=0.73, 1.5, 5.4$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.99(1H, dd, $J=1.3, 3.0$ Hz, 4-Ar-H of prz), 7.94(1H, qd, $J=1.2, 7.5$ Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.91(1H, qd, $J=1.2, 7.3$ Hz, 3-Ar-H of py(Fppy)), 7.65(1H, ddd, $J=0.69, 1.5, 5.8$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.61(1H, ddd, $J=1.2, 5.5, 7.8$ Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.59(1H, ddd, $J=0.76, 1.2, 6.2$ Hz, 4-Ar-H of py(Fppy)), 7.10(1H, ddd, $J=1.6, 5.7, 7.3$ Hz, 5-Ar-H of py(Fppy)), 7.08(1H, ddd, $J=1.6, 5.7, 7.3$ Hz, 5-Ar-H of py(Fppy)), 6.74(1H, td, $J=2.3, 9.4$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 6.70(1H, td, $J=2.3, 9.4$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 5.72(2H, ddd, $J=2.4, 8.6, 16$ Hz, 3-Ar-H of ph(Fppy))。 ESI-MS: $m/z = 729.5$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$)。

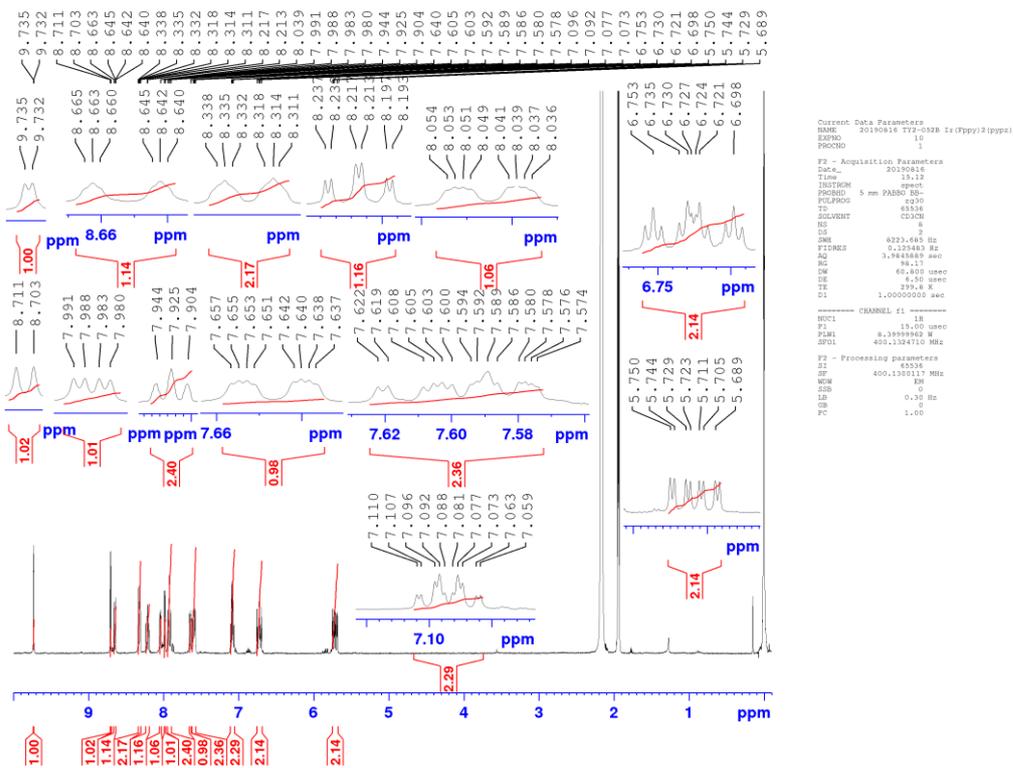


Figure 2-13. CD₃CN 中における [Ir(Fppy)₂(pypz)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル。

Bis(2-phenylpyridinato-κC^{2'}:κN){5-(2-hydroxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine} iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(ppy)₂(pypzOH)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)と同様に、pypzOH (0.05 g, 0.22 mmol) と [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.10 g, 0.093 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、45°C で22時間加熱することにより目的錯体を合成した。ヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液を加えた後、析出した固体を LH-20 (アセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製してからジエチルエーテルによる蒸気拡散を行うことで [Ir(ppy)₂(pypzOH)](PF₆) を赤色微結晶として得た (0.16 g, 89%)。R_f=0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。 ¹H NMR (CD₃CN): δ/ppm 9.51(1H, d, *J* = 1.3 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.52(1H, td, *J* = 1.0, 8.2 Hz, 6-Ar-H of py), 8.45(1H, d, *J* = 1.3

Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.08(1H, ddd, $J = 0.98, 7.1, 8.7$ Hz, 3-Ar-H of py), 7.99(2H, dd, $J = 4.4, 7.9$ Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 7.93(1H, ddd, $J = 0.78, 1.2, 4.7$ Hz, 6-Ar-H of ph), 7.77(4H, m, 3-Ar-H of py(ppy) and 5-Ar-H of ph(ppy)), 7.70(1H, ddd, $J = 0.77, 1.5, 5.9$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.54(1H, ddd, $J = 0.75, 1.5, 5.9$ Hz, 4-Ar-H of ph), 7.47(1H, ddd, $J = 1.2, 5.5, 7.7$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.29(1H, ddd, $J = 1.4, 7.1, 8.5$ Hz, 5-Ar-H of ph), 7.21(1H, dd, $J = 1.6, 8.1$ Hz, 3-Ar-H of ph), 7.04(1H, dt, $J = 1.3, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of py(ppy)), 6.93(6H, m, 4-Ar-H of py(ppy), 5-Ar-H of py(ppy), 4-Ar-H of ph(ppy) and 6-Ar-H of ph(ppy)), 6.80(1H, ddd, $J = 1.1, 7.2, 8.1$ Hz, 4-Ar-H of ph(ppy)), 6.27(1H, dd, $J = 0.76, 7.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)), 6.21(1H, dd, $J = 0.76, 7.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)). HR-ESI-MS: Measured $m/z = 750.18253$, Theoretical for $C_{37}H_{27}IrN_5O$ ($[M-PF_6]^+$) $m/z = 750.18395$.

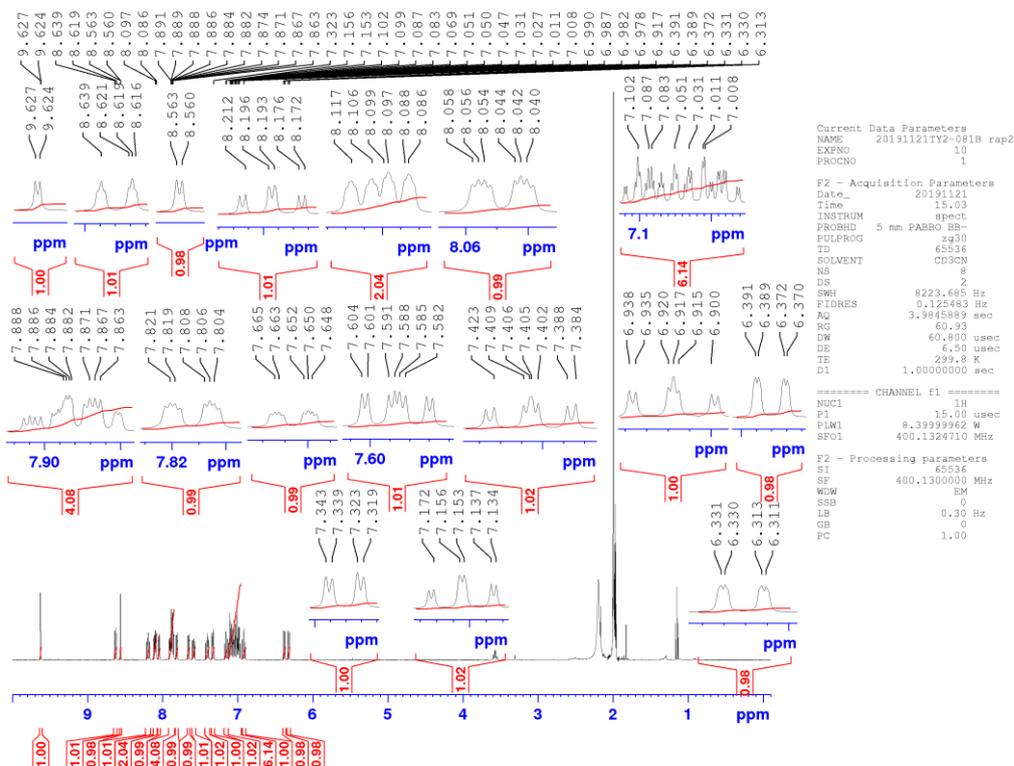


Figure 2-14. CD_3CN 中における $[Ir(ppy)_2(pypzOH)](PF_6)$ の 1H -NMR スペクトル。

Bis(2-phenylpyridinato- $\kappa C^2':\kappa N$){5-(2-methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine} iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(ppy)₂(pypzOMe)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)と同様に、pypzOMe (0.051 g, 0.19 mmol) と [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.10 g, 0.093 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、45°C で 22 時間加熱することにより目的錯体を合成した。ヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液 (0.54 M, 6 mL) を加えた後、析出した固体を LH-20 (アセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製してからジエチルエーテルによる蒸気拡散を行うことで [Ir(ppy)₂(pypzOMe)](PF₆) を赤色微結晶として得た (0.17 g, 97%)。R_f = 0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。¹H NMR (CD₃CN): δ /ppm 9.87(1H, d, *J* = 1.3 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.91(1H, d, *J* = 1.3 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.78(1H, td, *J* = 0.89, 8.2 Hz, 6-Ar-H of py), 8.31(1H, dt, *J* = 1.6, 7.9 Hz, 6-Ar-H of ph), 8.10(2H, td, *J* = 1.7, 8.0 Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 8.07(1H, ddd, *J* = 0.88, 1.3, 8.6 Hz, 3-Ar-H of py), 8.01(1H, ddd, *J* = 0.76, 1.5, 5.5 Hz, 4-Ar-H of py), 7.85(4H, m, 3-Ar-H of py(ppy) and 5-Ar-H of ph(ppy)), 7.74(1H, ddd, *J* = 0.69, 1.3, 5.9 Hz, 4-Ar-H of ph), 7.63(1H, ddd, *J* = 0.68, 1.4, 5.9 Hz, 5-Ar-H of py), 7.54(1H, ddd, *J* = 1.2, 5.5, 7.7 Hz, 5-Ar-H of ph), 7.47(1H, ddd, *J* = 1.5, 7.0, 8.7 Hz, 3-Ar-H of ph), 7.07(6H, m, 6-Ar-H of ph(ppy) and 4-Ar-H and 5-Ar-H of py(ppy)), 6.95(2H, qd, *J* = 1.3, 7.5 Hz, 4-Ar-H of ph(ppy)), 6.32(1H, dd, *J* = 0.80, 7.6 Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)), 6.28(1H, dd, *J* = 0.80, 7.6 Hz, 3-Ar-H of ph(ppy))。HR-ESI-MS: Measured *m/z* = 764.19819, Theoretical for C₃₈H₂₉IrN₅O₁ ([M-PF₆]⁺) *m/z* = 764.19960。

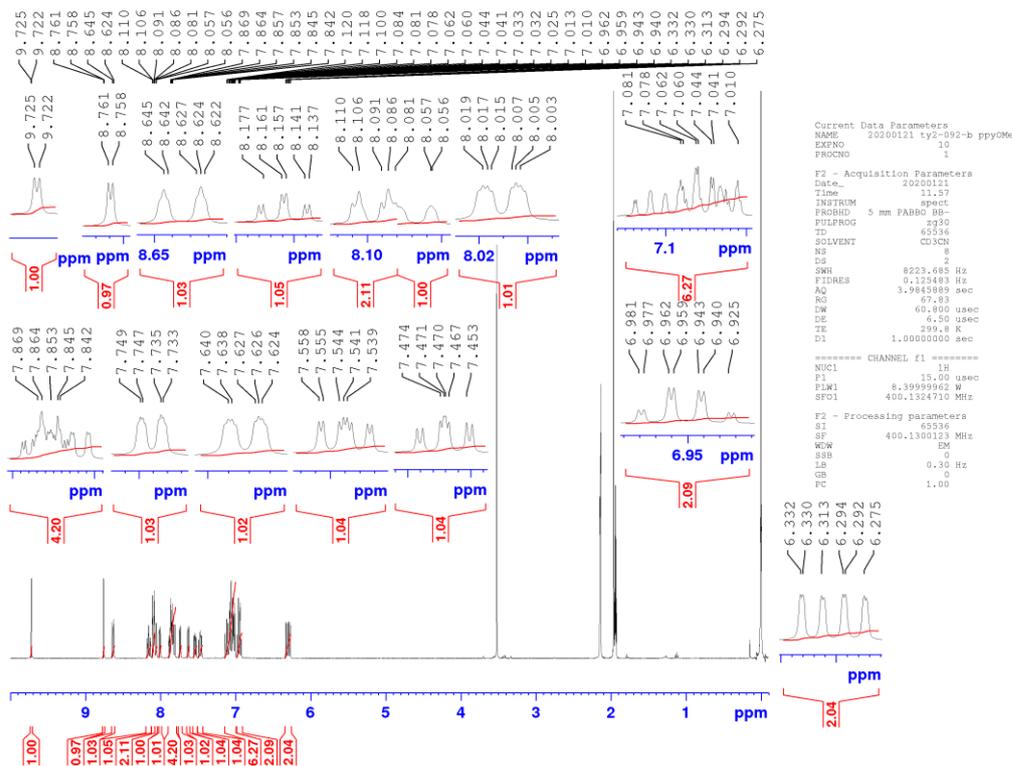


Figure 2-15. CD₃CN 中における [Ir(ppy)₂(pypzOMe)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル.

Bis(2-phenylpyridinato-κC^{2'}:κN){5-(4-hydroxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine}iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(ppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOMe)](PF₆)と同様に、*p*-pypzOH (0.05 g, 0.19 mmol) と [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.10 g, 0.08 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、45°C で 48 時間加熱することにより目的錯体を合成した。ヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液を加えた後、析出した固体を LH-20 (アセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製してからジエチルエーテルによる蒸気拡散を行うことで [Ir(ppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆) を赤色針状結晶として得た (0.21 g, 90%)。R_f = 0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。 ¹H NMR (CD₃CN): δ/ppm 9.62(1H, d, *J* = 1.3 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.60(1H, td, *J* = 1.0, 8.2 Hz, 6-Ar-H of py),

8.17(1H, d, $J = 1.3$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.15(1H, dt, $J = 1.3, 7.9$ Hz, 6-Ar-H of ph), 8.08(1H, ddd, $J = 0.73, 1.3, 4.8$ Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 8.06(1H, ddd, $J = 0.79, 1.3, 4.8$ Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 8.00(1H, ddd, $J = 0.74, 1.5, 5.4$ Hz, 6-Ar-H of ph(ppy)), 7.86(1H, ddd, $J = 1.1, 7.1, 8.6$ Hz, 3-Ar-H of py(ppy)), 7.85(1H, ddd, $J = 1.1, 7.1, 8.5$ Hz, 3-Ar-H of py(ppy)), 7.84(1H, ddd, $J = 0.69, 1.4, 7.4$ Hz, 5-Ar-H of ph(ppy)), 7.82(1H, dd, $J = 1.3, 4.7$ Hz, 5-Ar-H of ph(ppy)), 7.78(1H, ddd, $J = 0.75, 1.4, 5.8$ Hz, 6-Ar-H of ph(ppy)), 7.61 (1H, ddd, $J = 0.53, 0.95, 5.5$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.61 (1H, q, $J = 4.9$ Hz, 2-Ar-H of ph), 7.61(1H, dd, $J = 2.2, 6.7$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.53(1H, ddd, $J = 1.2, 5.5, 7.7$ Hz, 5-Ar-H of ph), 7.12(1H, dt, $J = 1.2, 7.6$ Hz, 4-Ar-H of py(ppy)), 7.07(1H, dt, $J = 1.3, 8.2$ Hz, 4-Ar-H of py(ppy)), 7.05(1H, dt, $J = 1.6, 6.6$ Hz, 4-Ar-H of ph(ppy)), 7.02(1H, dt, $J = 1.6, 6.6$ Hz, 4-Ar-H of ph(ppy)), 7.00(1H, dt, $J = 1.4, 7.5$ Hz, 5-Ar-H of py(ppy)), 6.94(1H, dt, $J = 1.3, 7.4$ Hz, 5-Ar-H of py(ppy)), 6.89(1H, q, $J = 4.9$ Hz, 3-Ar-H of py), 6.89(1H, dd, $J = 2.1, 6.8$ Hz, 3-Ar-H of ph), 6.35(1H, dd, $J = 0.78, 7.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)), 6.28(1H, dd, $J = 0.80, 7.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)). HR-ESI-MS: Measured $m/z = 750.18226$, Theoretical for $C_{37}H_{27}IrN_5O$ ($[M-PF_6]^+$) $m/z = 750.18395$.

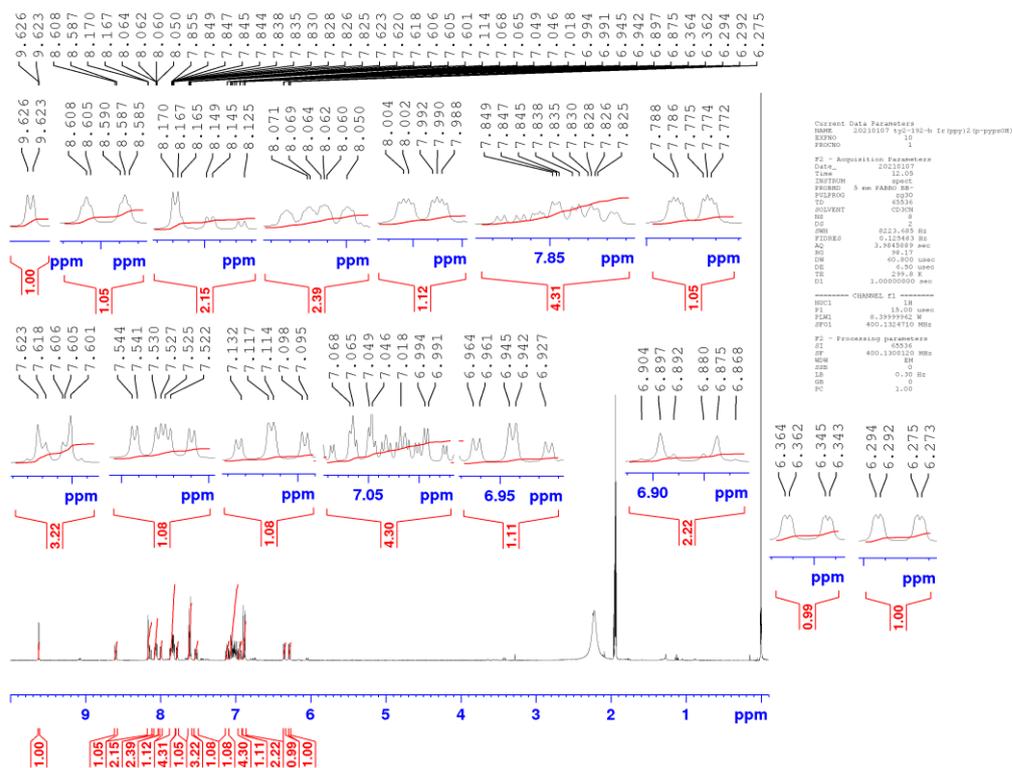


Figure 2-16. CD₃CN 中における [Ir(ppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル.

Bis(2-phenylpyridinato-κC^{2'}:κN){5-(4-methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)pyrazine} iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(ppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOMe)](PF₆)と同様に、*p*-pypzOMe (0.05 g, 0.19 mmol) と [Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.10 g, 0.08 mmol) をジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、45°C で 24 時間加熱することにより目的錯体を合成した。ヘキサフルオロリン酸カリウム水溶液を加えた後、析出した固体を LH-20 (アセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製してからジエチルエーテルによる蒸気拡散を行うことで [Ir(ppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆) を赤色針状結晶として得た (0.13 g, 78%)。R_f = 0.00 (Al₂O₃, *n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。¹H NMR (CD₃CN): δ/ppm 9.64(1H, d, *J* = 1.2 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.61(1H, td, *J* = 0.90, 8.3 Hz, 6-Ar-H of py),

8.20(1H, d, $J = 1.2$ Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.15(1H, dt, $J = 1.6, 8.0$ Hz, 6-Ar-H of ph), 8.08(1H, ddd, $J = 0.8, 1.2, 5.2$ Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 8.06(1H, ddd, $J = 0.8, 1.2, 5.2$ Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 7.78(1H, ddd, $J = 0.7, 1.5, 5.9$ Hz, 6-Ar-H of ph(ppy)), 8.00(1H, ddd, $J = 0.7, 1.5, 5.3$ Hz, 6-Ar-H of ph(ppy)), 7.86(1H, ddd, $J = 1.3, 6.5, 7.9$ Hz, 3-Ar-H of py(ppy)), 7.85(1H, ddd, $J = 1.0, 7.0, 8.6$ Hz, 3-Ar-H of py(ppy)), 7.84(1H, ddd, $J = 0.4, 1.2, 3.6$ Hz, 5-Ar-H of ph(ppy)), 7.82(1H, dd, $J = 1.2, 4.0$ Hz, 5-Ar-H of ph(Fppy)), 7.69 (1H, dd, $J = 2.0, 6.8$ Hz, 4-Ar-H of py), 7.69 (1H, q, $J = 5.1$ Hz, 2-Ar-H of ph), 7.61(1H, ddd, $J = 0.8, 1.4, 5.8$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.53(1H, ddd, $J = 1.2, 5.6, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of ph), 7.11(1H, dt, $J = 1.2, 7.6$ Hz, 5-Ar-H of py(ppy)), 7.07(1H, ddd, $J = 1.1, 6.7, 8.1$ Hz, 4-Ar-H of py(ppy)), 7.05(1H, ddd, $J = 1.2, 6.3, 8.2$ Hz, 4-Ar-H of py(ppy)), 7.01(1H, ddd, $J = 1.5, 7.1, 9.9$ Hz, 4-Ar-H of ph(ppy)), 7.00(1H, q, $J = 4.7$ Hz, 3-Ar-H of py), 7.00(1H, dd, $J = 1.4, 7.8$ Hz, 3-Ar-H of ph), 7.00(1H, ddd, $J = 1.4, 7.4, 11$ Hz, 4-Ar-H of ph(ppy)), 6.94(1H, dt, $J = 1.2, 7.4$ Hz, 5-Ar-H of py(ppy)), 6.36(1H, dd, $J = 0.8, 7.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)), 6.28(1H, dd, $J = 0.8, 7.6$ Hz, 3-Ar-H of ph(ppy)). HR-ESI-MS: Measured $m/z = 764.20156$, Theoretical for $C_{38}H_{29}IrN_5O$ ($[M-PF_6]^+$) $m/z = 764.19960$.

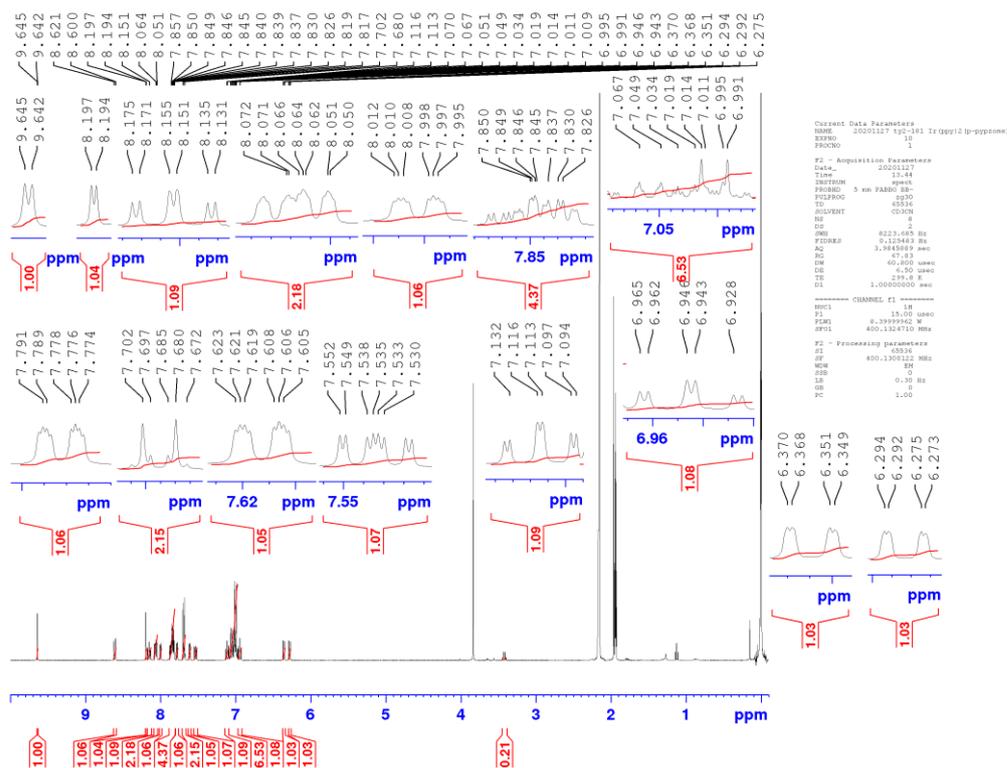


Figure 2-17. CD₃CN 中における [Ir(ppy)₂(p-pypzOMe)](PF₆) の ¹H-NMR スペクトル。

Bis(2-phenylpyridinato-κC^{2'}:κN){2-(pyridin-2-yl)pyrazine}iridium(III) hexafluorophosphate ([Ir(ppy)₂(pypz)](PF₆)) の合成

[Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)と同様に、pypz (0.048 g, 0.31 mmol)、[Ir(ppy)₂Cl]₂ (0.16 g, 0.15 mmol)、ジクロロメタン/メタノール (2/1 (v/v), 33 mL) に混合し、10 分間のアルゴンガスバブリング後に 45°C で 24 時間加熱することで、[Ir(ppy)₂(pypz)](PF₆)を赤色微結晶として得た (0.21 g, 88%)。R_f=0.00 (Al₂O₃, n-ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v))。¹H NMR (CD₃CN): δ/ppm 9.72(1H, d, J = 1.2 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.65(1H, d, J = 4.1 Hz, 3 or 6-Ar-H of prz), 8.64(1H, td, J = 0.94, 8.3 Hz, 6-Ar-H of py), 8.17(1H, dt, J = 1.6, 7.9 Hz, 3-Ar-H of py), 8.07(2H, d, J = 8.3 Hz, 6-Ar-H of py(ppy)), 8.01(1H, ddd, J = 0.76, 1.5, 5.4 Hz, 4-Ar-H of py), 7.94(1H, dd, J = 1.3,

3.0 Hz, 4-Ar-H of prz), 7.87(1H, td, $J = 1.5, 7.9$ Hz, 3-Ar-H of py(ppy)), 7.84(1H, td, $J = 1.3, 6.9$ Hz, 3-Ar-H of py(ppy)), 7.81(2H, d, $J = 7.8$ Hz, 5-Ar-H of ph(ppy)), 7.64(1H, ddd, $J = 0.73, 1.4, 5.9$ Hz, 5-Ar-H of py), 7.57(2H, m, 4-Ar-H of py(ppy)), 7.05(4H, m, 5-Ar-H of py(ppy) and 6-Ar-H of ph(ppy)), 6.95(1H, td, $J = 1.7, 7.5$ Hz, 4-Ar-H of ph(pph)), 6.93(1H, qt, $J = 1.7, 7.3$ Hz, 4-Ar-H of ph(pph)), 6.26(2H, ddd, $J = 0.79, 7.6, 13$ Hz, 3-Ar-H of ph(pph)). HR-ESI-MS: Measured $m/z = 658.15218$, Theoretical for $C_{31}H_{23}IrN_5$ ($[M-PF_6]^+$) $m/z = 658.15774$.

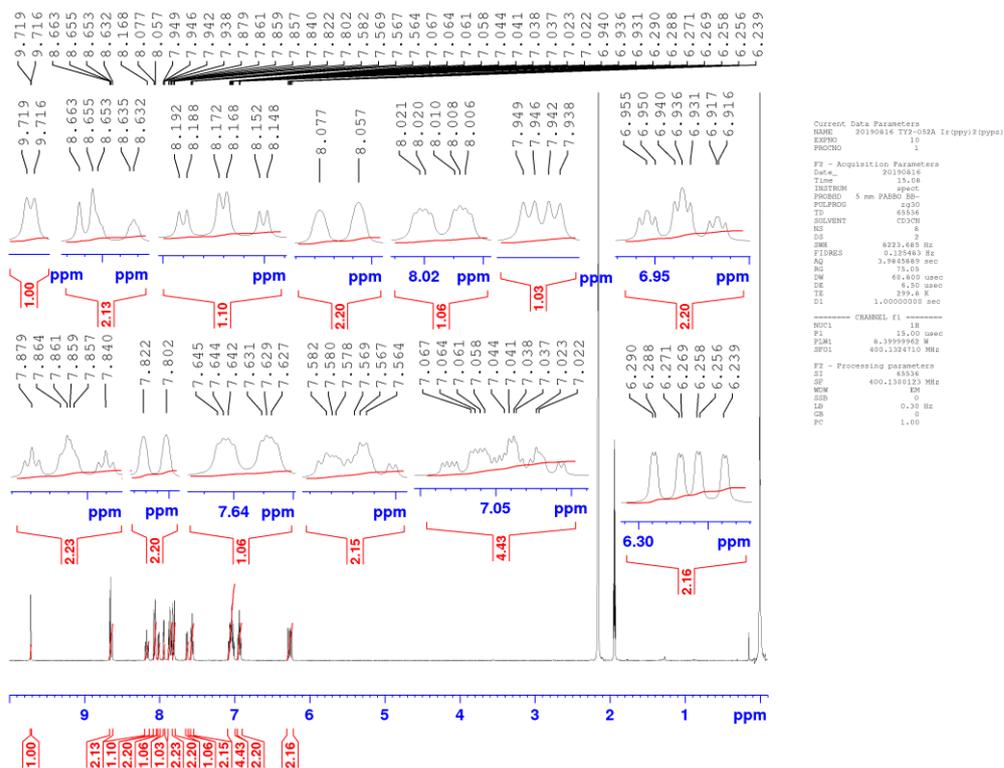


Figure 2-18. CD_3CN 中における $[Ir(ppy)_2(pypz)](PF_6)$ の 1H -NMR スペクトル。

2-4 単結晶 X線構造解析

合成した錯体のアセトニトリル溶液に対してジエチルエーテルの蒸気拡散することにより良質な単結晶を得られた試料について、単結晶 X線構造解析を実施した。各錯体の結晶構造を Figure 2-19 から 2-25、それぞれの詳細情報を Table 2-1 から 2-7 に示す。なお、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6)$ と $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6)$ については結晶の品質が低かったため、得られた構造のみを Figure 2-26 と 2-27 にそれぞれ掲載する。

いずれの錯体も、2つのシクロメタレート配位子のピリジン環がイリジウム中心に対してトランス配置をとる *meridional* 体と同定した。中心金属とシクロメタレート配位子の距離は約 2.024 Å であったのに対し、中心金属とジイミン配位子では約 2.129 Å とわずかに長かった。pypz 配位子とフェニレン環の二面角はフェニレン環上の置換基により大きく異なっており、特に $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ で 11°、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ では 16°と、ピラジン環の 4 位の窒素原子とヒドロキシ基の間に配位子間水素結合を有することが強く示唆された。以下に各試料における結晶構造の詳細を説明する。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ はアセトニトリルを内包した結晶として得られ、ジイミン配位子内にてピラジン環 4 位の窒素原子とフェニレン部位のヒドロキシ基が向かい合う位置にあった。これに伴いジイミン配位子全体で平面な構造となり、ピラジン環とフェニレン環のなす二面角は 11°と測定した錯体の中でもっとも小さい値となった。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6)$ では合成にて使用したジクロロメタンを内包した結晶として得られた。フェニレン部位はメトキシ基を金属中心方向に向け、ピラジン環に対し左方向にねじれた形状となり、その二面角は 30°となり $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ よりも増大した。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6)$

は $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ と同様にアセトニトリル一分子を含めた構造として得られた。フェニレン環はジイミン配位子に対して右方向にねじれ $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6)$ と反対方向となり、二面角は約 18° と $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6)$ よりも小さい値となった。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})](\text{PF}_6)$ は溶媒等を含まない結晶として得られた。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}](\text{PF}_6)$ では、いずれの錯体においても同じジイミン配位子を有する $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}](\text{PF}_6)$ と同様の構造を示した。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ では錯体および対イオンのみで構成されており、ピラジン環とフェニレン部位のヒドロキシ基が隣接する構造となった。ピラジン環とフェニレン環のなす二面角は約 16° であり、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ と同様に小さくなった。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6)$ はアセトニトリルを内包した結晶として得られ、フェニレン部位は $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6)$ と同様にピラジン環に対し左方向にねじれた。その二面角は約 29° であり、フルオロ体と同様の値となった。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})](\text{PF}_6)$ の結晶構造はアセトニトリル一分子と酸素原子1つを含む有機物とともに得られた。フェニレン部位はピラジン環に対し約 29° 右回転方向にねじれており、回転方向は $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6)$ と同様であったが、二面角は大きくなった。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6)$ でもフェニレン部位が $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6)$ と同じ向きで、同程度の二面角をもつ構造として得られた。

次に各錯体のパッキングを比較する。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ ではジイミン配位子が互いに対向する向きで配置しており、ジイミン配位子全体がわずかに重なるような構造となり、配位子間の距離は 3.4 \AA 程度であった。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})](\text{PF}_6)$ ではシクロメタレート配位子がピリジン環とフルオロフェニル基を対向させて重なる構造となったが、その重なりは $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6)$ にお

けるジイミン配位子で見られたものより小さく配位子間の距離も約 3.6 Å とわずかに増加した。[Ir(Fppy)₂(pypz)](PF₆)は錯体 4 つで単位格子を形成する構造として得られた。このうち中心に存在する 2 つの錯体は、互いのピラジン環がわずかに重なる配置をとり、配位子間距離は 3.6 Å と [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆)におけるシクロメタレート配位子間の距離と同程度であった。また残り 2 つの錯体は、隣接する錯体との間でシクロメタレート配位子が同一平面上に存在する形となったが、配位子全体は重ならず、約 30°傾いた配置となった。

[Ir(ppy)₂(pypzOH)](PF₆)のパッキングでは 4 錯体が並んだ構造となった。内部の 2 錯体間では [Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)と同様に、ジイミン配位子が対向する配置となったが、ほぼ同一平面上に存在しており配位子同士の重なりは見られなかった。一方外側 2 つの錯体は内部の錯体とシクロメタレート配位子にてわずかに重なりは見られたものの、同一平面上にはなく傾きをもって配置された。

[Ir(ppy)₂(pypzOMe)](PF₆)ではシクロメタレート配位子が平行に近い配置をとったが、その重なりはごくわずかであった。またジイミン配位子も同一平面かつ平行に存在しており、180°反転してピラジン環同士が重なる構造となった。

[Ir(ppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆)のパッキングは 4 つの錯体が不規則に観測され、酸素原子を有する有機物はいずれも錯体のヒドロキシ基と隣接する位置に観測された。

[Ir(ppy)₂(pypz)](PF₆)では 8 つの錯体で単位格子を構成していた。この単位格子はその中心で 4 つの錯体群が鏡面对称になる構造となっており、単位格子中央に存在する 2 錯体は、ピラジン環を重ねた配置をとっている。この 2 錯体における配位子間距離は約 3.3 Å であり、測定した錯体の中でもっとも近接した構造となった。

今回得られた結晶試料では、多くで隣接するシクロメタレート配位子またはジイミン配位子との重なりが見られた。これは π - π 相互作用によって安定化した結果であると考えられる。また、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ におけるジイミン配位子の平面化はフェニレン環上のヒドロキシ基とピラジン環上の窒素原子との間に水素結合が形成されていることを示唆しており、それに伴う構造変化が観測されたことから、 π 共役系の拡張による光化学物性の変化が期待できる。

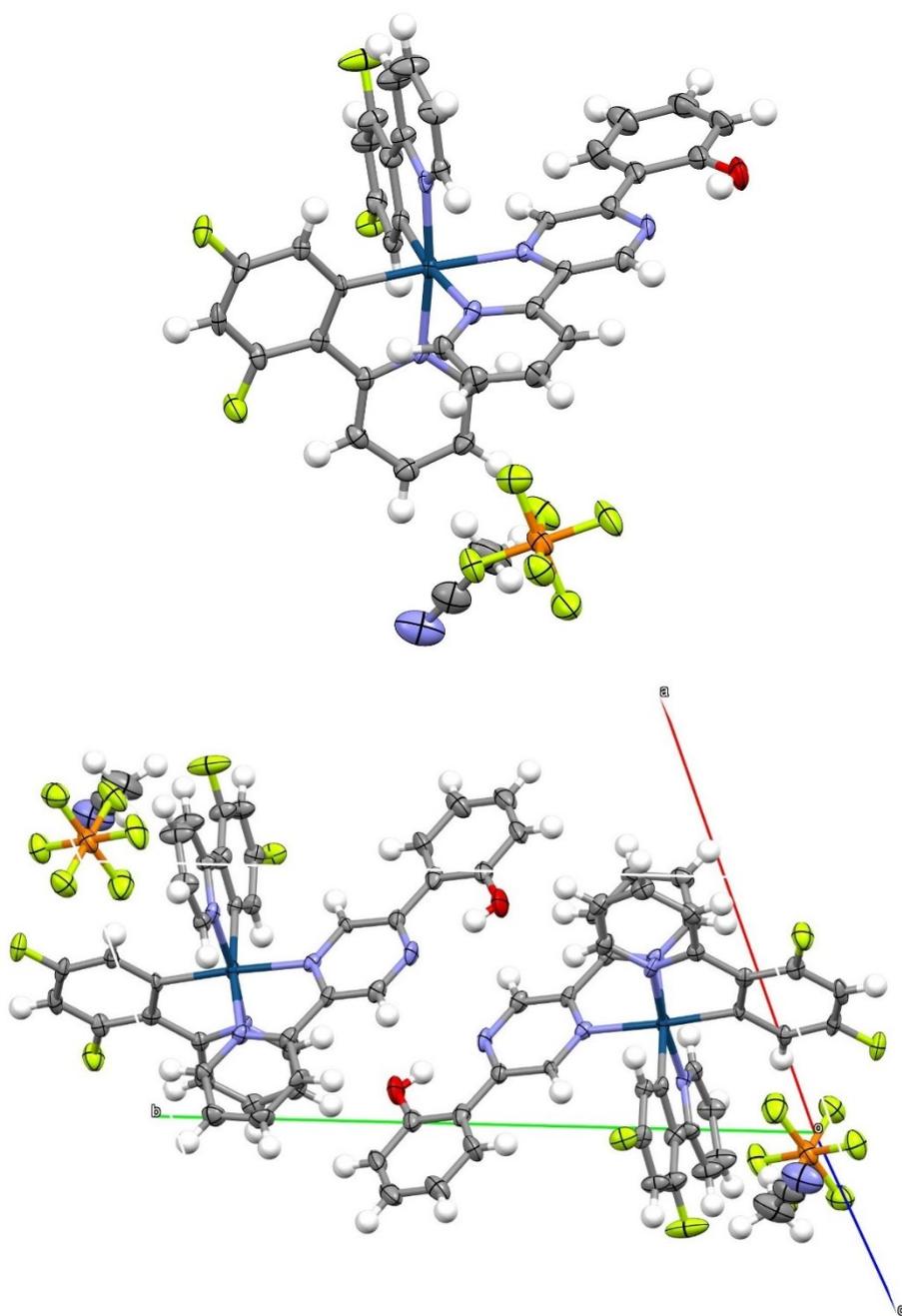


Figure 2-19. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})](\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造.

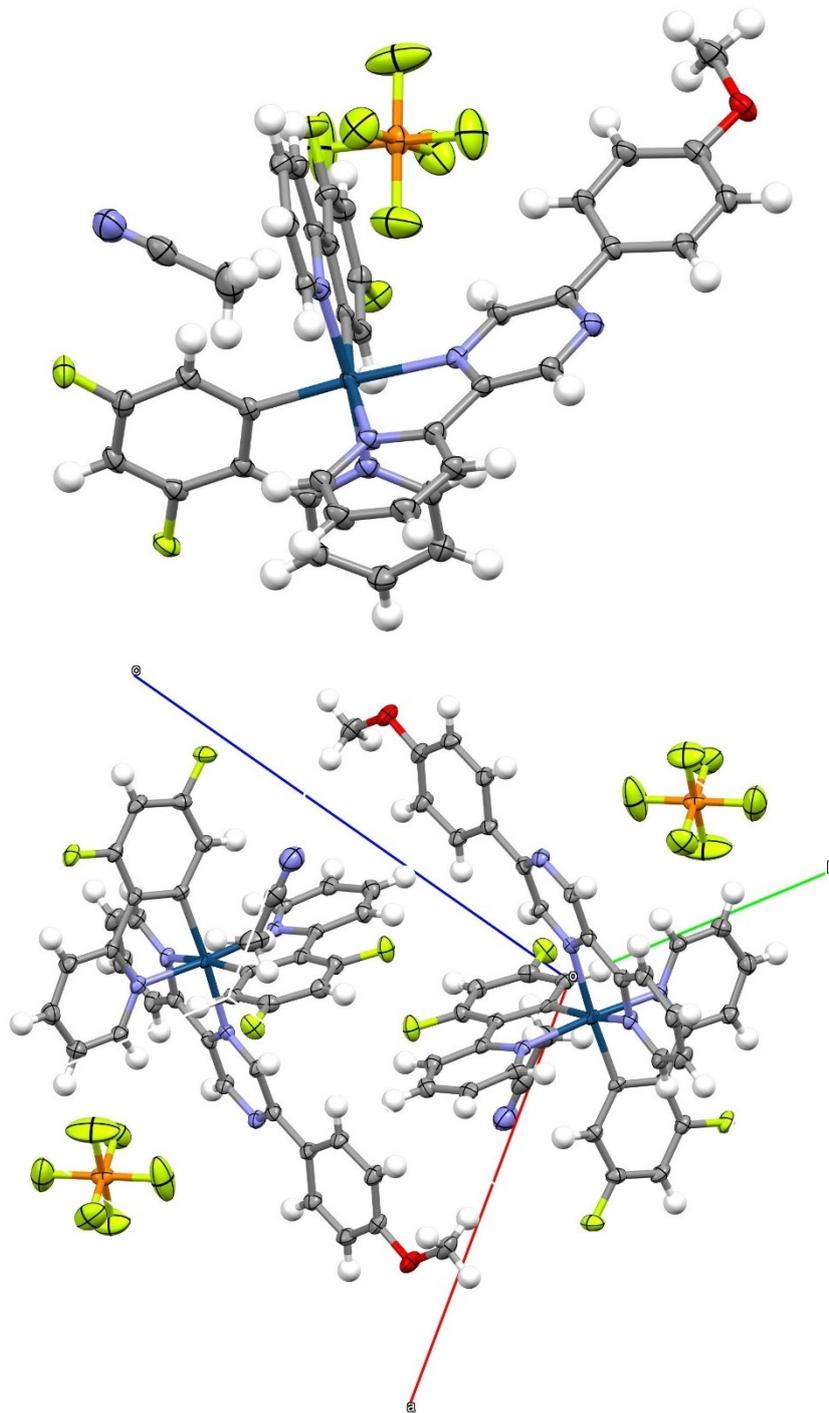


Figure 2-20. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})](\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造.

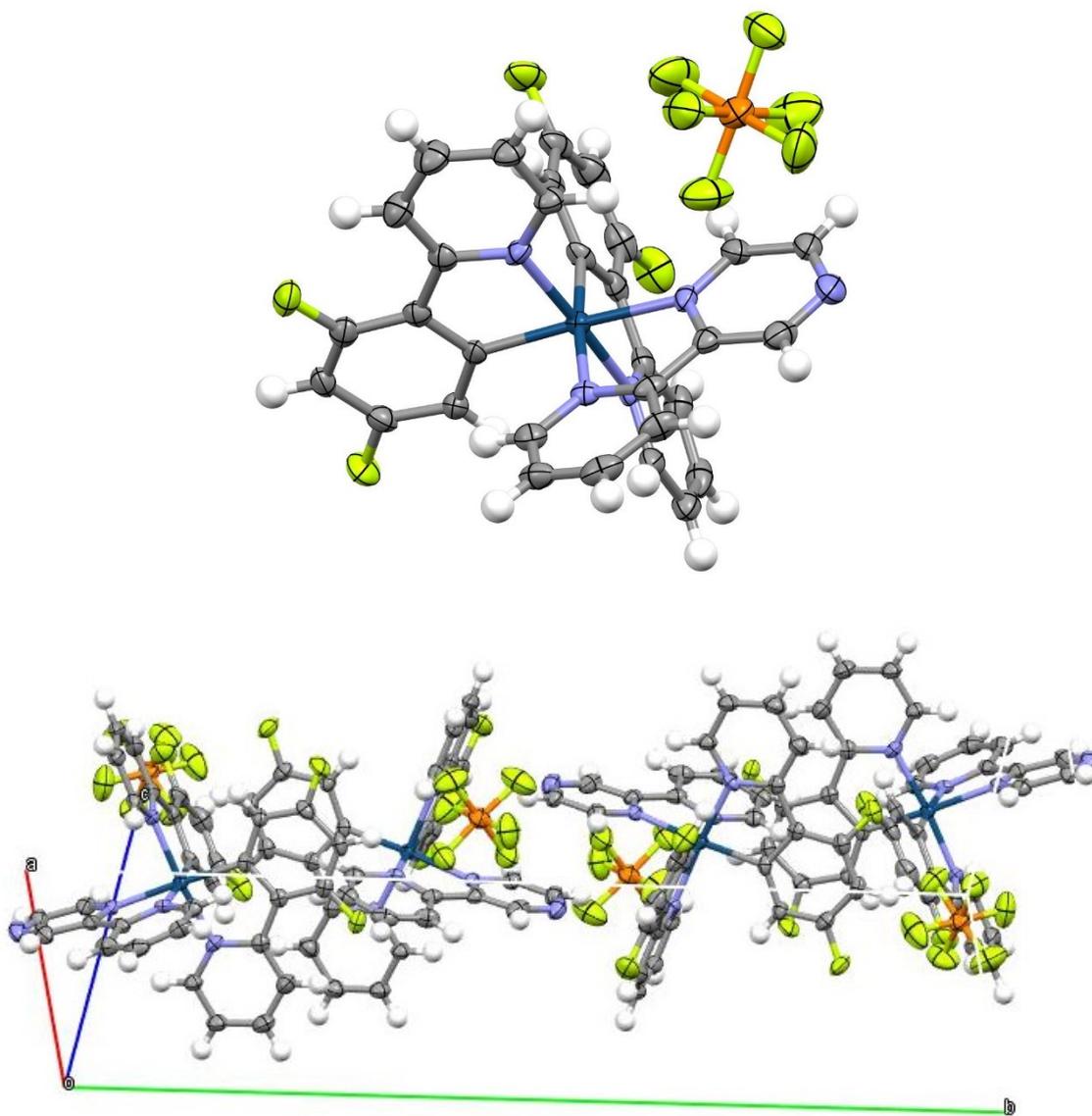


Figure 2-21. [Ir(Fppy)₂(pypz)](PF₆)の結晶構造.

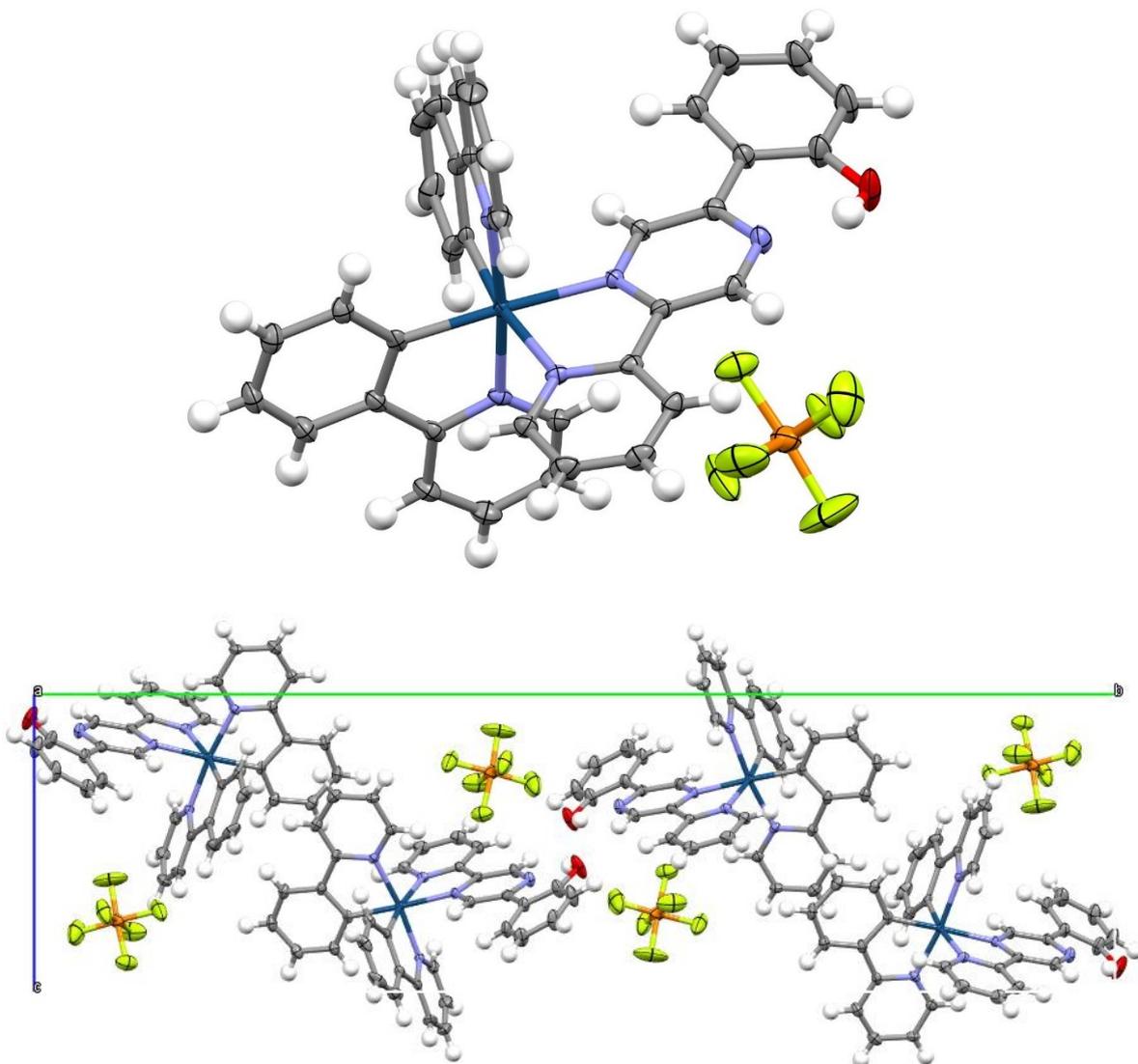


Figure 2-22. [Ir(ppy)₂(pypzOH)](PF₆)の結晶構造.

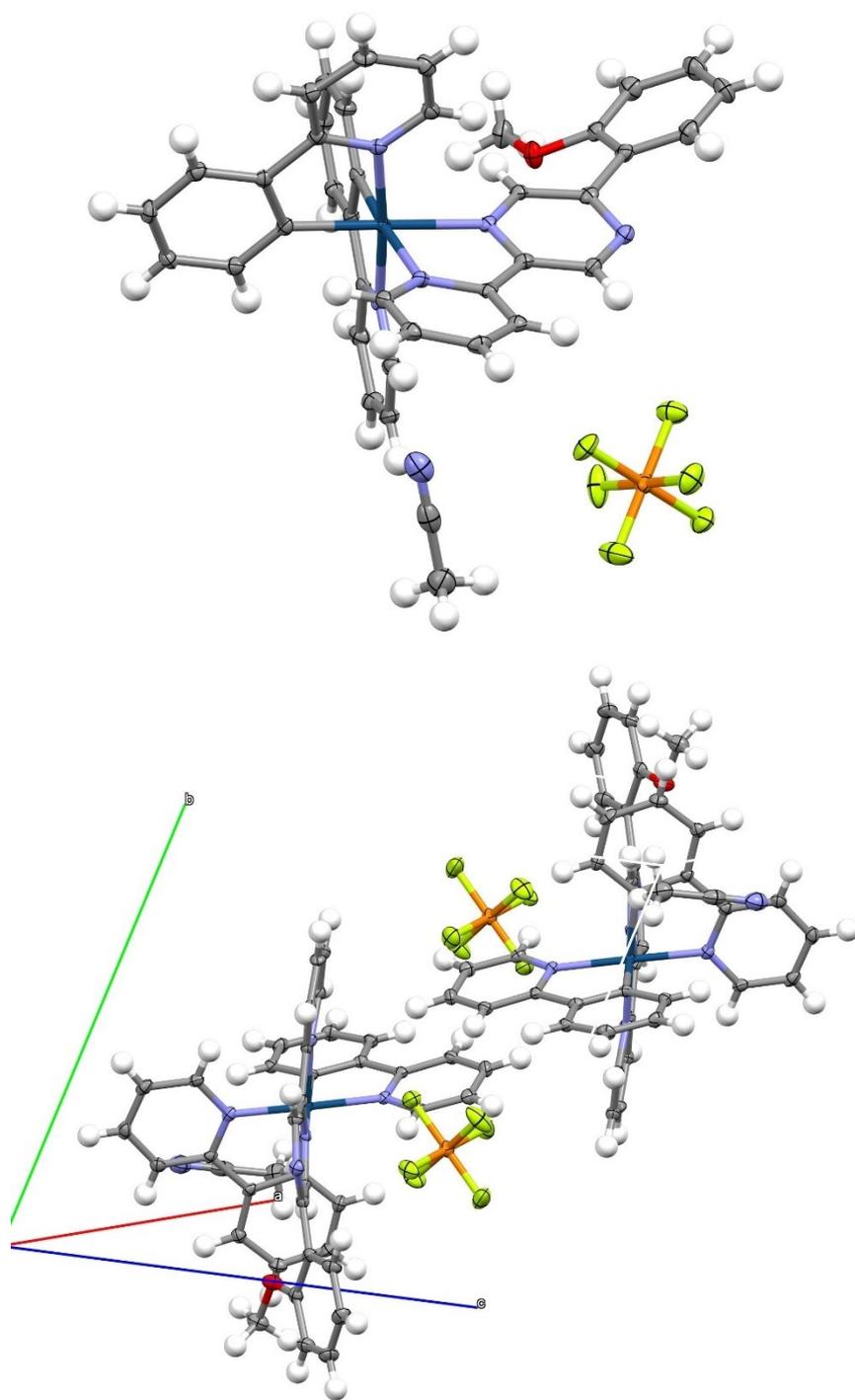


Figure 2-23. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})](\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造.

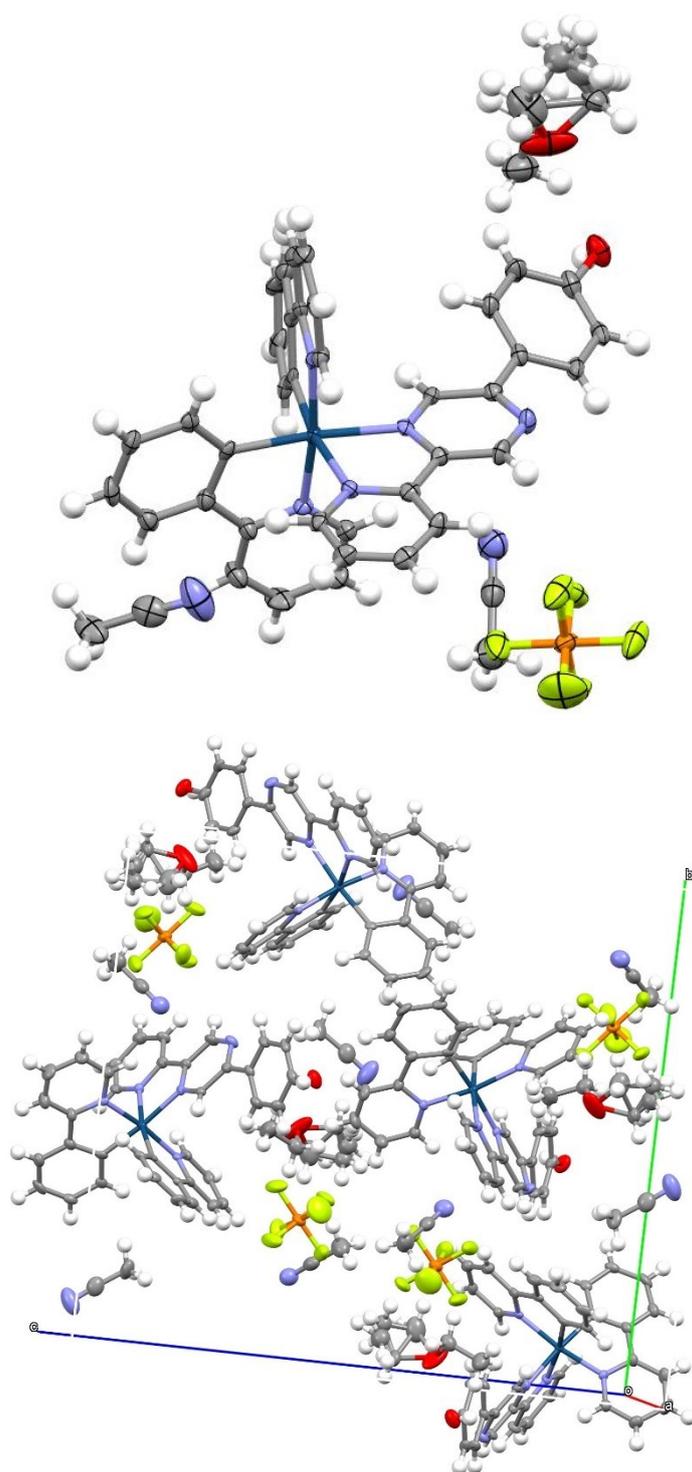


Figure 2-24. [Ir(ppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆)の結晶構造.

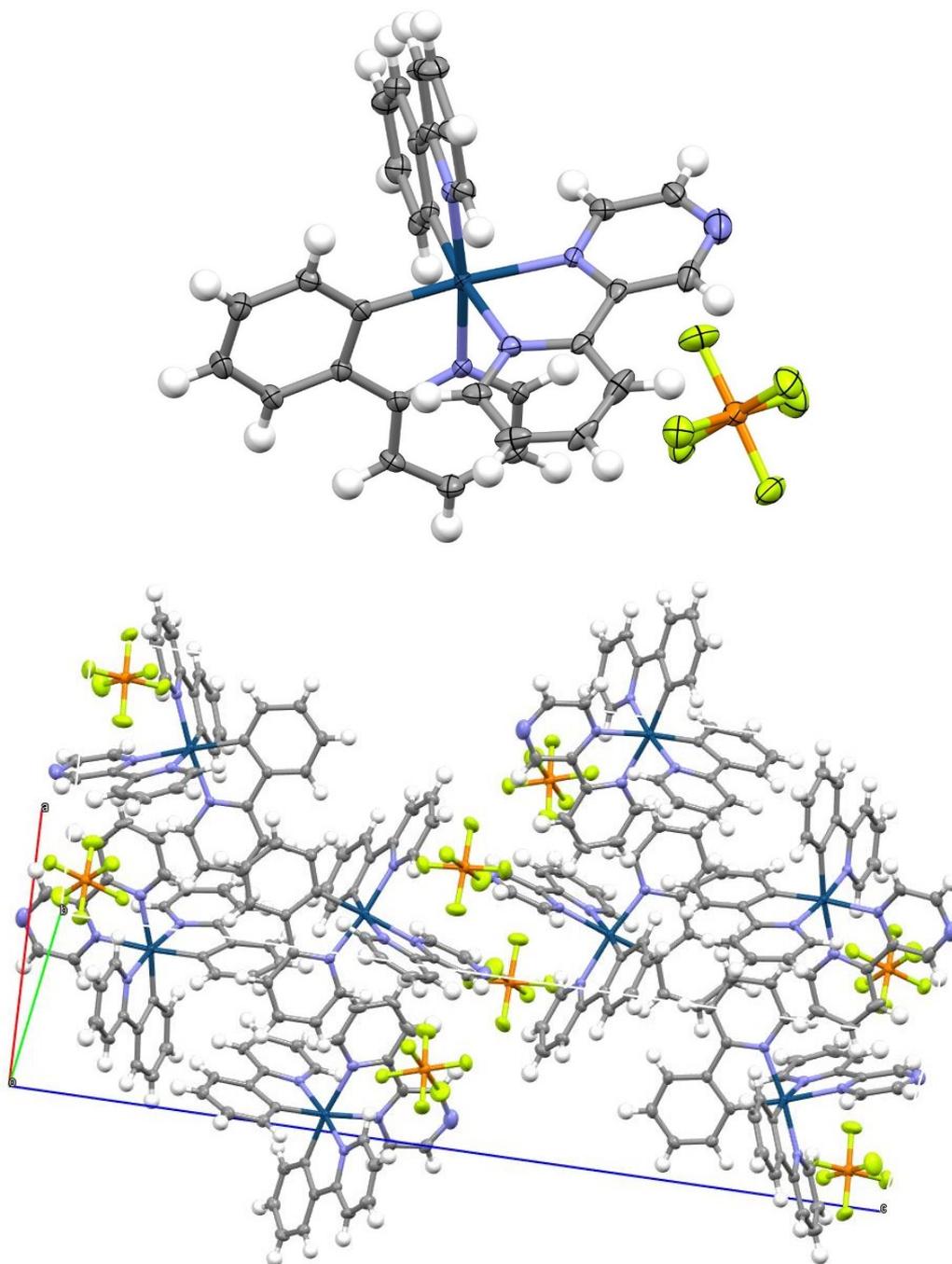


Figure 2-25. [Ir(ppy)₂(pypz)](PF₆)の結晶構造.

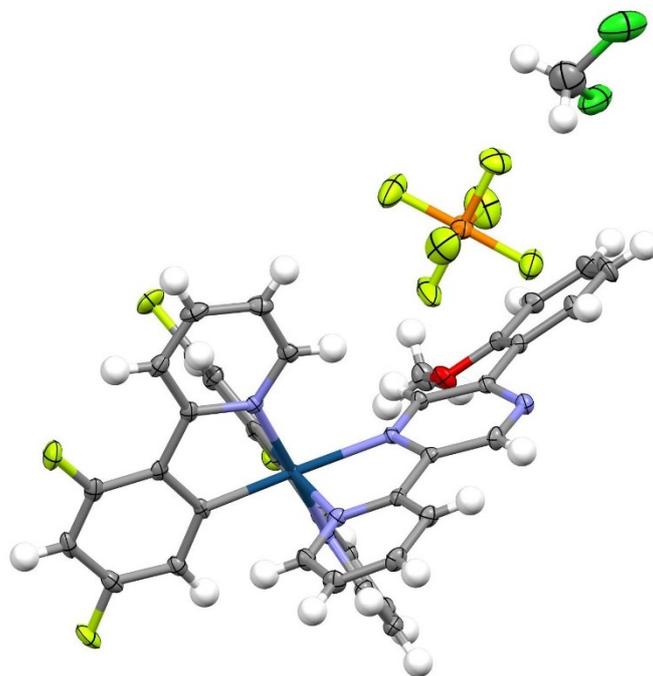


Figure 2-26. [Ir(Fppy)₂(pypzOMe)](PF₆)の結晶構造.

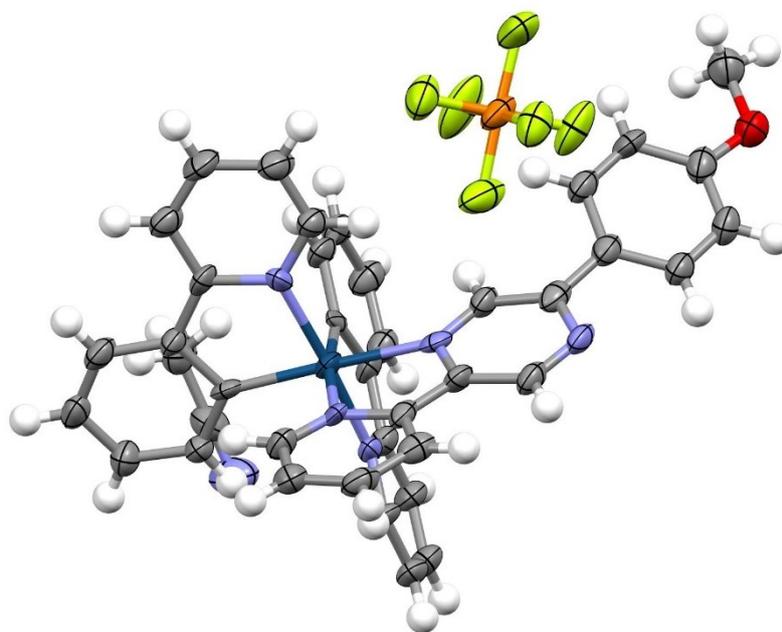


Figure 2-27. [Ir(ppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆)の単結晶構造.

Table 2-1. [Ir(Fppy)₂(pypzOH)](PF₆)·CH₃CN の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₃₇ H ₂₃ F ₁₀ IrN ₅ OP
Formula weight	966.77
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9.5011(2)
<i>b</i> / Å	12.3279(2)
<i>c</i> / Å	16.9982(3)
<i>α</i> / deg	106.490(2)
<i>β</i> / deg	92.3240(10)
<i>γ</i> / deg	91.681(2)
Volume / Å ³	1905.78(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.685
μ / mm ⁻¹	3.631
<i>F</i> (000)	940
Crystal size / mm ³	0.346 × 0.235 × 0.096
<i>2θ</i> range / deg	4.294–52.742
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	43666
Independent reflections	7774
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.031
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0359, w <i>R</i> ₂ = 0.0939

Table 2-2. [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)](PF₆)·CH₃CN の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₄₀ H ₂₈ F ₁₀ IrN ₆ OP
Formula weight	1021.85
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.9431(2)
<i>b</i> / Å	11.9605(2)
<i>c</i> / Å	14.1620(2)
<i>α</i> / deg	96.1360(10)
<i>β</i> / deg	102.5600(10)
<i>γ</i> / deg	108.795(2)
Volume / Å ³	1834.68(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.85
μ / mm ⁻¹	3.778
<i>F</i> (000)	1000
Crystal size / mm ³	0.391 × 0.228 × 0.152
<i>2θ</i> range / deg	4.122–52.742
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	40312
Independent reflections	7481
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.09
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0250, w <i>R</i> ₂ = 0.0650

Table 2-3. [Ir(Fppy)₂(pypz)](PF₆)の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₃₁ H ₁₉ F ₁₀ IrN ₅ P
Formula weight	874.68
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	8.8805(3)
<i>b</i> / Å	27.6835(7)
<i>c</i> / Å	12.8852(4)
<i>α</i> / deg	90
<i>β</i> / deg	94.138(3)
<i>γ</i> / deg	90
Volume / Å ³	3159.48(17)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.839
μ / mm ⁻¹	4.367
<i>F</i> (000)	1688
Crystal size / mm ³	0.934 × 0.378 × 0.28
2 θ range / deg	4.324–52.744
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	18210
Independent reflections	6428
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.12
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0491, w <i>R</i> ₂ = 0.1169

Table 2-4. [Ir(ppy)₂(pypzOH)](PF₆)·CH₃CN の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₄₀ H ₃₂ F ₆ IrN ₆ OP
Formula weight	949.88
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	11.4126(2)
<i>b</i> / Å	13.0951(2)
<i>c</i> / Å	13.3403(2)
<i>α</i> / deg	71.2230(10)
<i>β</i> / deg	71.0240(10)
<i>γ</i> / deg	82.7430(10)
Volume / Å ³	1784.49(5)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.768
μ / mm ⁻¹	3.861
<i>F</i> (000)	936
Crystal size / mm ³	0.249 × 0.139 × 0.111
<i>2θ</i> range / deg	4.238–52.742
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	36540
Independent reflections	7311
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.06
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0258, w <i>R</i> ₂ = 0.0562

Table 2-5. [Ir(ppy)₂(pypzOMe)](PF₆)·CH₃CN の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₃₇ H ₂₇ F ₆ IrN ₅ OP
Formula weight	921.81
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	8.6606(2)
<i>b</i> / Å	38.6510(8)
<i>c</i> / Å	10.9041(2)
<i>α</i> / deg	90
<i>β</i> / deg	100.964(2)
<i>γ</i> / deg	90
Volume / Å ³	3583.42(13)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.709
μ / mm ⁻¹	3.844
<i>F</i> (000)	1804
Crystal size / mm ³	0.235 × 0.136 × 0.05
2 θ range / deg	4.216–52.744
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -48 ≤ <i>k</i> ≤ 48 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflections collected	31150
Independent reflections	7333
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.09
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0276, w <i>R</i> ₂ = 0.0564

Table 2-6. [Ir(ppy)₂(*p*-pypzOH)](PF₆)の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₄₅ H ₄₃ F ₆ IrN ₇ O ₂ P
Formula weight	1051.03
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> / Å	8.8462(2)
<i>b</i> / Å	20.3845(4)
<i>c</i> / Å	23.6326(4)
<i>α</i> / deg	90
<i>β</i> / deg	90
<i>γ</i> / deg	90
Volume / Å ³	4261.56(15)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.638
μ / mm ⁻¹	3.244
<i>F</i> (000)	2096
Crystal size / mm ³	0.456 × 0.092 × 0.069
2 θ range / deg	4.352–52.744
Index ranges	$-11 \leq h \leq 6$ $-21 \leq k \leq 25$ $-28 \leq l \leq 29$
Reflections collected	28236
Independent reflections	8691
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.12
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0336, w <i>R</i> ₂ = 0.0688

Table 2-7. [Ir(ppy)₂(pypz)](PF₆)の結晶パラメーター.

Empirical formula	C ₃₁ H ₂₃ F ₆ IrN ₅ P
Formula weight	802.71
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	10.8446(4)
<i>b</i> / Å	16.4799(7)
<i>c</i> / Å	31.5476(13)
<i>α</i> / deg	90
<i>β</i> / deg	90
<i>γ</i> / deg	90
Volume / Å ³	5638.1(4)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.891
μ / mm ⁻¹	4.865
<i>F</i> (000)	3120
Crystal size / mm ³	0.881 × 0.448 × 0.18
<i>2θ</i> range / deg	4.558–52.744
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –38 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Reflections collected	24105
Independent reflections	5762
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.07
Final <i>R</i> indexes (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0254, w <i>R</i> ₂ = 0.0572

2-4 まとめ

本章では、新規シクロメタレート型イリジウム(III)錯体および比較参照用錯体の合成・同定について記述した。新規錯体は多段階の配位子合成ならびに錯形成反応によって得られ、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルや ESI-MS により同定した。また、単結晶 X 線構造解析からいずれもメリディオナル体として合成・単離されていること、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ では設計指針の通り配位子内の水素結合が存在することを明らかとした。

第三章 電気化学的性質

3-1 はじめに

前章では、配位子内水素結合を有する新規錯体 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ および比較錯体の合成・同定について記述した。本章ではこれらの錯体に対する電気化学測定を行い、基底状態における電子構造を評価する。

3-2 試薬・装置・理論計算方法

N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) (富士フイルム和光純薬、超脱水、有機合成用) を溶媒とし、支持電解質としてエタノールから 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、有機合成用) を 0.10 M 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 ($\phi = 6 \text{ mm}$) と、対電極としてコイル状白金電極、参照側には銀/硝酸銀参照電極 (0.01 M in DMF containing 0.10 M TBAPF_6) を挿入した。CH Instruments ALS 電気化学アナライザー Model 701C を用いてスキャンレート 0.1 V/s でサイクリックボルタメトリー測定を行った。各錯体の濃度は $9.90 \pm 0.06 \times 10^{-4} \text{ M}$ になるように調整し、測定前に 5 分間以上のアルゴンガスバブリングにより脱気した。また、フェロセン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。なお、本測定では配位子の差異による還元電位の変化の観測を目的としたため、酸化波については測定を実施しなかった。以上の測定データ解析には、OriginPro 2020 を用いた。

分子軌道計算は Gaussian 16W プログラム (Revision A.03) [15] により行った。密度汎関数理論 (density function theory : DFT) 法を用い、B3LYP [16] を汎関数

に、基底関数として Ir 原子に LanL2DZ [17]、その他の原子には 6-311+G(d,p) [18] を適用し、基底状態における錯体の構造を最適化した。第 4 章以降で議論する光化学物性のデータと揃えるため、溶媒としてアセトニトリルを連続誘電体モデル (polarizable continuum model : PCM) [19] により導入し、構造および分子軌道に対する溶媒効果を加味した。分子軌道の分布は GaussView 6.0.16 [20] により可視化した。

3-3 サイクリックボルタモグラム

室温 DMF 中におけるサイクリックボルタモグラムを Figure 3-1 および 3-2、それぞれの還元電位を Table 3-1 に示す。各錯体の還元電位には限界電流値の半値に対応する半波電位を用いた。

いずれの錯体においても -1.35 V (vs. フェロセニウム/フェロセン (Fc^+/Fc)) 付近に不可逆な酸化還元波が観測され、別途合成した 2,2'-ビピリジンを経イミン配位子とする錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ より約 0.4 V 正電位側に観測された。これらの信号はジイミン配位子の還元に対応し、2,2'-ビピリジンよりも低エネルギーな π^* 軌道をもつピラジン環を導入した影響と考えられる。この還元電位はフェニレン環の導入による π 電子系の拡張を反映して正電位シフトし、さらにヒドロキシ基をもつ $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ でもっとも正電位側 ($E^{\text{red}(1)} = -1.36$ V) に観測された。また、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$ では $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ よりもわずかに正電位化したものの、同様に $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ の $E^{\text{red}(1)}$ は -1.34 V と、もっとも正電位側に観測された。

第二還元に対応する挙動は錯体の構造により大きく異なっていた。ヒドロキシ基を有する 4 種の錯体はいずれも -1.8 V 付近に比較的可逆性の高く大きな酸

化還元波を与えたため、これらはヒドロキシフェニル基の還元に対応すると考えられる。その他の錯体においては、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ が -2.1 V 付近、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$ は -1.5 V 付近に観測され、後者のものは不可逆な形状であった。これらの信号はシクロメタレート配位子の還元に対応すると考えられるが、より詳細な議論には更なる測定が必要である。

Table 3-1. 室温 DMF 中における各錯体の還元電位.

Complex	$E_{1/2} / \text{V vs. Fc}^+/\text{Fc}$	
	red(2)	red(1)
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	-1.77	-1.36
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	-2.09	-1.38
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	-1.73	-1.36
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	-2.11	-1.37
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$	-2.17	-1.41
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	-1.84	-1.34
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	-1.48	-1.35
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	-1.80	-1.34
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	-1.49	-1.36
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$	-1.50	-1.35

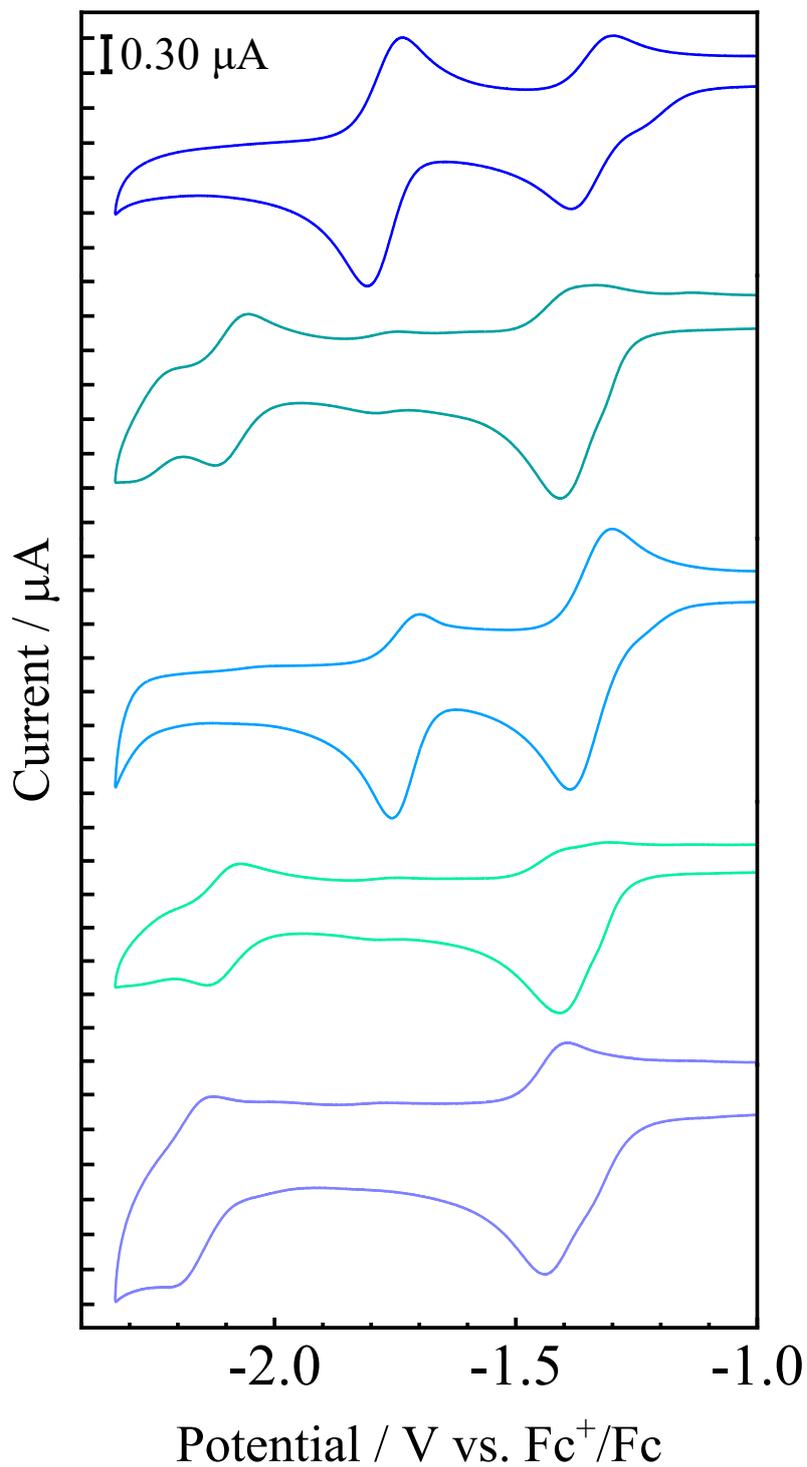


Figure 3-1. 室温 DMF 中における $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ (青)、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ (青緑)、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ (水色)、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ (黄緑)、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$ (藤色) のサイクリックボルタモグラム。

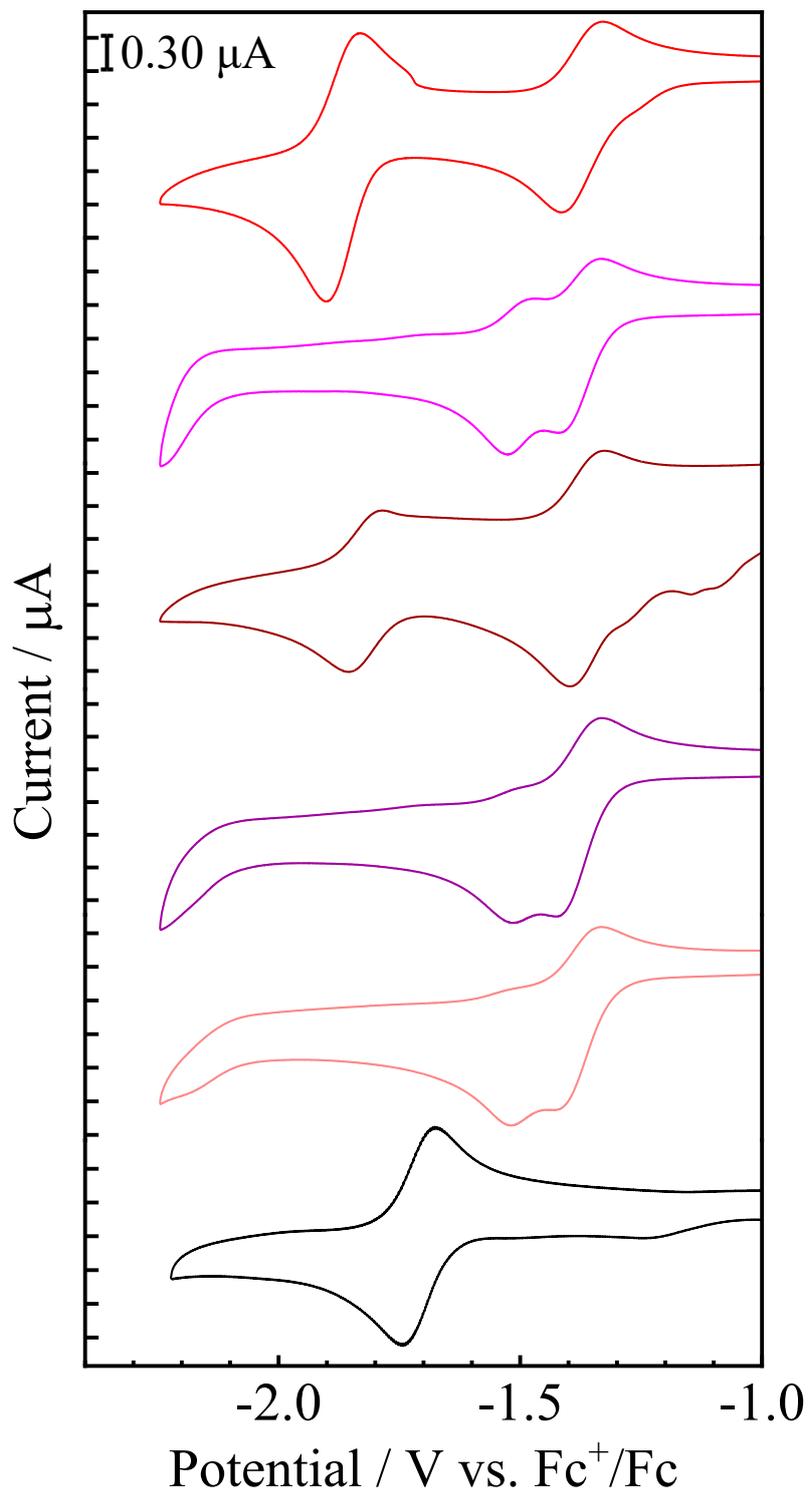


Figure 3-2. 室温 DMF 中における $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ (赤)、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ (ピンク)、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ (茶)、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ (紫)、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$ (薄赤)、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (黒) のサイクリックボルタモグラム。

3-4 分子軌道計算

フェニレン環を導入した $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ における最適化構造 Figure 3-3 および Figure 3-4 に示す。また、各錯体の分子軌道のエネルギーとその分布を Figure 3-5 から 3-14、Table 3-2 から 3-11 に示す。

いずれの錯体でも、結晶構造と類似した構造が最適化構造でも得られ、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ ではピラジン環とフェニレン環のなす二面角が約 3° でありジイミン配位子が平面的な構造をとったのに対し、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ では 30° となり、フェニレン部位が大きくねじれた。一方、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ と $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ においてはそれぞれ約 19° 、 15° であり、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ においてメトキシ基が大きな立体障害を与えていると示唆された。電気化学測定によって観測された第一還元電位は錯体の LUMO に対応すると考えられる。いずれの錯体においても LUMO の分子軌道は pypz 部位の π^* 軌道に分布しており、そのエネルギーはフェニレン部位と pypz 部位の二面角に対応して変化した。以上より、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ においては、ジイミン配位子内の水素結合がはたらき、錯体の LUMO を大きく安定化していることが示唆された。これらの構造的・電子的構造の違いは、錯体の光化学物性に大きく影響すると期待される。

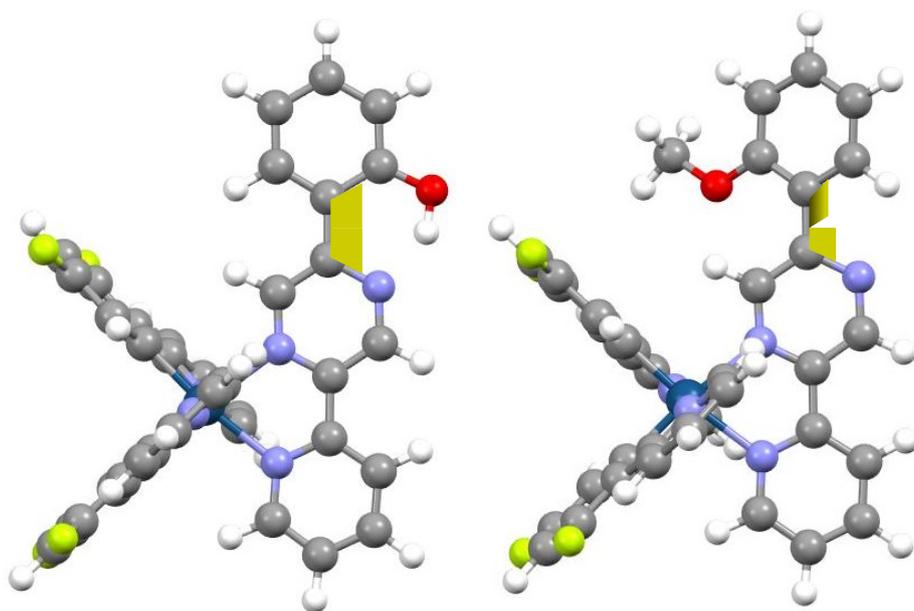


Figure 3-3. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ の最適化構造.

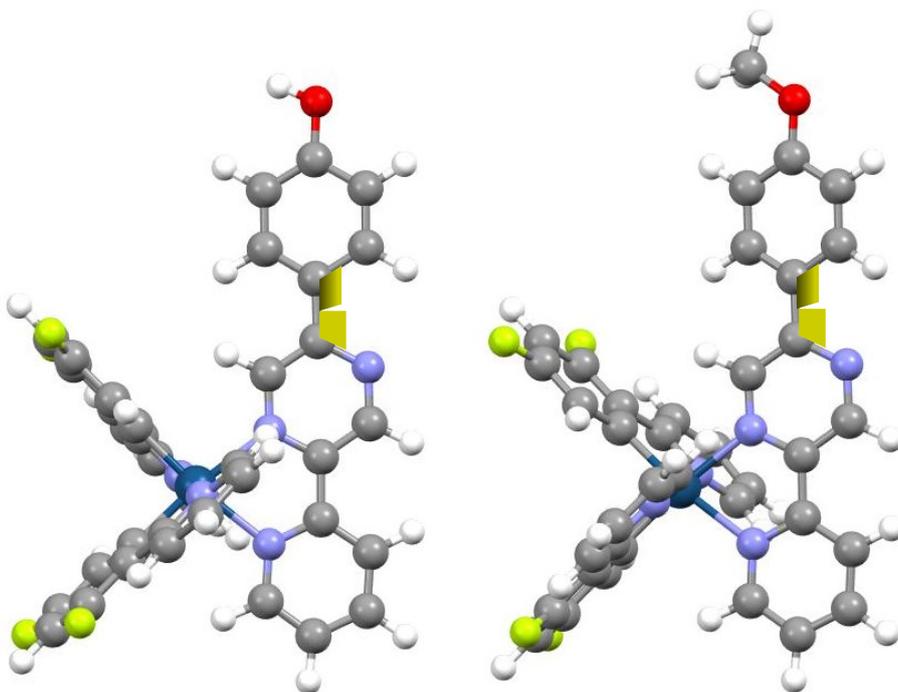
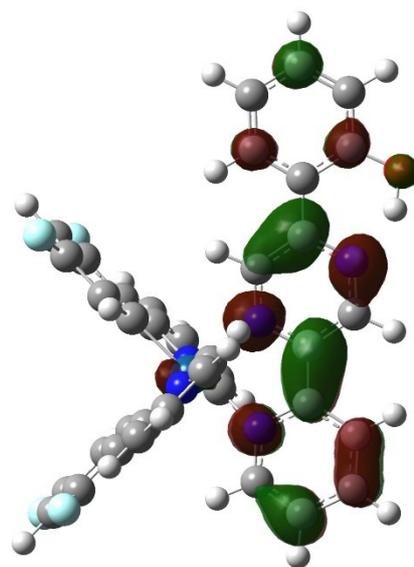
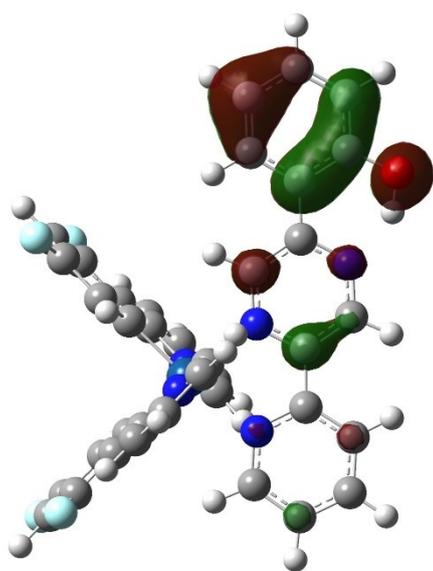


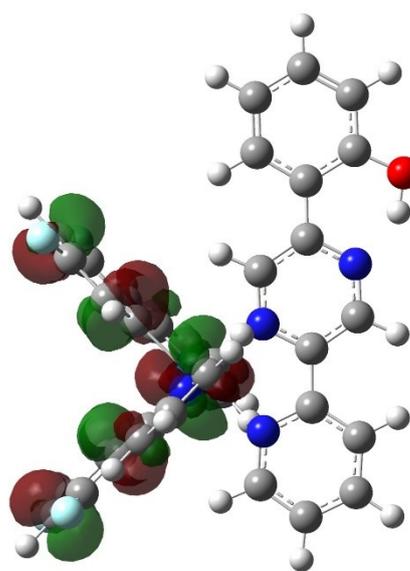
Figure 3-4. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ の最適化構造.



LUMO



HOMO-1



HOMO

Figure 3-5. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ における分子軌道の分布.

Table 3-2. [Ir(Fppy)₂(pypzOH)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	Fppy(A) ^a		Fppy(B) ^a		pypzOH			
			Fphenyl	pyridine	Fphenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine	phenyl	hydroxy
MO175(LUMO+4)	-0.06983	0.34	12.52	14.68	19.20	23.22	25.16	2.85	2.01	0.02
MO174(LUMO+3)	-0.08013	1.01	21.86	12.47	15.81	13.69	14.23	17.84	3.08	0.01
MO173(LUMO+2)	-0.08312	6.27	18.73	12.08	18.16	18.36	19.57	2.86	3.97	0.00
MO172(LUMO+1)	-0.09210	2.71	22.26	16.85	8.04	24.51	5.33	18.02	2.27	0.01
MO171(LUMO)	-0.11870	5.36	12.41	14.33	13.65	13.91	12.47	22.44	4.99	0.44
MO170(HOMO)	-0.23316	13.35	12.17	6.83	19.36	11.47	19.14	13.92	3.76	0.00
MO169(HOMO-1)	-0.24257	1.08	1.89	5.20	1.59	6.23	7.53	20.82	49.06	6.60
MO168(HOMO-2)	-0.25061	12.50	22.61	12.40	32.44	14.75	2.33	2.01	0.93	0.03
MO167(HOMO-3)	-0.25491	6.94	15.39	8.18	17.64	13.64	13.01	18.93	6.25	0.02
MO166(HOMO-4)	-0.26071	14.56	8.02	8.26	27.55	19.78	8.50	8.48	4.66	0.19

^a Fppy(A) and Fppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in pypzOH ligand, respectively

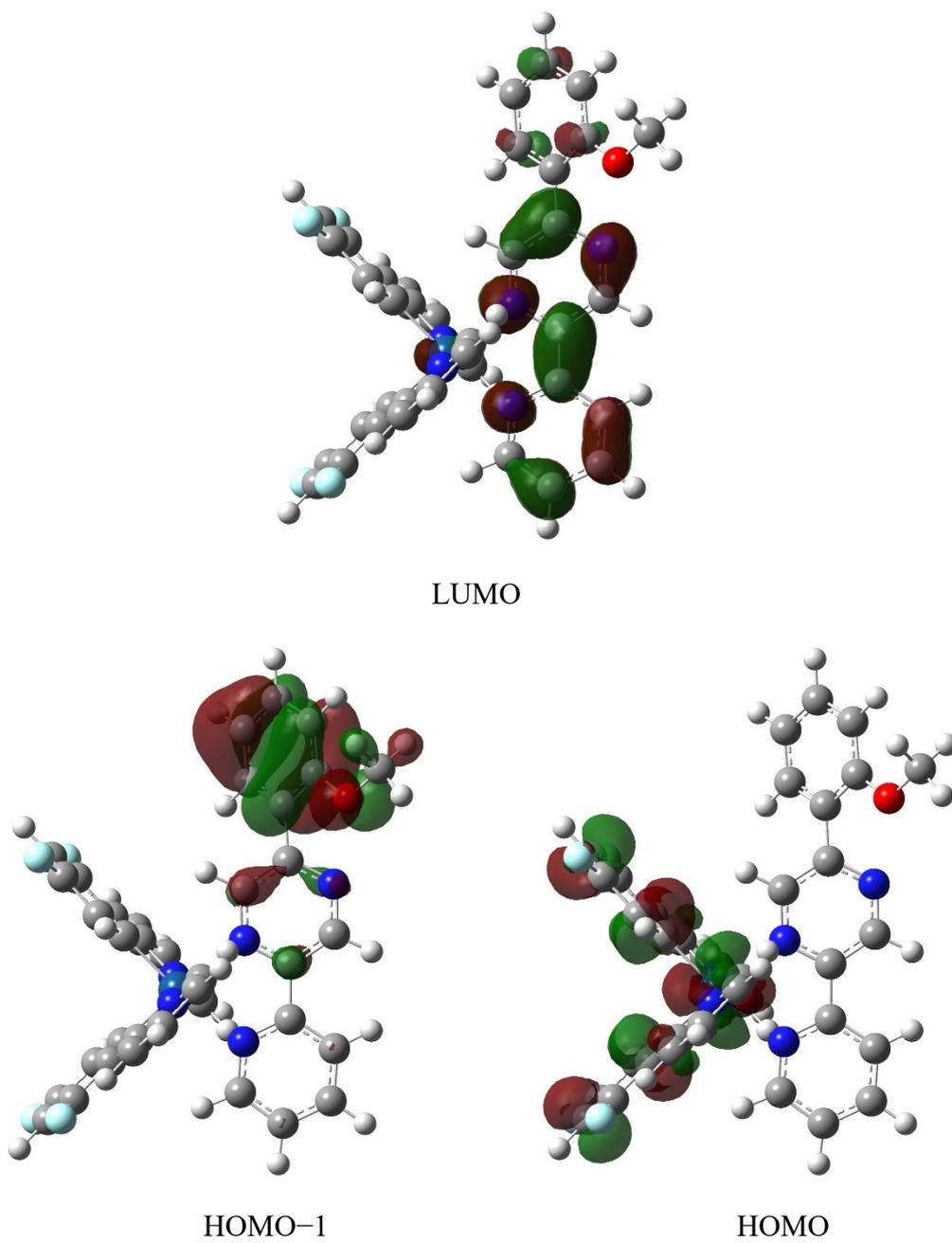


Figure 3-6. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ における分子軌道の分布.

Table 3-3. [Ir(Fppy)₂(pypzOMe)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	Fppy(A) ^a		Fppy(B) ^a		pypzOMe			
			Fphenyl	pyridine	Fphenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine	phenyl	methoxy
MO179(LUMO+4)	-0.06798	0.53	7.18	11.68	20.53	9.14	19.52	10.60	20.68	0.14
MO178(LUMO+3)	-0.07924	0.70	23.68	12.86	9.32	13.62	10.63	21.20	7.89	0.10
MO177(LUMO+2)	-0.08212	2.44	13.70	12.22	6.53	16.46	9.44	24.92	14.02	0.27
MO176(LUMO+1)	-0.08253	4.55	19.34	14.55	14.00	20.01	9.62	6.31	11.56	0.06
MO175(LUMO)	-0.11408	2.64	6.14	11.95	10.75	6.81	18.83	26.92	15.66	0.30
MO174(HOMO)	-0.23203	11.29	17.81	7.11	12.42	10.33	25.82	7.01	8.17	0.04
MO173(HOMO-1)	-0.24230	0.97	17.12	6.91	12.40	3.36	3.26	22.44	26.08	7.46
MO172(HOMO-2)	-0.24983	12.79	23.70	12.07	22.10	19.56	3.11	3.28	3.29	0.10
MO171(HOMO-3)	-0.25386	8.73	12.29	9.69	20.12	14.19	19.64	12.34	2.97	0.03
MO170(HOMO-4)	-0.25948	16.86	9.44	6.78	24.68	24.56	5.86	6.43	5.11	0.28

^a Fppy(A) and Fppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in pypzOMe ligand, respectively.

Table 3-4. [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOH)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

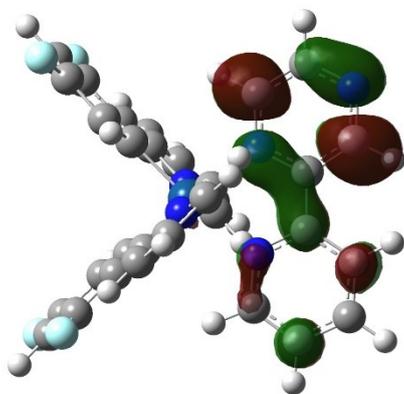
Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	Fppy(A) ^a		Fppy(B) ^a		<i>p</i> -pypzOH			
			Fphenyl	pyridine	Fphenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine	phenyl	hydroxy
MO175(LUMO+4)	-0.06805	0.32	6.06	8.78	34.90	12.92	14.88	3.86	18.27	0.01
MO174(LUMO+3)	-0.07954	0.89	24.95	12.69	11.38	12.59	11.00	17.40	9.10	0.00
MO173(LUMO+2)	-0.08245	3.60	24.30	11.25	18.89	15.43	8.48	4.15	13.90	0.00
MO172(LUMO+1)	-0.08461	0.37	13.41	7.72	15.57	12.43	4.61	14.31	31.57	0.01
MO171(LUMO)	-0.11398	2.84	10.50	13.90	11.62	9.13	11.14	19.12	21.52	0.23
MO170(HOMO)	-0.23218	10.62	16.53	7.67	13.08	10.56	24.99	8.26	8.28	0.01
MO169(HOMO-1)	-0.24119	2.03	13.77	10.05	10.69	8.22	6.71	18.50	25.82	4.21
MO168(HOMO-2)	-0.25007	12.20	20.63	11.22	30.60	16.46	4.21	2.58	2.09	0.01
MO167(HOMO-3)	-0.25423	6.97	13.75	10.08	18.00	13.50	16.19	13.39	8.12	0.00
MO166(HOMO-4)	-0.26049	18.88	8.05	7.08	26.50	26.68	6.41	3.45	2.87	0.08

^a Fppy(A) and Fppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in *p*-pypzOH ligand, respectively.

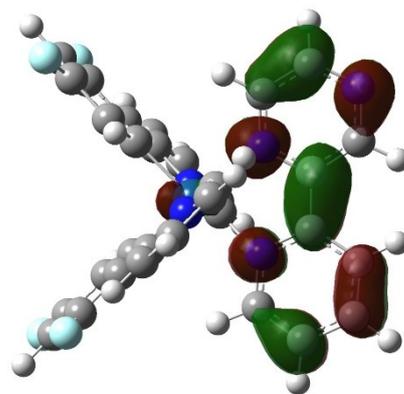
Table 3-5. [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	Fppy(A) ^a		Fppy(B) ^a		<i>p</i> -pypzOMe			
			Fphenyl	pyridine	Fphenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine	phenyl	methoxy
MO179(LUMO+4)	-0.06779	0.52	13.82	13.22	16.37	16.11	24.86	8.13	6.95	0.02
MO178(LUMO+3)	-0.07944	0.91	22.80	12.85	11.87	15.00	11.59	20.84	4.13	0.01
MO177(LUMO+2)	-0.08242	5.09	20.87	15.65	19.63	21.59	13.03	2.87	1.27	0.00
MO176(LUMO+1)	-0.08442	1.78	11.32	12.43	10.26	13.85	9.16	37.10	4.06	0.04
MO175(LUMO)	-0.11359	3.35	9.86	15.27	12.77	10.47	13.65	24.20	10.03	0.40
MO174(HOMO)	-0.23208	11.61	11.52	6.05	18.30	11.48	27.13	10.06	3.83	0.02
MO173(HOMO-1)	-0.23766	2.03	15.34	12.61	11.18	6.34	6.53	15.82	24.23	5.92
MO172(HOMO-2)	-0.24999	12.71	20.92	12.84	29.81	16.82	4.04	2.23	0.62	0.01
MO171(HOMO-3)	-0.25414	7.06	14.06	10.41	16.05	16.40	16.64	16.97	2.41	0.00
MO170(HOMO-4)	-0.26030	18.50	8.04	6.80	28.94	24.59	6.69	3.57	2.77	0.10

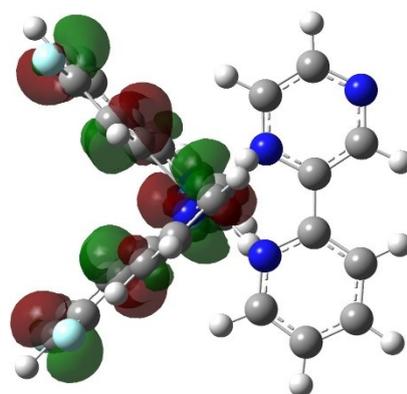
^a Fppy(A) and Fppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in *p*-pypzOMe ligand, respectively.



LUMO+1



LUMO



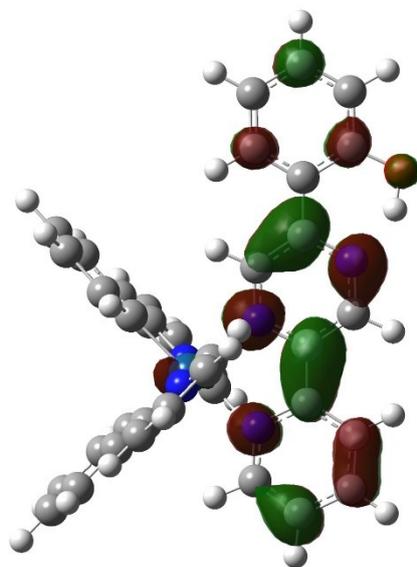
HOMO

Figure 3-7. $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$ における分子軌道の分布.

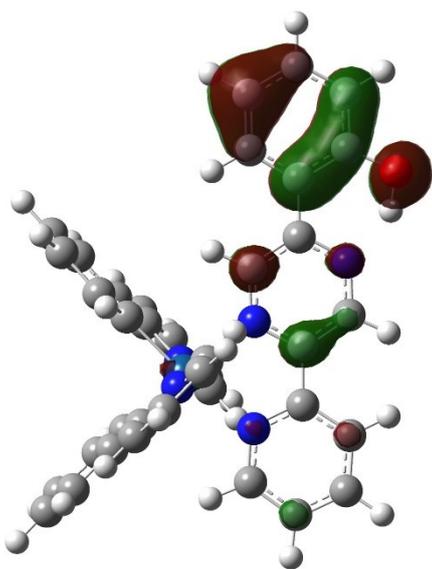
Table 3-6. [Ir(Fppy)₂(pypz)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	Fppy(A) ^a		Fppy(B) ^a		pypz			
			Fphenyl	pyridine	Fphenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine		
MO151(LUMO+4)	-0.06979	0.28	10.26	14.35	47.46	13.71	10.96	2.98		
MO150(LUMO+3)	-0.08004	1.03	25.43	12.11	12.76	14.30	11.23	23.14		
MO149(LUMO+2)	-0.08301	3.34	18.20	17.87	18.26	19.11	11.20	12.02		
MO148(LUMO+1)	-0.08584	0.77	33.15	13.97	16.13	16.96	8.16	10.86		
MO147(LUMO)	-0.11546	5.74	9.81	12.59	13.33	18.59	16.13	23.81		
MO146(HOMO)	-0.23294	10.76	12.47	8.48	19.09	12.71	26.62	9.87		
MO145(HOMO-1)	-0.25046	13.91	25.03	14.80	26.27	13.85	3.72	2.42		
MO144(HOMO-2)	-0.25480	9.81	19.05	9.54	24.56	14.34	11.22	11.48		
MO143(HOMO-3)	-0.26114	22.01	7.53	6.80	34.57	20.12	5.88	3.09		
MO142(HOMO-4)	-0.26368	9.99	35.93	18.54	21.90	10.17	2.07	1.40		

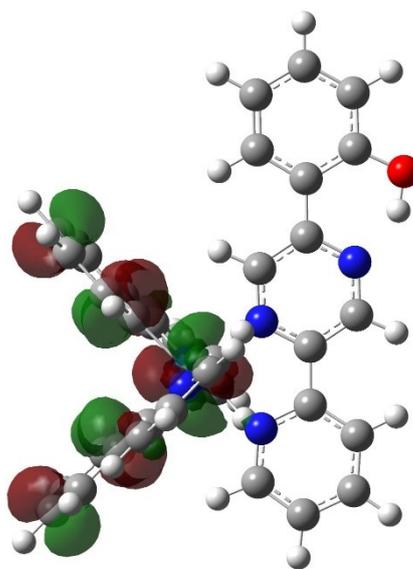
^a Fppy(A) and Fppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in pypz ligand, respectively.



LUMO



HOMO-1



HOMO

Figure 3-8. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ における分子軌道の分布

Table 3-7. [Ir(ppy)₂(pypzOH)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	ppy(A) ^a		ppy(B) ^a		pypzOH			
			phenyl	pyridine	phenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine	phenyl	hydroxy
MO159(LUMO+4)	-0.06716	0.27	3.49	7.95	46.28	20.29	15.46	3.82	2.42	0.02
MO158(LUMO+3)	-0.07492	1.43	14.66	11.42	15.47	11.78	10.45	28.78	6.01	0.00
MO157(LUMO+2)	-0.07798	4.04	17.72	10.55	19.04	20.44	17.36	2.92	7.93	0.00
MO156(LUMO+1)	-0.08956	1.54	31.84	13.39	7.78	19.69	6.23	14.80	4.71	0.02
MO155(LUMO)	-0.11581	5.67	9.90	17.48	7.70	17.34	13.56	22.71	5.20	0.44
MO154(HOMO)	-0.21978	11.22	14.65	7.64	11.44	7.92	22.11	17.17	7.84	0.01
MO153(HOMO-1)	-0.24122	3.55	2.20	7.36	2.37	4.10	8.79	20.00	45.32	6.31
MO152(HOMO-2)	-0.24293	6.61	18.70	7.95	15.99	10.45	9.96	16.35	13.32	0.67
MO151(HOMO-3)	-0.24783	9.38	7.34	9.54	14.56	22.13	13.61	17.34	6.05	0.05
MO150(HOMO-4)	-0.25294	6.82	25.13	18.02	25.81	9.73	9.54	3.80	1.12	0.03

^a ppy(A) and ppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in pypzOMe ligand, respectively

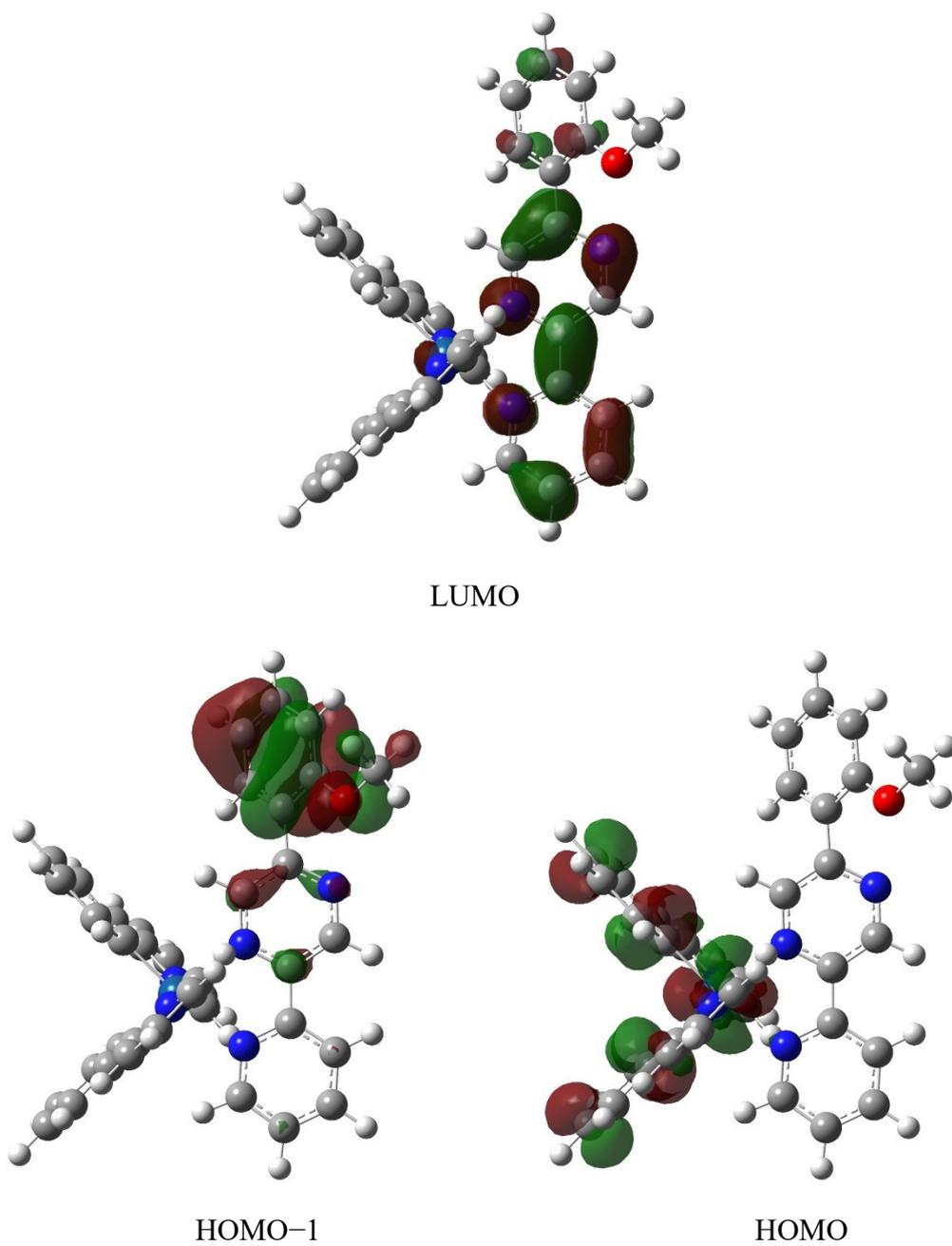
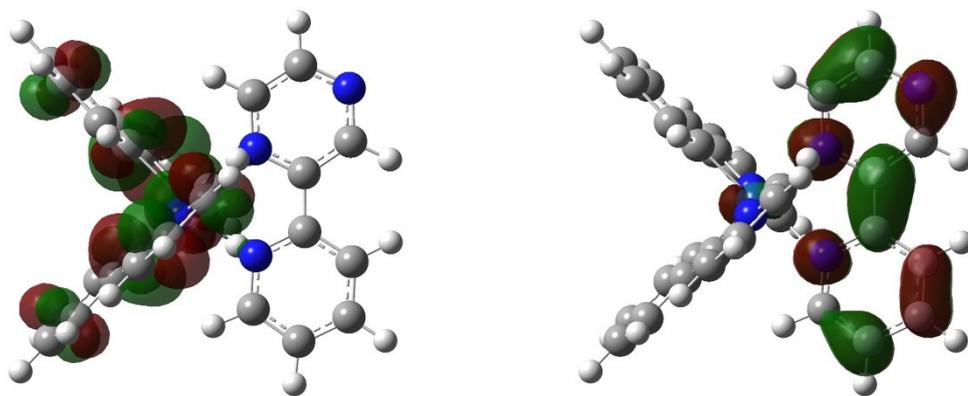


Figure 3-9. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ における分子軌道の分布.

Table 3-8. [Ir(ppy)₂(pypzOMe)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

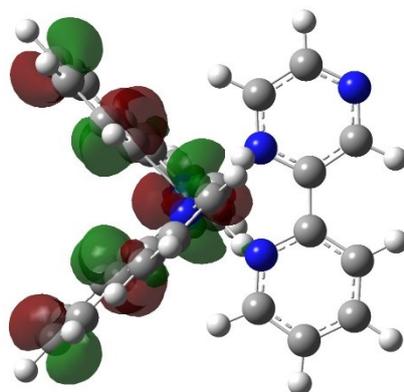
Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	ppy(A) ^a		ppy(B) ^a		pypzOMe			
			phenyl	pyridine	phenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine	phenyl	methoxy
MO163(LUMO+4)	-0.06527	0.53	6.73	11.09	23.78	11.08	20.46	11.64	14.51	0.18
MO162(LUMO+3)	-0.07399	0.86	16.16	11.63	9.02	9.39	11.09	33.68	8.13	0.04
MO161(LUMO+2)	-0.07732	5.00	16.34	15.51	12.12	22.63	12.29	3.93	12.16	0.02
MO160(LUMO+1)	-0.07953	2.15	16.79	12.35	5.04	19.17	7.08	23.77	13.37	0.28
MO159(LUMO)	-0.11109	3.19	5.31	11.49	9.52	8.91	18.03	27.61	15.61	0.33
MO158(HOMO)	-0.21863	10.91	18.07	8.03	14.08	9.86	24.63	8.18	6.14	0.10
MO157(HOMO-1)	-0.24096	1.88	10.68	8.71	17.06	5.72	3.75	22.40	22.54	7.26
MO156(HOMO-2)	-0.24175	12.85	24.29	14.24	17.96	14.28	9.92	4.06	2.15	0.25
MO155(HOMO-3)	-0.24629	11.56	9.96	12.15	10.52	24.18	18.94	10.57	2.01	0.11
MO154(HOMO-4)	-0.25163	8.25	26.19	19.20	23.49	12.26	5.65	2.19	2.67	0.10

^a ppy(A) and ppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in pypzOH ligand, respectively.



LUMO+2

LUMO



HOMO

Figure 3-10. [Ir(ppy)₂(pypz)]⁺における分子軌道の分布.

Table 3-9. [Ir(ppy)₂(pypz)]⁺における分子軌道のエネルギーと分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Ir	ppy(A) ^a		ppy(B) ^a		pypz			
			phenyl	pyridine	phenyl	pyridine	pyridyl	pyrazine		
MO135(LUMO+4)	-0.06698	0.33	12.87	20.10	36.63	13.72	12.66	3.69		
MO134(LUMO+3)	-0.07481	1.47	20.56	13.68	11.78	13.62	7.93	30.96		
MO133(LUMO+2)	-0.07782	2.88	17.70	20.44	16.08	20.96	11.40	10.54		
MO132(LUMO+1)	-0.08313	0.94	26.76	18.17	9.89	21.14	9.01	14.09		
MO131(LUMO)	-0.11209	4.65	11.54	18.45	14.08	20.27	11.79	19.22		
MO130(HOMO)	-0.21952	11.97	17.96	14.55	10.78	8.09	32.24	4.41		
MO129(HOMO-1)	-0.24263	8.24	28.40	20.08	22.77	14.98	3.78	1.75		
MO128(HOMO-2)	-0.24769	14.36	7.51	16.74	16.20	21.78	12.85	10.56		
MO127(HOMO-3)	-0.25268	6.82	32.23	13.55	30.54	9.81	6.03	1.02		
MO126(HOMO-4)	-0.25463	20.00	35.57	8.99	17.34	7.89	7.49	2.72		

^a ppy(A) and ppy(B) correspond to the ligands in which the phenyl rings are located at *trans* positions of pyrazine and pyridine rings in pypz ligand, respectively.

3-5 まとめ

本章では一連のシクロメタレート型イリジウム(III)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。ジイミン配位子へのフェニレン部位の導入とピラジン環とのなす二面角が小さいほど、配位子の還元波は正電位化し、配位子内における共役系の拡張を反映する結果が得られ、分子軌道計算からも支持された。この配位子の平面化に伴う共役系の拡張は、錯体の光化学物性にも影響することが期待される。

第四章 光吸収挙動

4-1 はじめに

前章では一連のイリジウム(III)錯体に対して電気化学測定を実施し、ジイミン配位子内における共役系拡張に伴う電子構造の違いを見出した。本章ではこれらの錯体に対する光吸収・発光測定を行い、比較錯体との差異によりその光化学物性を評価する。

4-2 試薬・装置

分光測定の溶媒として、アセトニトリル（高速液体クロマトグラフィー用、富士フイルム和光純薬またはメルク株式会社）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（スリット幅 1 nm、スキャンスピード 120 nm/min）により吸収スペクトルを測定した。

時間依存 DFT（time-dependent DFT：TD-DFT）計算では、第 3 章で得られた各錯体の最適化構造に対し最低エネルギー励起状態から 50 の一重項励起遷移について、そ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、B3LYP/LanL2DZ|6-311+G(d,p)レベルを用い、溶媒としてアセトニトリルを連続誘電体モデル（polarizable continuum model：PCM）により導入した。

4-3 紫外－可視吸収スペクトル

室温アセトニトリル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。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ ： $1.71 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整したアセトニトリル溶液と、さらに 20、40、60、80vol% に希釈した溶液の吸収スペクトルを測定した。252 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 1.0000）の傾きからモル吸光係数を $4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と決定した。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$: $1.71 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 245 nm におけるモル吸光係数を $4.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99999）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$: $1.67 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 245 nm におけるモル吸光係数を $4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99999）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$: $1.78 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 244 nm におけるモル吸光係数を $5.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99998）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$: $1.87 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 244 nm におけるモル吸光係数を $4.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99999）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$: $1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 250 nm におけるモル吸光係数を $4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99990）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$: $1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 252 nm におけるモル吸光係数を $5.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99998）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$: $1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 260 nm におけるモル吸光係数を $4.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ （相関係数 0.99997）と決定した。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$: $1.76 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 262 nm におけるモル吸光係数を $4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 0.99999) と決定した。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$: $1.96 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を用い、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様の操作によって 253 nm におけるモル吸光係数を $3.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (相関係数 0.99990) と決定した。

室温アセトニトリル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 (λ_{abs}) とそのモル吸光係数 (ϵ) をまとめた表を Table 4-1 に示す。なお、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ では単離後の希薄溶液状態において時間経過とともに分解等の反応が進行し吸収スペクトルが変化する挙動が観測されたため、以下の結果・考察からは省略する。

いずれの錯体でも 260 nm 付近に極大、370 nm 付近に肩をもつ吸収帯が観測され、文献[4]および[21]からそれぞれシクロメタレート配位子とジイミン配位子の $\pi\pi^*$ 遷移に由来する ligand-centered (LC) 吸収に帰属した。またこれらの錯体は、400 nm より長波長側に弱い吸収帯を示し、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ では他の錯体と比較して大きく長波長化した。この吸収帯は MLCT/LLCT 遷移に帰属され、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ では配位子内水素結合による π 電子系の拡張が寄与しているものと考えられる。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$ の MLCT/LLCT 吸収帯は、対応する $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ のものと比較しておよそ 2000 cm^{-1} 低エネルギー側に観測された。このシクロメタレート配位子による MLCT/LLCT 吸収帯の違いは、電子求引性のフルオロ基により $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ の基底状態軌道が安定化されていることを反映しており、シクロメタレート型錯体の MLCT/LLCT 吸収帯において一般的な挙動である。

さらにフェニレン部位を有する錯体は、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypz})]^+$ において 370 nm 付近に観測されるシクロメタレート配位子への MLCT 遷移より低エネルギー領域に $\varepsilon = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える強い吸収を示した。この吸収帯は、フェニレン部位からピリジルピラジン部位への配位子内電荷移動遷移 (intraligand charge transfer: ILCT) によるものと帰属できる。実際に、この ILCT 吸収帯の極大エネルギーはフェニレン環とピラジン部位の π 軌道の重なりによって変化し、二面角の大きな $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ ではもっとも高エネルギー側に、ほぼ共平面構造をとる $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ ではもっとも低エネルギー側に現れた。以上より、分子内水素結合を有する $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ が広い可視光領域にわたる強い吸収をもつことを明らかにした。

Table 4-1. 室温アセトニトリル中における各錯体の光吸収特性.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\varepsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$			
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	246 (4.4)	301 (2.9)	372 (1.9)	480 (0.098)
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	246 (4.7)	296 (2.9)	365 (2.2)	443 (0.10)
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	245 (4.3)	311 (2.4)	380 (2.3)	476 (0.080)
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	245 (5.0)	311 (2.8)	379 (3.1)	443 (0.17)
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$	243 (4.7)	305 (2.4)	357 (0.75)	448 (0.10)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	252 (4.0)	295 (2.2)	377 (1.2)	540 (0.096)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	253 (5.0)	291 (3.7)	368 (2.6)	483 (0.087)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	260 (4.6)	318 (2.3)	373 (2.8)	467 (0.23)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	261 (4.3)	318 (2.2)	372 (2.9)	466 (0.097)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$	251 (4.3)	296 (2.5)	369 (0.74)	485 (0.096)

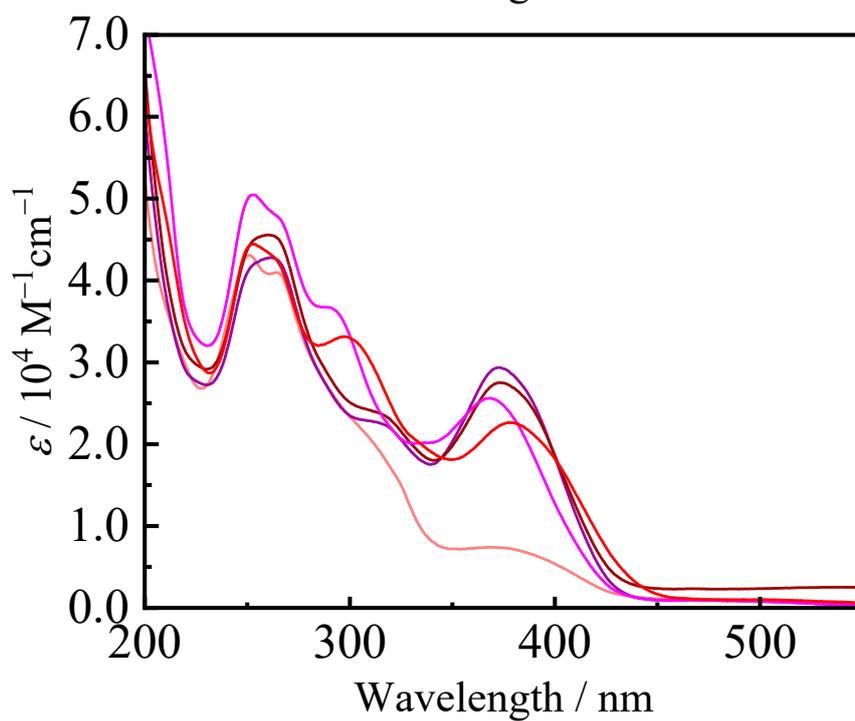
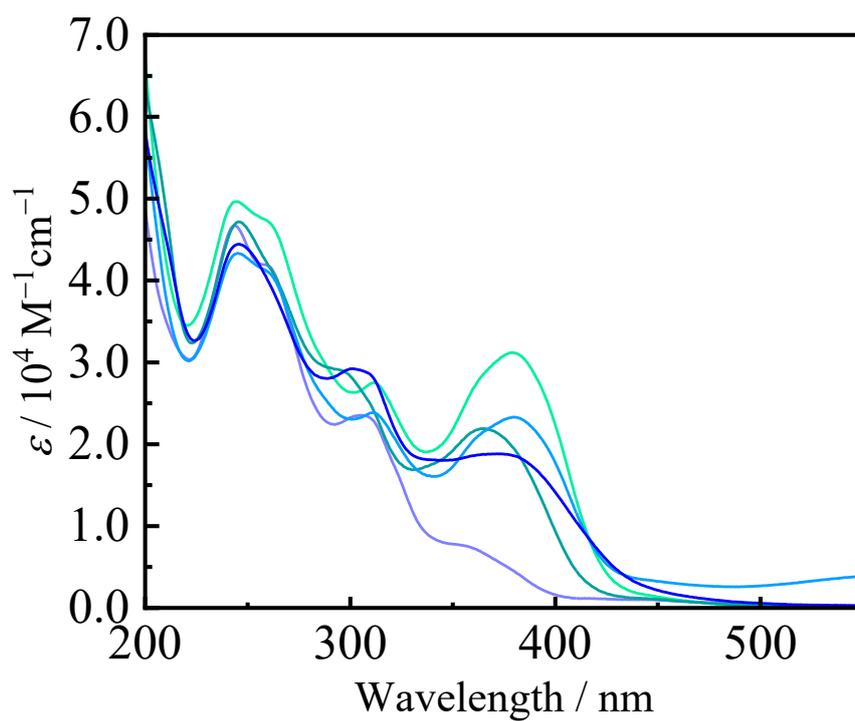


Figure 4-1. 室温アセトニトリル中における吸収スペクトル。スペクトルの色は Figure 3-1 および 3-2 のものに対応する。

4-4 TD-DFT 計算

TD-DFT 計算より得た結果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 0.07 以上の遷移を抜粋して Table 4-2 から 4-8 にまとめた。なお Figure 4-2 および 4-3 では、TD-DFT 計算における遷移エネルギーの過小評価 [19] を補正するために、遷移エネルギーを 10% 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、最低エネルギー励起状態 (S_1) 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) への遷移に由来した。また、シクロメタレート配位子やジイミン配位子に依らず HOMO ではイリジウム原子 (~13%) とシクロメタレート配位子のフェニル基 (~32%)、LUMO ではジイミン配位子の pypz 部位 (>45%) に局在化していたため、 S_1 は MLCT/LLCT 励起状態と帰属された。また、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ の S_1 を与える遷移エネルギーは他の錯体よりもおよそ 0.09 eV 低下しており、実験的に観測されたスペクトル挙動ならびにジイミン配位子の π 電子系の拡張を支持した。

フェニレン部位を有する錯体において 370 nm 付近に観測された吸収帯はいずれも HOMO-1 \rightarrow LUMO 遷移 (S_2) に由来し、それぞれの分子軌道からフェニレン部位から pypz 部位への ILCT 遷移に帰属した。

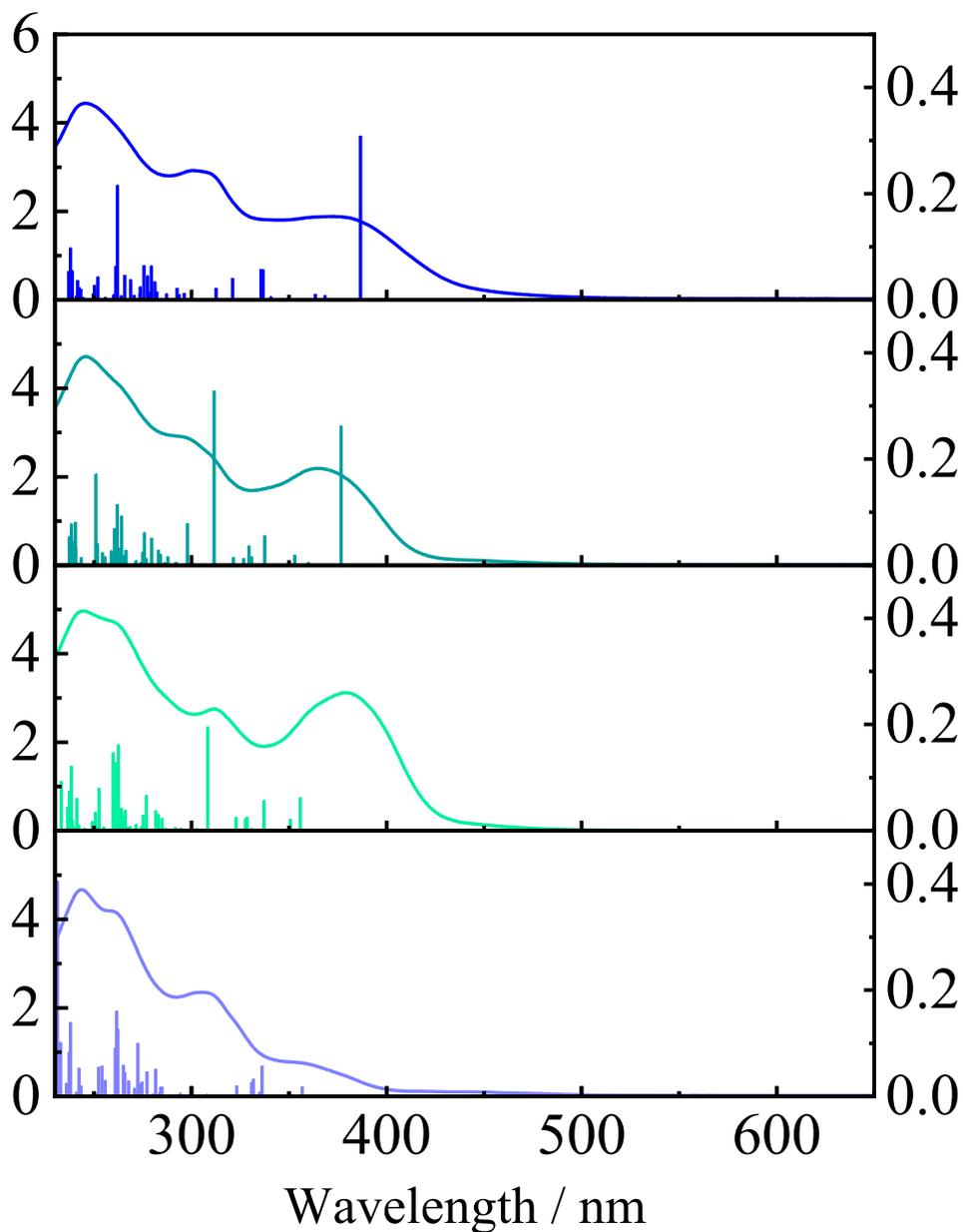


Figure 4-2. *mer*-[Ir(Fppy)₂(pypzOH)]⁺ (青)、*mer*-[Ir(Fppy)₂(pypzOMe)]⁺ (青緑)、*mer*-[Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)]⁺ (黄緑)、*mer*-[Ir(Fppy)₂(pypz)]⁺ (藤色) に対する TD-DFT 計算の結果 (棒グラフ) と室温アセトニトリル中における吸収スペクトルの比較.

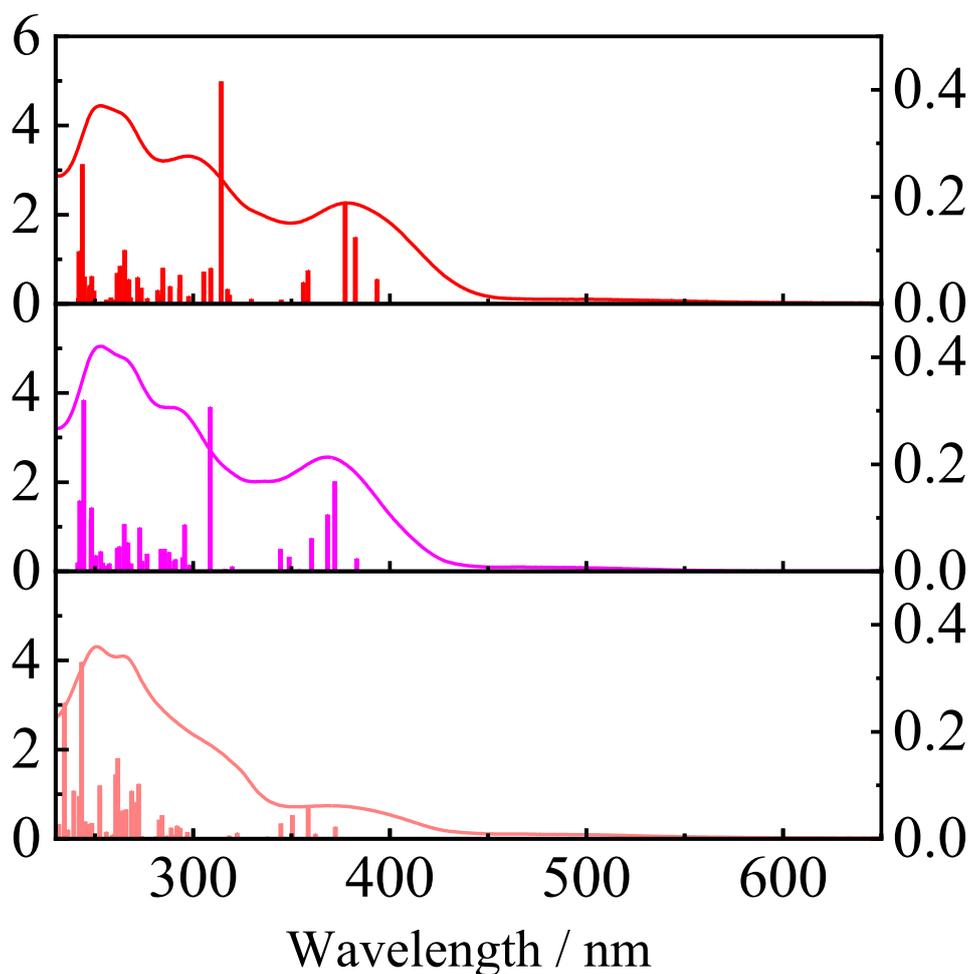


Figure 4-3. $mer-[Ir(ppy)_2(pypzOH)]^+$ (赤)、 $mer-[Ir(ppy)_2(pypzOMe)]^+$ (ピンク)、 $mer-[Ir(ppy)_2(pypz)]^+$ (薄赤) に対する TD-DFT 計算の結果 (棒グラフ) と室温アセトニトリル中における吸収スペクトルの比較.

Table 4-2. $mer-[Ir(Fppy)_2(pypzOH)]^+$ の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO170 → MO171	2.4518 eV (505.69 nm)	0.0002
S2	MO169 → MO171	2.8862 eV (429.58 nm)	0.3093
S30	MO165 → MO174 (44%)	4.2591 eV (291.10 nm)	0.2162
	MO166 → MO174 (36%)		
	MO168 → MO174 (20%)		
S49	MO166 → MO176 (16%)	4.6891 eV (264.41 nm)	0.0980
	MO167 → MO176 (35%)		
	MO167 → MO177 (9%)		
	MO169 → MO176 (14%)		
	MO170 → MO179 (26%)		

Table 4-3. *mer*-[Ir(Fppy)₂(pypzOMe)]⁺の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO174 → MO175	2.5386 eV (488.40 nm)	0.0003
S2	MO173 → MO175	2.9624 eV (418.52 nm)	0.2627
S10	MO168 → MO175 (86%) MO170 → MO175 (14%)	3.5810 eV (346.23 nm)	0.3289
S12	MO173 → MO177	3.7463 eV (330.95 nm)	0.0793
S27	MO169 → MO176 (11%) MO169 → MO177 (24%) MO169 → MO178 (14%) MO170 → MO177 (27%) MO170 → MO178 (12%) MO172 → MO177 (12%)	4.2248 eV (293.47 nm)	0.0932
S29	MO169 → MO176 (9%) MO169 → MO178 (31%) MO171 → MO177 (14%) MO171 → MO178 (15%) MO172 → MO178 (9%) MO172 → MO180 (8%) MO174 → MO181 (14%)	4.2606 eV (291.00 nm)	0.1149
S36	MO168 → MO177 (18%) MO170 → MO177 (20%) MO172 → MO179 (62%)	4.4461 eV (278.86 nm)	0.1719
S45	MO161 → MO175 (8%) MO164 → MO175 (8%) MO166 → MO175 (10%) MO168 → MO178 (9%) MO169 → MO179 (31%) MO170 → MO179 (14%) MO172 → MO179 (8%) MO174 → MO182 (12%)	4.6410 eV (267.15 nm)	0.0818
S48	MO170 → MO180 (17%) MO171 → MO180 (36%) MO173 → MO180 (16%) MO173 → MO181 (12%) MO174 → MO183 (19%)	4.6804 eV (264.90 nm)	0.0785

Table 4-4. *mer*-[Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)]⁺の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO174 → MO175	2.5551 eV (485.25 nm)	0.0002
S2	MO170 → MO175 (15%) MO173 → MO175 (85%)	2.9703 eV (417.42 nm)	0.6067
S10	MO173 → MO176	3.6195 eV (342.55 nm)	0.1962
S30	MO169 → MO177 (15%) MO169 → MO178 (34%) MO170 → MO176 (15%) MO172 → MO178 (12%) MO174 → MO180 (12%) MO174 → MO181 (12%)	4.2512 eV (291.65 nm)	0.1622
S31	MO166 → MO175 (16%) MO169 → MO176 (14%) MO170 → MO178 (40%) MO172 → MO178 (10%) MO172 → MO179 (10%) MO172 → MO180 (10%)	4.2728 eV (290.17 nm)	0.1288
S32	MO166 → MO175 (38%) MO169 → MO176 (25%) MO169 → MO178 (19%) MO171 → MO178 (18%)	4.2960 eV (288.60 nm)	0.1471
S34	MO168 → MO177 (22%) MO172 → MO179 (78%)	4.4191 eV (280.56 nm)	0.0806
S46	MO170 → MO180 (21%) MO171 → MO180 (41%) MO171 → MO181 (10%) MO174 → MO184 (28%)	4.6829 eV (264.76 nm)	0.1221
S47	MO170 → MO179 (14%) MO172 → MO180 (39%) MO172 → MO181 (21%) MO174 → MO184 (26%)	4.6998 eV (263.81 nm)	0.0753
S50	MO170 → MO181 (24%) MO171 → MO181 (51%) MO172 → MO180 (25%)	4.7850 eV (259.11 nm)	0.0935

Table 4-5. *mer*-[Ir(Fppy)₂(pypz)]⁺の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO146 → MO147	2.4927 eV (497.39 nm)	0.0003
S19	MO140 → MO147 (32%) MO142 → MO148 (26%) MO142 → MO149 (10%) MO144 → MO148 (19%) MO145 → MO148 (13%)	4.0957 eV (302.72 nm)	0.1005
S24	MO140 → MO147 (27%) MO142 → MO149 (43%) MO143 → MO148 (30%)	4.2559 eV (291.33 nm)	0.1266
S25	MO140 → MO147 (8%) MO142 → MO150 (16%) MO143 → MO149 (15%) MO143 → MO150 (33%) MO145 → MO150 (12%) MO145 → MO152 (8%) MO146 → MO152 (8%)	4.2653 eV (290.68 nm)	0.1615
S26	MO140 → MO147 (16%) MO142 → MO150 (31%) MO143 → MO148 (11%) MO143 → MO151 (9%) MO144 → MO150 (24%) MO146 → MO153 (9%)	4.2765 eV (289.92 nm)	0.0919
S37	MO143 → MO152 (36%) MO144 → MO152 (64%)	4.6890 eV (264.41 nm)	0.1398
S38	MO145 → MO152 (59%) MO145 → MO153 (41%)	4.7032 eV (263.61 nm)	0.0836
S40	MO143 → MO153 (29%) MO144 → MO153 (52%) MO145 → MO152 (19%)	4.7926 eV (258.70 nm)	0.1023
S42	MO143 → MO152 (14%) MO144 → MO152 (13%) MO144 → MO153 (11%) MO145 → MO153 (34%) MO146 → MO154 (28%)	4.8260 eV (256.91 nm)	0.4063
S45	MO135 → MO147 (18%) MO143 → MO152 (82%)	4.9276 eV (251.61 nm)	0.0716

Table 4-6. *mer*-[Ir(ppy)₂(pypzOH)]⁺の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO154 → MO155	2.1660 eV (572.41 nm)	0.0003
S4	MO149 → MO155 (16%) MO151 → MO155 (39%) MO153 → MO155 (45%)	2.9179 eV (424.91 nm)	0.1246
S5	MO152 → MO155 (58%) MO153 → MO155 (42%)	2.9576 eV (419.21 nm)	0.1867
S13	MO147 → MO155 (84%) MO152 → MO156 (16%)	3.5511 eV (349.14 nm)	0.4159
S33	MO148 → MO157 (11%) MO149 → MO157 (26%) MO150 → MO157 (16%) MO151 → MO158 (8%) MO151 → MO159 (13%) MO152 → MO161 (9%) MO153 → MO159 (8%) MO154 → MO162 (9%)	4.2085 eV (294.60 nm)	0.1008
S34	MO148 → MO157 (16%) MO149 → MO159 (15%) MO151 → MO157 (10%) MO151 → MO158 (13%) MO151 → MO159 (36%) MO152 → MO160 (10%)	4.2453 eV (292.05 nm)	0.0710
S47	MO148 → MO158 (16%) MO149 → MO159 (18%) MO150 → MO161 (14%) MO151 → MO161 (21%) MO152 → MO161 (31%)	4.5801 eV (270.70 nm)	0.2613
S49	MO148 → MO157 (11%) MO149 → MO161 (9%) MO150 → MO160 (11%) MO151 → MO160 (10%) MO151 → MO161 (29%) MO153 → MO160 (21%) MO154 → MO164 (9%)	4.6125 eV (268.80 nm)	0.0985

Table 4-7. *mer*-[Ir(ppy)₂(pypzOMe)]⁺の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO158 → MO159	2.2549 eV (549.85 nm)	0.0002
S3	MO153 → MO159 (12%) MO154 → MO159 (13%) MO155 → MO159 (32%) MO157 → MO159 (43%)	2.9998 eV (413.30 nm)	0.1684
S4	MO156 → MO159 (55%) MO157 → MO159 (45%)	3.0298 eV (409.22 nm)	0.1061
S12	MO151 → MO159	3.6151 eV (342.96 nm)	0.3073
S14	MO157 → MO160	3.7748 eV (328.45 nm)	0.0874
S26	MO153 → MO162 (9%) MO154 → MO161 (19%) MO154 → MO162 (38%) MO156 → MO162 (19%) MO157 → MO162 (15%)	4.0912 eV (303.05 nm)	0.0817
S30	MO149 → MO159 (14%) MO153 → MO161 (29%) MO153 → MO162 (18%) MO156 → MO163 (39%)	4.2120 eV (294.36 nm)	0.0884
S42	MO149 → MO159 (28%) MO151 → MO160 (9%) MO154 → MO163 (23%) MO155 → MO165 (14%) MO156 → MO164 (17%) MO157 → MO164 (9%)	4.4939 eV (275.90 nm)	0.1193
S43	MO155 → MO165 (45%) MO156 → MO164 (55%)	4.4987 eV (275.60 nm)	0.0971
S44	MO153 → MO161 (22%) MO155 → MO165 (17%) MO156 → MO165 (61%)	4.5677 eV (271.43 nm)	0.3202
S49	MO152 → MO161 (12%) MO155 → MO164 (16%) MO155 → MO165 (30%) MO157 → MO164 (31%) MO158 → MO168 (11%)	4.6058 eV (269.19 nm)	0.1320

Table 4-8. *mer*-[Ir(ppy)₂(pypz)]⁺の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO130 → MO131	2.2173 eV (559.17 nm)	0.0004
S22	MO124 → MO131 (27%) MO126 → MO132 (31%) MO126 → MO134 (10%) MO127 → MO132 (20%) MO129 → MO134 (12%)	4.0992 eV (302.46 nm)	0.1024
S24	MO124 → MO131 (23%) MO126 → MO134 (12%) MO127 → MO135 (15%) MO128 → MO135 (15%) MO129 → MO135 (35%)	4.1523 eV (298.60 nm)	0.0895
S27	MO125 → MO133 (12%) MO126 → MO133 (17%) MO126 → MO134 (19%) MO126 → MO135 (16%) MO128 → MO135 (36%)	4.2662 eV (290.62 nm)	0.1506
S29	MO125 → MO132 (31%) MO126 → MO133 (14%) MO128 → MO134 (10%) MO129 → MO135 (33%) MO129 → MO136 (12%)	4.2821 eV (289.54 nm)	0.1203
S33	MO127 → MO135	4.4208 eV (280.45 nm)	0.0999
S39	MO125 → MO134 (12%) MO126 → MO133 (9%) MO126 → MO135 (9%) MO127 → MO137 (10%) MO128 → MO137 (12%) MO129 → MO137 (32%) MO130 → MO139 (16%)	4.5877 eV (270.25 nm)	0.3304
S40	MO126 → MO137 (17%) MO127 → MO136 (32%) MO128 → MO137 (51%)	4.6086 eV (269.03 nm)	0.0800
S41	MO126 → MO134 (20%) MO127 → MO136 (80%)	4.6633 eV (265.87 nm)	0.0898
S46	MO125 → MO135 (17%) MO126 → MO136 (15%) MO130 → MO139 (68%)	4.7590 eV (260.53 nm)	0.2538

4-5 まとめ

本章では、一連のシクロメタレート型イリジウム(III)錯体に対する吸収スペクトル測定を行い、TD-DFT より各吸収帯の帰属を行った。フェニレン部位を有する錯体は ILCT 遷移に由来する強い可視光吸収を示し、さらに $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypz-OH})]^+$ では配位子内水素結合によって MLCT/LLCT 吸収帯が低エネルギー化したことから、広い可視光領域にわたる強い吸収をもつことが明らかになった。

第五章 発光挙動

5-1 はじめに

前章では一連のイリジウム(III)錯体に対して吸収スペクトル測定および TD-DFT を実施し、フェニレン部位の導入と配位子内の共役系拡張による光吸収挙動の違いを明らかにした。本章ではこれらの錯体に対する発光測定を行い、各錯体の発光性を評価する。

5-2 試薬・装置

分光測定の溶媒として、アセトニトリル（高速液体クロマトグラフィー用、富士フイルム和光純薬またはメルク株式会社）、プロピオニトリル (>99.0%、東京化成工業株式会社)、ブチロニトリル (>99.0%、東京化成工業株式会社) を精製せずにそのまま使用した。

室温における発光スペクトルには Hitachi High-Technologies F-4500 型分光蛍光光度計または Hamamatsu C13534-02 型拡張型絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY Plus を用い、励起波長を 380 nm として測定した。F-4500 による発光スペクトル測定の際にはスキャンスピードを 60 nm/min に設定し、試料と検出器の間に 370 nm のショートカットフィルターを設置した。77 K における発光スペクトルは極低温計測用サンプルホルダ(A11238-05)を取り付けた Hamamatsu Quantaaurus-QY Plus により測定した。いずれのスペクトルにおいても各測定波長における検出器の感度を補正し、縦軸を光子数スケールとした。

溶液状態における錯体の発光量子収率 (ϕ_{em}) は、上記の積分球搭載型絶対 PL 量子収率測定装置による絶対法、または分光光度計および蛍光分光光度計を用いる相対法により決定し、いずれの場合も励起波長を 380 nm とした。相対法に

においては、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (bpy = 2,2'-bipyridine、当研究室の伊藤が合成・精製したもの) の室温アセトニトリル溶液 ($\varphi_{\text{em,Ru}} = 0.095$ [22]) を標準物質とし、式(1)を用いて決定した。

$$\varphi_{\text{em}} = \varphi_{\text{em,Ru}} \times \frac{\int I_{\text{Ir}}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}/\text{Abs}_{\text{Ir}}}{\int I_{\text{Ru}}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}/\text{Abs}_{\text{Ru}}} \quad (1)$$

式(1)における $I(\tilde{\nu})$ は、波数 $\tilde{\nu}$ における発光強度、Abs は励起波長 (380 nm) における溶液の吸光度に対応しており、添え字の Ir および Ru はそれぞれシクロメタレート型イリジウム(III)錯体および $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の溶液を表している。

時間分解発光測定は Hamamatsu PLP-10 型レーザダイオードヘッド M10306 (波長 441 nm、パルス幅 76 ps) を励起光源とし、Hamamatsu 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を用いて行った。

再吸収および内部遮蔽効果の影響を避けるため、発光測定に用いた試料溶液は励起波長における吸光度が 0.05 程度となるように調製し、酸素分子への励起エネルギー移動消光を防ぐために 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。以上の測定データ解析には、OriginPro 2020 を用いた。

時間依存 DFT (time-dependent DFT : TD-DFT) 計算では、第 3 章で得られた各錯体の最適化構造に対し最低エネルギー励起三重項状態を与える電子遷移における遷移エネルギーを計算した。構造最適化と同じく、B3LYP/LanL2DZ|6-311+G(d,p) レベルを用い、溶媒としてアセトニトリルを連続誘電体モデル (polarizable continuum model : PCM) [21] により導入した。

5-3 室温における発光スペクトル

合成した錯体はいずれも室温希薄溶液状態で比較的強い発光を示した。Figure 4-3 に室温アセトニトリル中における各錯体の発光スペクトルを示す。また Table 4-2 には、各錯体の発光極大波長 (λ_{em}) と発光量子収率 (ϕ_{em}) をまとめた。 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypz})]^+$ の ϕ_{em} は絶対法と相対法の両方により決定し、両者がよく一致することを確認した。適切な測定および解析ができているものと考えられる。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ の発光スペクトルは、いずれも 500 nm から 700 nm 付近まで広がり、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$ で 603 nm ($\phi_{em} = 0.22$) に極大波長をもつブロードなスペクトルが観測された一方で、フェニレン部位を有する錯体のスペクトルではわずかに振電帯が観測された。このスペクトル形状の違いは発光状態における ILCT 遷移の寄与の有無に由来すると考えられる。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ は $\phi_{em} = 0.24$ の極めて高効率な発光を示した一方、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ の発光スペクトルは $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ のものよりもわずかに低エネルギー化すると同時に、 $\phi_{em} = 0.004$ の本研究で合成した錯体の中でもっとも低い発光性を示した。以上のように配位子内水素結合の導入に伴う大きな発光挙動変化を達成した。その由来は次節にて議論する。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ における ϕ_{em} はこれらの中間の値と決定した。これはフェニレン部位の回転を介する無輻射失活の寄与により説明できる。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ の方が弱発光性であったのは、第三章にて記述した通り、分解等に伴う見掛けの量子収率低下によるものと考えている。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$ はいずれも $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ よりも低エネルギーな発光を示し、そのスペクトルは 550 nm から 750 nm より長波長側までに広がるブロードかつ構造の

ない形状だった。フェニレン部位の導入は発光量子収率を向上させ、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{-}(\text{pypzOMe})]^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ が $\phi_{\text{em}} \geq 0.05$ の強い発光を示した一方で、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ の ϕ_{em} は 0.01 であり、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ と同様に大きく低下した。しかしながら、分子内水素結合の導入に伴う ϕ_{em} の減少率は $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ と比較して小さく、後述する励起状態の電子構造の違いが光化学物性に強く影響していると考えられる。

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 4-3 にまとめる。 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$ の T_1 は主として HOMO \rightarrow LUMO 遷移に対応する三重項 MLCT/LLCT 励起状態であった一方で、フェニレン部位を有する $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ では HOMO-1 \rightarrow LUMO 遷移に対応する三重項 ILCT 遷移が強く寄与していると示唆された。

Table 5-1. 室温アセトニトリル中における各錯体の発光特性.

Complex	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	ϕ_{em}
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	581	0.004
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	588	0.24
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	607	0.028
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	600	0.10
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$	607	0.22
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	703	0.010
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	679	0.051
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	683	0.055
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	683	0.056
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$	688	0.024

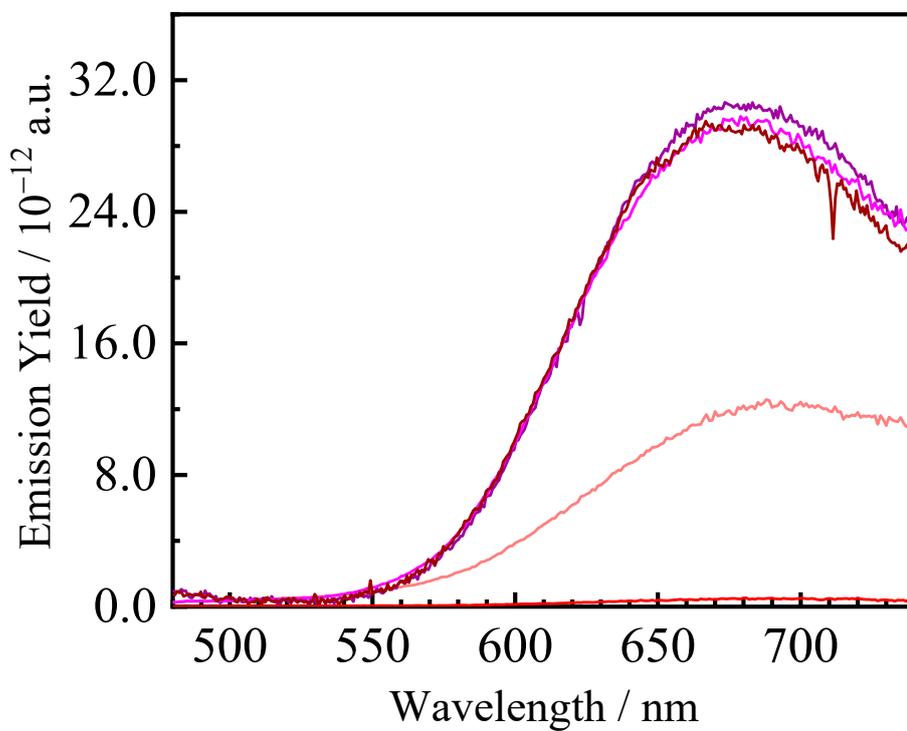
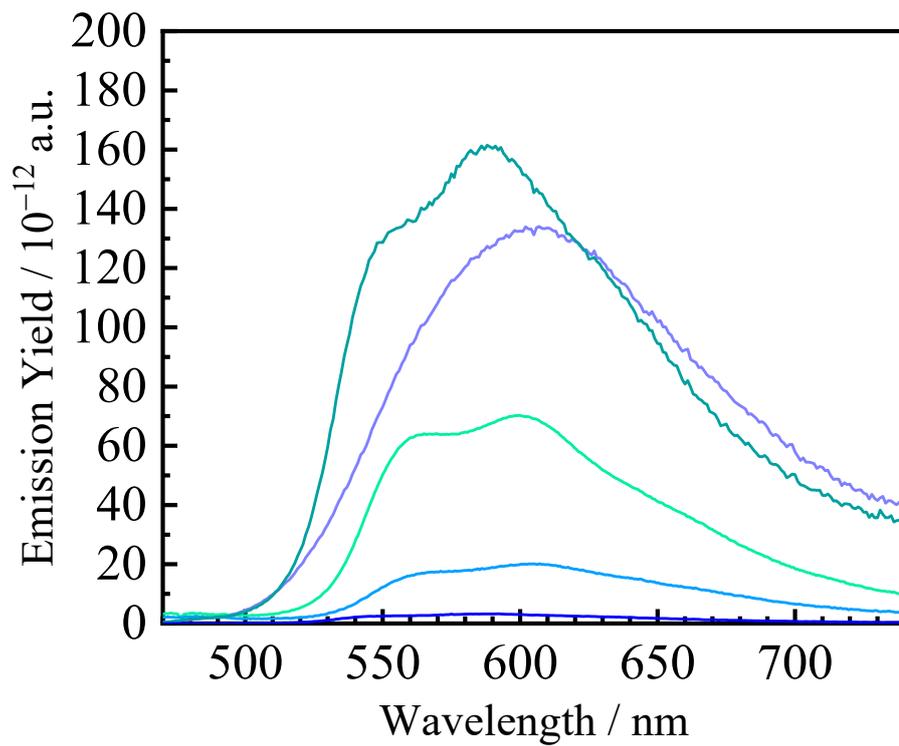


Figure 5-1. 室温アセトニトリル中における各錯体の発光スペクトル。各データの色は Figure 3-1 および 3-2 に示した錯体のものに対応する。

Table 5-2. 各錯体の最低三重項励起状態への遷移エネルギー

Complex	Transition	Energy (Wavelength)
[Ir(Fppy) ₂ (pypzOH)] ⁺	MO164 → MO171 (22%)	2.2881 eV (541.85 nm)
	MO169 → MO171 (65%)	
	MO170 → MO171 (13%)	
[Ir(Fppy) ₂ (pypzOMe)] ⁺	MO173 → MO175	2.4128 eV (513.87 nm)
[Ir(Fppy) ₂ (<i>p</i> -pypzOH)] ⁺	MO169 → MO171 (81%)	2.3261 eV (533.01 nm)
	MO170 → MO171 (19%)	
[Ir(Fppy) ₂ (<i>p</i> -pypzOMe)] ⁺	MO166 → MO175 (16%)	2.2796 eV (543.88 nm)
	MO173 → MO175 (69%)	
	MO174 → MO175 (15%)	
[Ir(Fppy) ₂ (pypz)] ⁺	MO146 → MO147	2.4561 eV (504.80 nm)
[Ir(ppy) ₂ (pypzOH)] ⁺	MO154 → MO155	2.1340 eV (581.00 nm)
[Ir(ppy) ₂ (pypzOMe)] ⁺	MO158 → MO159	2.2200 eV (558.49 nm)
[Ir(ppy) ₂ (pypz)] ⁺	MO130 → MO131	2.1817 eV (568.30 nm)

5-4 室温における光物理的性質

[Ir(Fppy)₂L]⁺の発光減衰曲線はいずれも単一の指数減衰関数により解析可能であり、その発光寿命 τ_{em} を Table 5-3 の通り決定した。なお、分解生成物による光化学物性への影響が想定される [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOH)]⁺の結果は除外した。[Ir(Fppy)₂(pypzOMe)]⁺および [Ir(Fppy)₂(*p*-pypzOMe)]⁺の τ_{em} はそれぞれ 4.6 および 2.3 μ s であり、[Ir(ppy)₂(pypz)]⁺ ($\tau_{em} = 0.55 \mu$ s) より長寿命な発光を示した。一方、[Ir(Fppy)₂(pypzOH)]⁺では $\tau_{em} = 0.12 \mu$ s と、大きく短寿命化した。これらの値より求めた輻射速度定数 (k_r) を比較すると、フェニレン部位を有する錯体ではいずれも同程度であったものの、その値は [Ir(ppy)₂(pypz)]⁺のものより一桁程度小さかった。このような k_r の違いは、発光状態の電子構造の違いに対応する。発光スペクトル形状および TD-DFT 計算から示唆されたように、フェニレン部位を有する [Ir(Fppy)₂L]⁺の発光状態は MLCT/LLCT 励起状態と ILCT 励起状態が混合した電子構造をとる。発光状態における ILCT の寄与は中心金属の重原子効果に由来するスピン-軌道相互作用を低下させることから、これらの錯体における発光

状態の一重項性が低く、結果として輻射過程の許容度が小さいと考えることができる。小さい k_r の一方で、 $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ および $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$ では無輻射失活速度定数 (k_{nr}) も $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$ より一桁程度小さく、そのために強い発光を示したと考えられる。

極めて弱い発光を示した $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ の k_{nr} は $80 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と、分子内水素結合をもたない $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ の 47 倍にも増大しており、この k_{nr} の増大が発光量子収率および発光寿命の低下をもたらしている。この無輻射失活過程の増幅は次のように説明できる。当該錯体の励起状態を与える MLCT/LLCT あるいは ILCT 遷移に伴ってピラジン環における電荷密度が増大すると、水素結合したヒドロキシ基のプロトンが 4 位の環窒素原子へと移動し、ケト型の構造となる反応が起こる。このケト型の励起状態の発光性が極めて低いために速やかに基底状態へと無輻射失活したと考えられる。このような現象は励起状態分子内プロトン移動 (excited-state intramolecular proton transfer: ESIPT) [23] と呼ばれ、近年注目されている。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ においても同様のプロトン移動反応を経由して無輻射失活することにより発光性が低下したものの、その励起状態が主として MLCT/LLCT に由来するため ϕ_{em} の変化率が小さかったと考えられる。以上より、配位子内水素結合を積極的に利用する発光性制御を達成した。

Table 5-3. 室温アセトニトリル中における $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ の光物理パラメーター.

Complex	ϕ_{em}	$\tau_{em} / \mu\text{s}$	$k_r^a / 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^a / 10^5 \text{ s}^{-1}$
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	0.004	0.12	0.3	80
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	0.24	4.6	0.52	1.7
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	0.10	2.3	0.44	4.0
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$	0.22	0.55	4.0	14

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

5-5 液体窒素温度における発光スペクトル

77 K プロピオニトリル／ブチロニトリル (4/5 (v/v)) 凍結溶媒中における各錯体の発光スペクトルを Figure 5-2 に示す。また Table 4-4 に各錯体の発光極大波長と発光量子収率をまとめた。いずれの錯体においても、溶媒の凍結によって錯体自身あるいは媒体を介した振動が抑制され、室温と比較して発光性が大きく増大した。

$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$ は三重項 MLCT/LLCT 励起状態に帰属されるブロードなスペクトル形状の極めて強い発光 ($\phi_{\text{em}} = 0.99$) を示した一方で、フェニレン部位を有する $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ 錯体の発光状態はいずれも三重項 ILCT 励起状態に帰属され、振動構造をもつ互いによく似たスペクトル形状と発光量子収率 ($\phi_{\text{em}} \approx 0.6$) を与えた。特に、室温においては極めて発光性が低かった $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ が他の錯体と同程度の発光性を示したのは、励起状態におけるプロトン移動過程が 77 K においては抑制されたためであり、室温における ESIPT 現象の寄与を強く支持するものである。同様のスペクトル挙動は $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$ でも観測され、特にこれらの錯体は、 $\phi_{\text{em}} > 0.8$ の非常に強い発光を示した。室温において高い発光性を示す $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{L}]^+$ よりも強い発光を示したのは、発光状態における MLCT/LLCT 性が高く、より大きなスピン-軌道相互作用がはたらいっているためと考えられる。

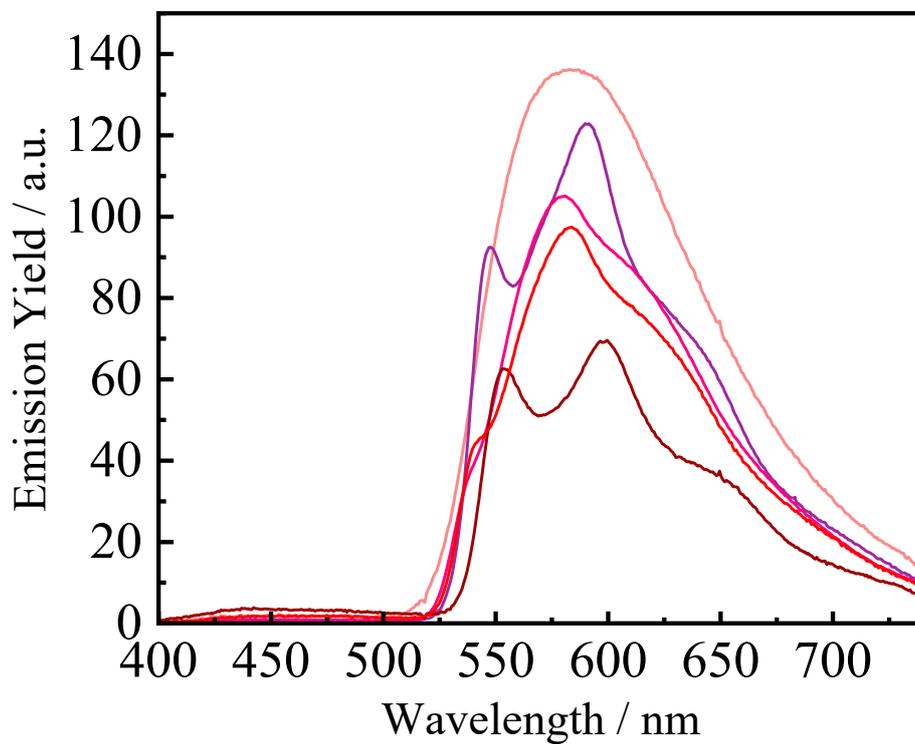
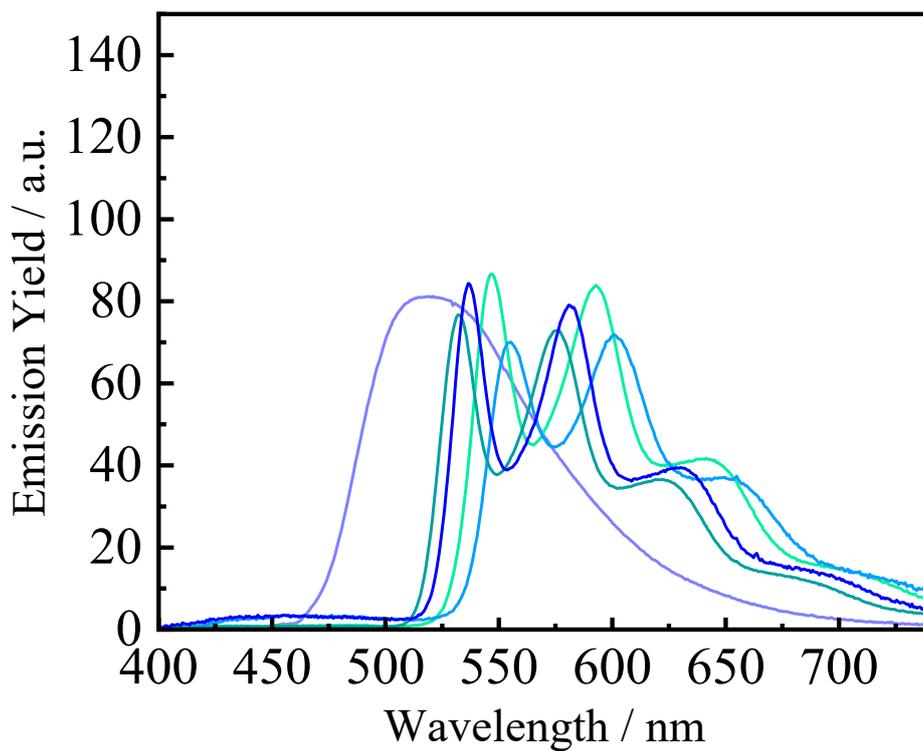


Figure 5-2. 77 K プロピオニトリル／ブチロニトリル (4/5 (v/v)) 中における各錯体の発光スペクトル。各データの色は Figure 3-1 および 3-2 に示した錯体のものに対応する。

Table 5-4. 77 K プロピオニトリル／ブチロニトリル (4/5 (v/v)) 中における各錯体の発光特性.

Complex	λ_{em} / nm	ϕ_{em}
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	537	0.56
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	532	0.61
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	555	0.64
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	546	0.66
$[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypz})]^+$	521	0.99
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$	584	0.81
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$	581	0.89
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOH})]^+$	600	0.89
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzOMe})]^+$	591	1.0
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypz})]^+$	587	0.81

5-6 まとめ

本章では新規シクロメタレート型イリジウム(III)錯体に対する発光測定を行い、参照錯体のものと比較した。配位子内水素結合を有する $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ の発光性は比較錯体のものより大きく低下し、その励起状態における異性化反応を経由した無輻射失活によるものと明らかにした。以上より、配位子内水素結合を積極的に利用した発光性制御を達成した。

第六章 総括

本研究では配位子内水素結合に着目し、ジイミン配位子として 2-(pyridin-2-yl)pyrazine (pypz) 誘導体を用いた新規シクロメタレート型イリジウム(III)錯体を設計・合成し、その光化学物性を評価することを目的とした。

目的の新規錯体に加えて 8 種類の参照錯体を、既報を参考に合成した。新規錯体は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルと ESI-MS により同定した。いずれの錯体も、単結晶 X線構造解析より 2 つのシクロメタレート配位子のピリジン環がイリジウム中心に対してトランス配置をとる *meridional* 体と同定した。 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ ではピラジン環とヒドロキシ基との間に水素結合が存在すると示唆される構造を示し、ジイミン配位子における共役系の拡張が見られた。一連の錯体における電気化学測定と分子軌道計算により、共役系拡張を反映して還元波が正電位化することを見出した。合成した錯体の室温アセトニトリル溶液における吸収測定を行ったところ、ジイミン配位子への芳香族置換基の導入に伴い新たな吸収帯が現れた。この吸収は TD-DFT 計算により再現され、芳香族置換基が錯体の光化学物性に大きく影響することが明らかとなった。また、400 nm より長波長側に MLCT/LLCT 遷移に帰属される弱い吸収帯が観測された。同条件下における発光測定では、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$ や $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(p\text{-pypzR})]^+$ において発光性が向上した一方で $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ では発光性の著しい低下が観測された。いずれの錯体においても最低エネルギー励起一重項状態は MLCT/LLCT 遷移に帰属された。発光状態と考えられる励起三重項状態については、2 種類の配位子の組み合わせによりその電子構造が変化することが示唆された。

以上の結果から本研究で合成した新規錯体は、強い吸収と発光性により発光材料や光増感剤として高い機能を有すると考えられる。また ESIPT 現象を示す

遷移金属錯体は現在まで報告されていないことから、 $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$ 錯体は世界初の ESIPT 活性な遷移金属錯体になり得ると考えられる。今後、時間分解赤外吸収測定などによる、より詳細な光化学物性の解明が必要である。

参考文献

- [1] M. Zhang, Y.-Y. Hu, M. Pan, B.-H. Tong, S. Wang, H.-D. Zhou, P. Shi and Q.-F. Zhang, *Dyes and Pigments* **2019**, *165*, 11–17.
- [2] Y. You, S. Cho and W. Nam, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1804–1815.
- [3] K. Dedeian, J. Shi, N. Shepherd, E. Forsythe and D. C. Morton, *Inorg. Chem.* **2005**, *13*, 4445–4447.
- [4] K. P. S. Zanoni, B. K. Kariyazaki, A. Ito, M. K. Brennaman, T. J. Meyer and N. Y. Murakami Iha, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4089–4099.
- [5] L. Donato, C. E. McCusker, F. N. Castellano and E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8495–8504.
- [6] R. Bevernaegie, L. Marcélis, B. L. Milette, J. D. Winter, K. Robeyns, P. Gerbaux, G. S. Hanan and B. Elias, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1356–1367.
- [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] S. Y. Ryu, M. Huh, Y. You and W. Nam, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9704–9714.
- [11] B. N. Briggs, F. Durola, D. R. McMillin and J.-P. Sauvage, *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 98–103.
- [12] H. Noda and J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3958–3966.
- [13] M. Helms, C. Wang, B. Orth, K. Harms and E. Meggers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2896–2901.
- [14] J. Sun, F. Zhong, X. Yi and J. Zhao, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6299–6310.

- [15] 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**.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [17] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [18] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [19] G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081–6090.
- [20] R. Dennington, T. A. Keith and J. M. Millam, *GaussView, Version 6.0.16*, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [21] C. Lentz, O. Schott, T. Auvray, G. Hanan and B. Elias, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10875–10881.
- [22] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishic and S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850–9860.

[23] Y. Kimuro, K. Usui, S. Karasawa, G. Hirai and M. Aso, *Chem. Pharm. Bull.* **2017**, *65*, 796–800.

謝辞

本研究を行うにあたり多大なご指導を賜りました高知工科大学の伊藤亮孝講師に心より感謝の意を表します。

最後に学生生活を支えてくださいました家族に深く感謝いたします。