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

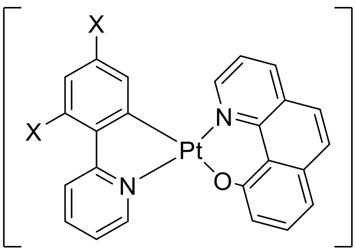
Synthesis and spectroscopic properties of novel cyclometalated platinum(II) complexes with a six-membered chelate structure by a *N*,*O*-bidentate ligand

1235027　西村 侑樹
Yuki Nishimura

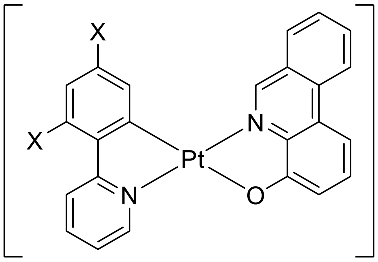
発光性金属錯体は、有機 EL をはじめとする発光デバイスのほか、化学センサーや太陽電池の増感色素として利用されており、その機能を最大限に引き出すことは重要な課題のひとつである。これらの錯体の励起物性を制御するうえで配位子場分裂は重要な因子であり、その大きさは中心金属周辺における配位子の空間的な配置に強く依存する。発光性金属錯体で広く用いられる多座配位子の多くは五員環のキレート構造を形成しているが、中心金属イオンの大きさゆえに配位原子の空間配置が正八面体や正方形といった幾何学構造と比較して歪んでいる。そこで本研究では、*N*,*O*-二座配位子による六員環キレート構造を有する新規発光性白金(II)錯体群の創出を目的とした。六員環キレートとすることで配位空間の歪みが軽減し、従来の五員環型錯体とは異なる光化学物性を発現すると期待される。また、配位結合の方向性が柔軟なオキソラト型の配位子を用いることで、以前当研究室で報告したピリジン環型配位子を有する錯体[1)]で見られた配位子自身のねじれを抑制できると考えた。

六員環キレート構造を有する新規錯体[Pt(Xppy)(bqnO)]および五員環キレート構造を形成する比較錯体[Pt(Xppy)(phnO)]をそれぞれ合成した。分子軌道計算による各錯体の最適化構造より、金属－配位子間距離に大きな差はない一方で、[Pt(Xppy)(bqnO)]の中心金属と *N*,*O*-二座配位子が形成するキレート角が約 85 度と比較錯体のもの（79 度）より正方形に近い配位構造をとると明らかにした。なお、[Pt(Xppy)(bqnO)]の構造的特徴は単結晶 X 線構造解析からも支持された。

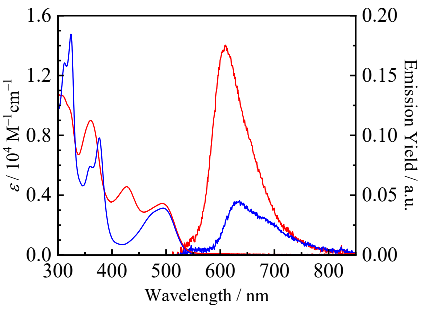
室温トルエン中における各錯体の吸収・発光スペクトルを図に示す。いずれの錯体でも 495 nm 付近に極大を有する吸収帯が観測され、この吸収帯を中心金属とフェノラート部位からキノリン部位への電荷移動遷移に帰属した。また[Pt(ppy)(bqnO)]は 609 nm を極大として量子収率 $\Phi_{em} = 0.026$ の、比較錯体（$\Phi_{em} = 0.010$）よりも強い発光を示すことを見出した。さらに、[Pt(ppy)(bqnO)]は 77 K の凍結溶媒中において $\Phi_{em} = 0.97$ と極めて強い黄色発光を示した。以上より、六員環キレート構造を形成する bqnO 配位子の導入により白金(II)錯体の発光性向上を達成した。



[Pt(Xppy)(bqnO)]
-X = -H or -F



[Pt(Xppy)(phnO)]
-X = -H or -F



図．[Pt(Xppy)(bqnO)]（赤）および [Pt(Xppy)(phnO)]（青）の構造と室温トルエン中における各錯体（-X = -H）の吸収・発光スペクトル（励起波長：470 nm）.

文献

1) A. Ito, Y. Matsui, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 10436–10443.