



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Anionic Platinum(II) Complexes : Phosphorescence Properties and Phase Control by Counter Cations [an abstract of entire text]
Author(s)	小川, 知弘
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13232号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73055
Type	doctoral thesis
File Information	Tomohiro_Ogawa_summary.pdf



学 位 論 文 内 容 の 要 約

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、その集積状態において白金の $5d_z^2$ 軌道の重なりによる白金間相互作用による metal-metal-to-ligand charge-transfer (MMLCT) 遷移と呼ばれる白金間の距離に強く依存した発光特性を示すことから、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、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)錯体では、主に有機 EL の発光素子として研究がなされてきたためほとんどの報告例は中性錯体である。一方で、近年イオン液体やイオン液晶などのイオン性のソフトマテリアルが盛んに研究されており、特にイオン性金属錯体をどちらかのイオンとすることで機能性の液体、液晶状態化合物が得られる。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などの相転移を示さない。一方で -10°C にガラス転移点を示し、それより低い温度ではガラス状態となる。その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、二つの弱い振動構造を短波長側に示す。これらの発光極大は、白金間相互作用のない単核状態の発光を与える結晶性の $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{ptpy})]$ (**2**) 及びメタノール溶液の発光スペクトルとの発光波長の良い一致から、錯体 **1** における短波長側の振動構造は単核状態からの ^3LC のりん光に帰属できる。一方で、カリウムイオンを対カチオンとして用いた $\text{K}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{ptpy})]$ (**3**) は結晶構造中で白金間距離がファンデルワールス半径の二倍よりも短い 3.28 Å で積層していた。その発光スペクトルでは 558 nm にブロードな発光をあたえ、この結果より、錯体 **1** のブロードな発光は $^3\text{MMLCT}$ に帰属できる。上記の様に白金(II)錯体を液体状態にすることで、その液体状態の無秩序さから単核及び集積状態の発光が観測されたと考えられる。その発光特性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となり、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)錯体をもちいることで温度依存の発光性液体—ガラス化合物が得られることを初めて明らかにした。

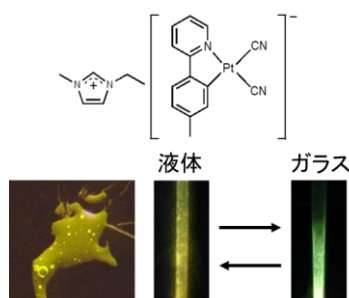


図 1. 錯体 1 の分子構造と発光写真

第三章では、これまで非常に例の少ないアニオン性白金錯体に対し、新たなアニオン性白金(II)錯体を創出するため、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る N-ヘテロ環状カルベンを配位子としてもつ新規アニオン性白金(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**), $1\text{-methyl-3-phenyl-1H-benzimidazolium}$ (**5**), $1\text{-methyl-3-(naphthalen-2-yl)-1H-imidazolium}$ (**6**), and $1\text{-methyl-3-(naphthalen-1-yl)-1H-imidazolium}$ (**7**))を系統的に合成し、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調べることで、新たなアニオン性の白金錯体群の創出を試みた (図 2)。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。その室温、固体状態の発光特性は錯体 **4-7** 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、その量子収率は0.24-0.72 であり強発光性を示した。また、その単核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** では室温近傍での発光量子収率の低下がみられた。そのことから、熱励起により d-d 励起状態を経由した失活であると考えられ、非常に強い配位子場及びリジッドな結晶状態において、高い量子収率を示すものの完全には熱励起失活が抑えきれないことが示唆される。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。一方で、錯体 **6** は極低温下において顕著な発光スペクトルの変化を示し、同様の解析は行えなかった。以上の結果からこの章では、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その発光特性を議論した。

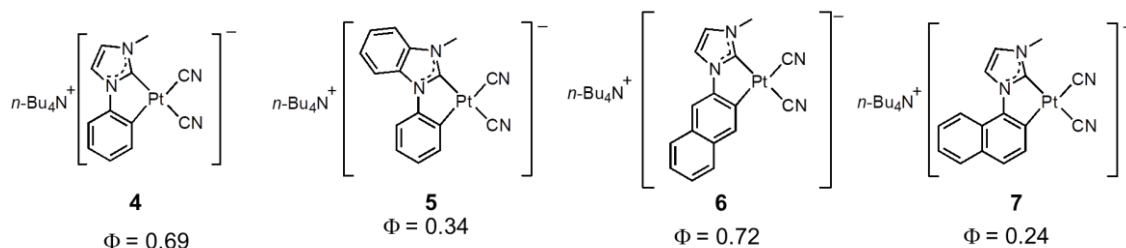


図 2. アニオン性カルベン白金(II)錯体の分子構造と発光量子収率 (固体、室温)

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**) (C_4mim = 1-methyl-3-butylimidazolium cation, H_2mpi = 1-methyl-3-phenyl-1*H*-imidazolium)及び $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{bzq})]$ (**9**) (Hbzq = benzoquinoline)を新たに合成し、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 (図 3)。錯体 **8** 及び **9** は錯体 **1** と同様に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する。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る。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、温度に応答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。

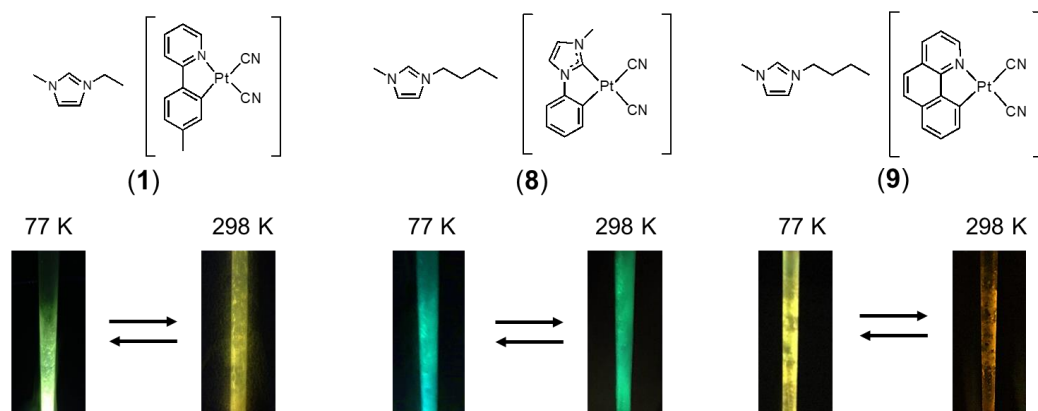


図 3. 白金(II)錯体イオン液体の分子構造と発光写真の温度変化

第五章では、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。一般に強発光性を与える白金(II)錯体では、励起状態での平面性の歪みから、 d-d^* 励起状態を経る無輻射失活が促進されることが指摘されている。第三章で合成したアニオン性白金錯体は、固体状態では強くりん光発光する一方で溶液状態では発光量子収率の劇的な低下がみられる。イオン液体状態での発光量子収率を向上するためには、結晶のみならず溶液中でも強く発光するアニオン性白金錯体(II)が必要不可欠となる。三座配位子は溶液状態において構造ひずみをよく抑制できると期待されるが、報告されている三座のアニオン性白金錯体の発光は溶液、固体ともに非常に弱い。そこでフッ素置換基を導入することで、その強発光化にむけた条件を検討した (図 4)。得られた $n\text{-Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dFphpy})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CN}^-$ (**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。その温度依存発光測定と分子軌道計算により、強発光性白金錯体を与える条件を詳細に議論した。

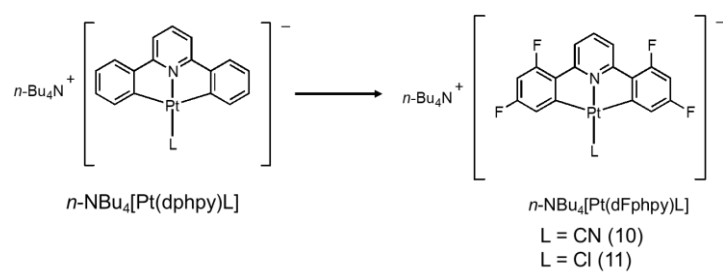


図 4. 三座配位子に対するフッ素導入による分子設計

第六章では、これらの研究の総括とその展望をまとめている。

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、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、外部刺激に応答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。