



Title	Studies on Anionic Platinum(II) Complexes : Phosphorescence Properties and Phase Control by Counter Cations [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小川, 知弘
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第13232号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70125
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Tomohiro_Ogawa_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(理学) 氏名 小川 知弘

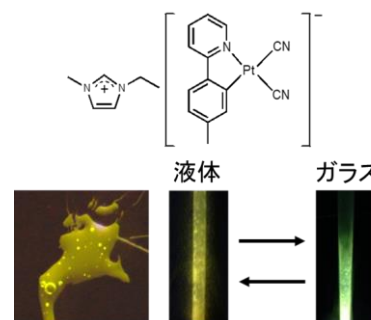
学位論文題名

Studies on Anionic Platinum(II) Complexes: Phosphorescence Properties and Phase Control by Counter Cations

(アニオン性白金錯体に関する研究: 対カチオンによる相制御とりん光特性)

近年、有機ELの発光素子やバイオイメージングの発光色素、太陽電池などの光増感剤として、遷移金属錯体のりん光特性が盛んに研究されている。その中でも平面四配位白金(II)錯体は、特異な発光特性が注目されている。白金の $5d^2$ 軌道が重なる集積状態においては、白金間相互作用に起因する metal-metal-to-ligand charge-transfer (MMLCT)状態に由来する発光特性を示す。白金間相互作用は外部刺激に鋭敏に応答することから、センサー材料などへの応用が期待され盛んに研究がなされてきた。また、 $^3\text{MMLCT}$ 発光に加え、強い配位子場と適切な π^* 軌道を有するフェニルピリジン類縁体を用いたシクロメタレート型白金(II)錯体では、配位子中心(Ligand centered; ^3LC)のりん光発光が観測される。これらのりん光性シクロメタレート型白金(II)錯体は、主に有機ELの発光材料として研究されてきた。そのため、従来は蒸着可能な中性錯体が主たる研究対象であった。一方で、近年はイオン液体やイオン液晶などのイオン性ソフトマテリアルが盛んに研究されている。特に、イオン性金属錯体を用いることで新奇な機能性液体や液晶性化合物が期待される。しかしながら、液体状態の発光性白金(II)錯体の報告はいまだ例がなく、上記の様な環境応答型の発光性白金(II)錯体をイオン液体として用いることができれば、外部刺激に応答して発光色変化を示す液体状化合物が得られると期待できる。そこで、本研究ではアニオン性白金(II)錯体に注目し、その対カチオンによりその凝集相と発光特性を制御することを試みた。第一章では、上記の研究背景をより詳細にまとめた。

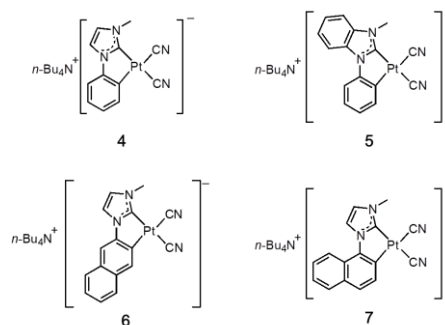
第二章では、イオン液体のカチオンとしてよく用いられるイミダゾリウムイオンを対イオンとして導入した $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{ptpy})]$ (**1**) (C_2mim = 1-methyl-3-ethylimidazolium cation, Hptpy = 2-*p*-tolylpyridine)の合成と光物性について記述した。錯体**1**は室温液体状態で得られ室温以上で結晶化相転移を示さず、 -10°C でガラス転移を示した。室温、液体状態の発光スペクトルでは、全体として564 nm付近に極大を持つブロードな波形を与え、短波長側に二つの弱い振動構造が観測された。この発光は、白金間相互作用のない単核状態の錯体を含む結晶性の $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{ptpy})]$ (**2**)及びメタノール希薄溶液の発光スペクトル、および、白金間相互作用を有する積層構造をとるカリウム塩 $\text{K}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{ptpy})]$ (**3**)の発光スペクトルと比較することにより、 ^3LC と $^3\text{MMLCT}$ 発光が混在したものと帰属された。イオン液体状態の錯体**1**では、液体状態の無秩序さにより単核及び集積状態の発光が観測されたと考えられる。発光の温度依存性を検討したところ、温度が低下するにつれて単核由来の発光強度が増大し、77 Kではほとんど単核状態と同様なスペクトルが観測され、橙色から緑色発光に変化するサーモクロミック特性を示した。本章では、アニオン性白金(II)錯体を用いることで、液体—ガラス転移を示す発光性化合



錯体**1**の分子構造と発光写真

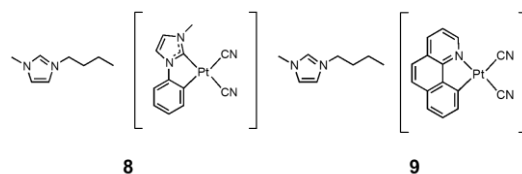
物が得られることを初めて明らかにした。

第三章では、強い配位子場と青色の高エネルギーな発光を示すことから近年注目を集めている N-ヘテロ環状カルベンを配位子に用いたアニオン性白金(II)錯体、 $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{L})]$ ($\text{H}_2\text{L}^+ = 1\text{-methyl-3-phenyl-1H-imidazolium}$ (4), 1-methyl-3-phenyl-1H-benzimidazolium (5), 1-methyl-3-(naphthalen-2-yl)-1H-imidazolium (6), and 1-methyl-3-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazolium (7))を合成し、その発光特性と位置選択的な π 拡張による発光色制御を試みた。得られた錯体 4-7 は、結晶構造解析より白金間及び配位子間の相互作用はない状態で得られた。室温、固体状態の発光は、錯体 4-7 とともに配位子中心の ^3LC に帰属される振動構造を有するスペクトルを(430 (4), 452 (5), 530 (6), 558 (7) nm)に与え、量子収率0.24-0.72の強発光性を示した。また、その発光特性をより詳細に検討すべく発光寿命の温度依存性を測定したところ、高エネルギーである青色発光の4及び5では室温近傍で発光量子収率の低下がみられた。その原因は、上位のd-d励起状態を経由した熱励起失活であると考えられ、強い配位子場と錯体が孤立した環境に結晶構造を持つ錯体4, 5においても、完全には熱励起失活が抑えきれないことが示された。一方で、黄色発光の6及び7では室温近傍に顕著な温度依存性を示さなかった。また、極低温下での発光寿命から4及び5は、7に比べゼロ磁場分裂の値が大きく、エネルギーの高い ^3LC 状態を持つ4及び5ではスピン軌道相互作用が強く働くことが示唆された。この様に、N-ヘテロ環状カルベンを有する白金錯体の詳細な励起状態を解析し、発光特性を明らかにした。



錯体4-7の分子構造

第四章では、白金(II)錯体イオン液体に対する配位子による変化を調べた。第三章に合成したアニオン性白金錯体を用いた $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{mpi})]$ (8) ($\text{C}_4\text{mim} = 1\text{-methyl-3-butylimidazolium}$ cation, $\text{H}_2\text{mpi} = 1\text{-methyl-3-phenyl-1H-imidazolium}$) 及び $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{bzq})]$ (9) ($\text{Hbzq} = \text{benzoquinoline}$)を新たに合成し、



錯体8-9の分子構造

第二章で報告した白金(II)錯体イオン液体のサーモクロミック発光特性の普遍性を調べた。錯体1と同様に、錯体8及び9は室温において液体状態で得られた。また、そのガラス転移点は錯体8で -41°C 、錯体9では -13°C であり、低温下ではガラス状態に転移した。室温の発光スペクトルでは、一つの極大を持つブロードな波形のスペクトルを与えた。これは、積層構造を有するカリウムを対カチオンとして用いた $\text{K}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{mpi})]$ (10)及び既報の $\text{K}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{bzq})]$ の固体発光とそれぞれよく一致するため、 $^3\text{MMLCT}$ 発光に帰属される。また、どちらの錯体も低温下ではその発光は単核由来の振動構造を有する ^3LC の強度が増大し、発光色はブルーシフトした。以上の様に、配位子を変更した場合でも、温度にตอบสนองして単核及び積層状態にそれぞれ由来するサーモクロミック発光特性を示したことから、白金(II)錯体イオン液体において、サーモクロミック発光特性はある程度普遍的に観察できることが明らかになった。

第五章では、さらなるアニオン性白金錯体の検討を進めるために三座配位子に注目した。フッ素置換基を導入することでその発光特性を調べたところ、得られた $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dFppy})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CN}^-$ (10), Cl^- (11))はともに室温・固体状態においてブロードで発光量子収率が0.02と0.01の弱い発光しか与えなかった。各種分光測定及び励起状態の分子軌道計算の結果から、その発光は金属配位子間電荷移動遷移(metal-to-ligand charge-transfer; $^3\text{MLCT}$)に帰属できる。その励起状態特性から強発光性白金錯体を与える条件をより詳細に検討した。

以上の一連の研究から、アニオン性白金(II)錯体においてその対カチオンにより、凝集相を液体から結晶のパッキング構造まで広く制御できることを系統的に示した。また、構造制御を用いてアニオン性白金(II)錯体のりん光特性についてその詳細を明らかにした。これらの結果は、外部刺激にตอบสนองする光機能性ソフトマテリアルとしての白金(II)錯体の優位性を示すのみならず、強発光性白金(II)錯体の設計指針を与えるものである。