



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Self-Assembled Platinum(II) and Palladium(II) Complexes : Control of Crystal Structures and Luminescence Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齋藤, 大将
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15398号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/89830">https://hdl.handle.net/2115/89830</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	SAITO_Daisuke_abstract.pdf, 論文内容の要旨



# 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 齋藤 大将

## 学位論文題名

Studies on Self-Assembled Platinum(II) and Palladium(II) Complexes:  
Control of Crystal Structures and Luminescence Properties  
(自己集積型白金(II)及びパラジウム(II)錯体に関する研究：  
結晶構造および発光特性の制御)

近年、有機 EL やセンサー材料として高効率な発光を示す金属錯体や有機化合物の研究・開発が盛んに行われている。特に高周期遷移金属 (Ir, Pt 等) 錯体では、中心金属イオンの強いスピン軌道結合 (重原子効果) のため、励起三重項からの高効率なりん光が観測される。その中でも平面四配位 Pt(II) 錯体では  $d_z^2$  軌道が重なり合うことで金属間相互作用が生じ自己集積構造を形成する。適切な  $\pi$  共役系配位子を有する Pt(II) 錯体では近接した錯体分子間の  $5d_z^2$  軌道の重なりによって HOMO となった  $ds^*$  軌道から配位子の  $\pi^*$  軌道への電荷移動遷移 (metal-metal to ligand charge transfer, MMLCT) に基づく特異な吸収・発光特性を示す。この MMLCT 発光は白金間距離・角度に強く依存する。このため、金属間相互作用に基づく集積発光系はセンサー材料への応用が期待され研究が盛んに行われてきた。しかしながら、自己集積に基づく  $^3\text{MMLCT}$  発光の発光色は主に赤色から黄色であった。近年、狭い  $\pi$  共役系を持つことからより短波長の発光が期待できる N-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を用いた Pt(II) 錯体で緑色  $^3\text{MMLCT}$  発光を示す例が報告されているが、全可視光領域における系統的な発光色制御は未だ例がない。また、金属間相互作用は分子間相互作用の一種であり他の分子間相互作用 (水素結合,  $\pi\pi$  相互作用等) と競合しながら集積構造を形成する。このため、金属間相互作用の強弱が発光物性に強く現れる  $d^8$  金属錯体系において、金属間相互作用の制御は発光物性のチューニングという観点のみならず、外部刺激応答性の制御という観点からも重要である。そこで、本研究では Pt(II) 錯体および同じ  $d^8$  電子配置をとる Pd(II) 錯体に注目して、集積構造と発光特性を制御することを試みた。本論文は 5 章から構成されており、第 1 章では、上記の研究背景及び目的について詳細に述べた。

第 2 章では、金属間相互作用の制御による発光色の制御を目的とし、新規中性白金錯体  $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{R-impy})]$  ( $\text{R-impy} = 1\text{-alkyl-3-(2-pyridyl)-1H-imidazol-2-ylidene}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$  (Pt-Me), Et (Pt-Et),  $^i\text{Pr}$  (Pt- $^i\text{Pr}$ ),  $^t\text{Bu}$  (Pt- $^t\text{Bu}$ )) の合成、結晶構造、発光特性について検討した (Fig. 1)。この N-ヘテロ環状カルベン (NHC) を有する新規中性白金(II) 錯体では、置換基の高さを系統的に変化させることにより、結晶中の Pt...Pt 間距離 (3.28~3.57 Å) を精密に制御することができた。この Pt...Pt 間距離の精密制御と適切な  $\pi$  系を持つ配位子の選択により、 $^3\text{MMLCT}$  発光としては珍しい黄緑色発光 ( $\lambda_{\text{max}} = 537$  nm) に加え、青色 ( $\lambda_{\text{max}} = 484$  nm) の  $^3\text{MMLCT}$  発光を初めて達成した。その発光特性を結晶構造と発光スペクトルの

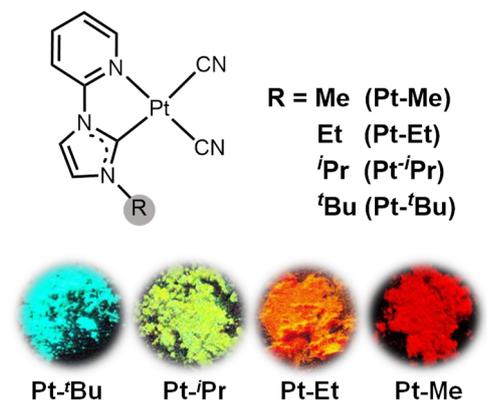


Fig. 1  $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{R-impy})]$  の分子構造と発光写真

温度依存性から詳細に検討した。本章では、同一の分子骨格を持ちながら強発光と幅広い発光色制御が可能であることを示し、外部刺激応答性材料における<sup>3</sup>MMLCT発光の優位性を明らかにした。

第3章では、弱い金属間相互作用を有するPt-Bu錯体に対して弱い相互作用に基づく柔軟な外部刺激応答性を期待して、その蒸気応答性と構造変化を検討した。第2章で青色<sup>3</sup>MMLCT発光を示す系として述べたPt-Bu錯体結晶が、室温大気中で放置すると発光色が青色( $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ )から黄緑色( $\lambda_{\text{max}} = 533 \text{ nm}$ )へと変化した(Fig. 2)。窒素ガス気流下で温度可変単結晶X線構造解析を行った結果、250 K付近で空間群が $P2_1/c$ から $C2/m$ へと変換し、再度冷却しても $C2/m$ のままであった。このことからこの構造変化は温度によるものではなく結晶溶媒の脱離によるものであることが示唆された。構造変化後についても単結晶構造解析に成功し、三水合物から水分子を含まない無水物結晶へと単結晶-単結晶(SCSC)構造転移が起こることが明らかになった。この無水物結晶に水蒸気曝露を行うと、もとの三水合物へ戻ることも見出された。さら

に、このPt-Bu錯体結晶のベイポクロミックSCSC構造転移の動的挙動を、水蒸気雰囲気下におけるin situ単結晶X線構造解析により追跡した。その結果、無水物から三水合物結晶へと構造変化する過程において二水合物結晶の中間体が存在していることが明らかになった。すなわち、水分子の段階的な吸着の過程で、白金錯体の積層構造は、効果的な相互作用が期待できる並行型積層から、相互作用が相対的に弱くなる傾斜型積層へ、その両者が混在する中間的積層構造を経て段階的に変化していることを明らかにした。また、同様のベイポクロミック挙動がメタノール蒸気によっても観測され、無水物結晶に対してメタノール蒸気をさらすことにより、メタノールを包接した青色発光結晶へと単結晶性を保持したまま変化した。一方で、エタノールには全く応答しないという蒸気選択性も見出された。このようなベイポクロミック発光を示す自己集積系において、蒸気吸脱着による可逆的なSCSC構造転移の例はこれまで報告されておらず、弱い金属間相互作用を持つ柔軟な系が示す特性であると推測される。

第4章では、自己集積 $d^8$ 金属錯体に対してさらなる検討を行うために、二座配位子より剛直でより強発光性の期待できる三座配位子に注目した。中心金属イオンとして $Pt^{2+}$ 及び $Pd^{2+}$ を有する $[M(\text{bisimpy})\text{CN}]\text{PF}_6$  ( $M = \text{Pt}(\text{Pt-CN}), \text{Pd}(\text{Pd-CN})$ ;  $\text{bisimpy} = 2,6\text{-bis}(3\text{-methyl-}1H\text{-imidazol-2-ylidene)pyridine}$ , Fig. 3)に対して結晶構造及び発光特性を検討した。Pt-CN錯体では長いPt...Pt間距離の集積に関わらず強い集積発光が観測され、発光状態にカルベンの軌道の寄与が示唆された。一方、Pd-CN錯体では室温で弱いブロードな発光(発光量子収率0.02)を示したが、77 Kでは発光極大波長がブルーシフトした振動構造を有する配位子中心由来の発光へと切り替わるサーモクロミック挙動を示した。この要因を結晶構造と発光スペクトルの温度依存性から詳細に検討し、低温での傾斜型積層構造が昇温により分子の位置が平均化された並行型積層構造への変化に基づくことを明らかにした。これらのことからサーモクロミック挙動は積層構造の変化によるものであることが示された。

第5章では本論文の総括を述べた。

以上の一連の研究は適切に分子間相互作用を制御することで結晶中における発光色の制御だけでなく発光由来についても結晶性を保ったまま制御可能であることを示した。これらの結果は集積型 $d^8$ 金属錯体における高秩序性と柔軟な応答性を併せ持つ外部刺激応答材料の開発において重要な設計指針を与えるものである。

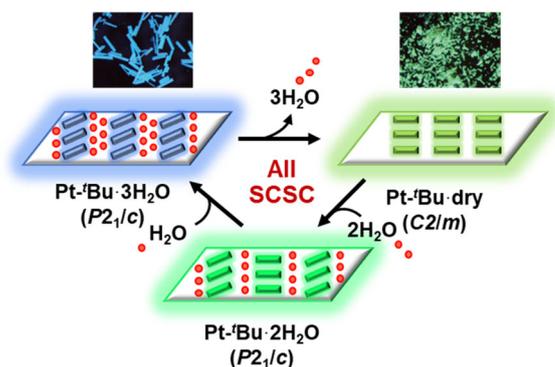


Fig. 2 Pt-Bu 錯体の蒸気応答の模式図

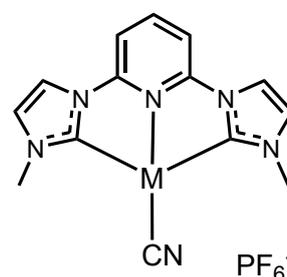


Fig. 3  $[M(\text{bisimpy})\text{CN}]\text{PF}_6$  ( $M = \text{Pt}(\text{Pt-CN}), \text{Pd}(\text{Pd-CN})$ ) の分子構造