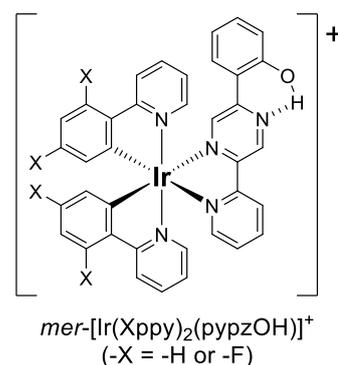


Synthesis and photophysical properties of novel cyclometalated  
iridium(III) complexes with an intraligand hydrogen bond

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し、中でもヘテロレプテ  
ィックな錯体は、二種類の配位子の組み合わせにより光化学物性が大きく変化することから、発  
光材料や光増感剤として注目されている<sup>1</sup>。本研究では、これらの錯体の発光性を制御する鍵とし  
て配位子内水素結合に着目し、一連のイリジウム(III)錯体群の設計・合成および光化学物性の評価  
を行った。

二段階の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、さらに溶融ピリ  
ジン塩酸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) へと誘導した。最後に、既存の方  
法により合成した  $\mu$ -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  $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  をヘキサフルオロリン酸塩として  
得た。合成した新規錯体に対する単結晶 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中心金属に対してトランス



配置をとる *meridional* 体と同定した。さらに  $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  では、ジイミン配位子のピラジ  
ン環とフェニル基のなす二面角が参照錯体  $[\text{Ir}(\text{Xppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$  よりも小さく、配位子内水素結合  
の存在が示唆された。

室温アセトニトリル中における  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  および  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$  の吸収・発光ス  
ペクトルを図に示す。  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  では、400 nm より長波長側に観測される MLCT/LLCT  
吸収帯が  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$  よりも低エネルギー化した。また、  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$  が 588 nm  
に極大を有する強い発光 (量子収率  $\Phi_{\text{em}} = 0.24$ ) を示したのに対し、  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  では  $\Phi_{\text{em}} = 0.004$   
と発光性が大幅に低下した。両錯体の輻射速度定数に大きな違いはなく、これらの錯体は  
同種の電子構造をもつ励起状態から発光していると考えられる。その一方で、  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  の無輻射失  
活速度定数は  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$  の約 47 倍であった。この無輻射失活の増大は、  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  の励起状  
態におけるプロトン移動を伴う異性化反応に起因すると考えられる。一方、77 K においては両錯体ともに量  
子収率がいずれも 0.5 以上の強い発光を示し、そのスペ  
クトル形状は互いによく似ていた。この結果から低温  
状態では  $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  の励起状態における異性  
化反応が抑制されていると考えられる。同様の結果は  
 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  においても観測された。

文献

- 1) K. P. S. Zanoni, B. K. Kariyazaki, A. Ito, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, N. Y. Murakami Iha, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4089–4099.

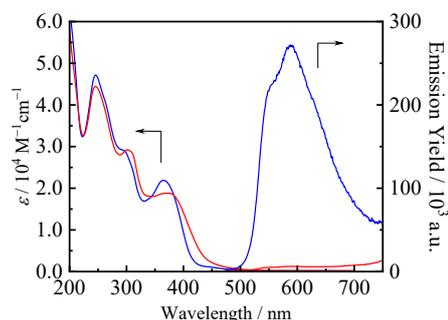


図. 室温アセトニトリル中における  $mer\text{-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOH})]^+$  (赤) および  $mer\text{-}[\text{Ir}(\text{Fppy})_2(\text{pypzOMe})]^+$  (青) の吸収・  
発光スペクトル (励起波長: 380 nm)。