

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550045

研究課題名(和文) スルファンニトリル配位子を鍵とする新奇発光性遷移金属錯体の創製と新機能開拓

研究課題名(英文) Preparation and Characterization of Novel Luminescent Transition-Metal Complexes Bearing Sulfanenitrile Ligand

研究代表者

藤井 孝宜 (FUJII TAKAYOSHI)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：00283060

研究成果の概要 (和文)：本研究では、有機化合物として非常に珍しい硫黄-窒素三重結合を有するスルファンニトリル配位子 **1** を活用して以下の特性を見出した。1) 配位子 **1** と発色団からなる混合配位子型白金(II)錯体の合成にはじめて成功し、得られた錯体の発光挙動を調べたところ、通常の白金(II)錯体では見られない発光挙動を示すことが分かった。2) 配位子 **1** からなるパラジウム(II)錯体の合成にはじめて成功した。この錯体は、パラジウム(II)錯体として珍しく、室温、固体状態で発光を示すことが分かった。

研究成果の概要 (英文)：(1) Syntheses and Photophysical Properties of noble Mixed Ligand Pt(II) Complexes: The heteroleptic complexes, [Pt(N[^]N)(**1**)]X₂ [N[^]N = 1,10-phenanthroline (phen) (**2**), 4,7-diphenyl-phenanthroline (bathophen) (**3**); X = PF₆ (**a**) and ClO₄ (**b**)] and [Pt(C[^]N)(ndsdsd)]X [C[^]N = 2-phenylpyridine (ppy) (**4**) and benzo[*h*]quinoline (bzq) (**5**); X = PF₆ (**a**) and ClO₄ (**b**)] were prepared, and the molecular structures of **2-5** were characterized. Complexes **2** and **3a** are very weakly luminescent in solution, whereas they show highly emissive in the solid state ($\Phi_{em} = 0.11-0.27$).

(2) Syntheses and Photophysical Properties of Pd Complexes Containing a Disulfanenitrile Ligand: The homoleptic complex, [Pd(**1**)₂]Cl₂ (**6**) and the heteroleptic complexes, [Pd(diimine)(**1**)]Cl₂ (diimine: 2,2'-bipyridine (**7**), 1,10-phenanthroline (**8**), and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (**9**)) were prepared, and the molecular structures of **6-9** were characterized. The complexes **7-8** are not emissive at ambient temperature in the solid state, but the homoleptic complex **6** shows an unstructured emission band ($\lambda_{max} = 690$ nm).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機化学・有機元素化学・錯体化学・光発光・硫黄-窒素化学

1. 研究開始当初の背景

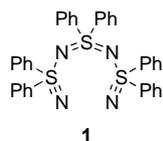
近年、金属配位子はポリエチレンなどの高分子合成や EL 材料、半導体、非線形光学素

子、超電導体などの新素材の作製、さらには有価金属の抽出や生体中の分子認識など幅広い分野で活用されていることから、新規な

電子構造や配位形態を有する配位子の登場は、そのまま新機能の発現につながることを十分に意味している。最近、研究代表者らは独自の方法により、硫黄—窒素三重 (S=N) 結合を有する λ^6 -スルファンニトリル類の合成に成功している。この S=N 結合は極めて希な結合であり、本研究ではこの新奇な結合を鍵とした2座金属配位子を活用し、その特殊機能の開拓を行うことを目的としている。

2. 研究の目的

本研究では、両端に S=N 結合を有する配位子 **1** を用いて、新規発光性金属錯体の合成とその発光特性の向上を目的としている。具体的には、(1) 発色団として用いられるピピリジンやフェニルピリジン誘導体とスルファンニトリル配位子 **1** からなる混合配位子型 Pt(II) 錯体を合成し、その発光特性を調べる。(2) 特異な発光挙動を示す [Pd(**1**)₂]Cl₂ 錯体においては、発光におけるスルファンニトリル配位子の効果を詳細に解析し、スルファンニトリル配位子の有効性を明らかにするとともに発光性 Pd 錯体設計への指針を目指し、従来にない発光特性をもつ発光性金属錯体を構築する。



3. 研究の方法

各研究課題で用いる配位子 **1** の合成は、市販されているジフェニルスルフィミドと Selectfluor™ より簡便に得られるフルオロジフェニル- λ^6 -スルファンニトリルをビルディングブロック剤とし用い、本研究課題の準備で確立した方法で行った。

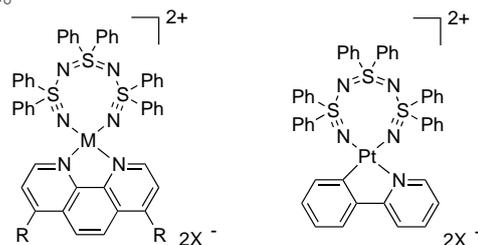
(1) 新規混合配位子型 Pt(II) 錯体の合成と発光特性

ヘテロレプティック錯体 ([Pt(N^N)(**1**)]X₂ [N^N = phen (**2**), bathophen (**3**); X = PF₆ (**a**), ClO₄ (**b**)] の合成は、[Pt(N^N)Cl]₂ と配位子 **1** とを反応させ、対応する対アニオンとイオン交換することで試みた。また、[Pt(C^N)(**1**)]X [C^N = ppy (**4**), bzq (**5**); X = PF₆ (**a**), ClO₄ (**b**)] の合成は、[PtCl(ppy)(Hppy)]または[Pt(bzq)(μ -Cl)]₂ と配位子 **1** とを反応させ、対応する対アニオンとイオン交換することで試みた。錯体 **2-5** の分子構造は、各種スペクトル測定および単結晶 X 線構造解析を行うことで明らかにした。また、各錯体の溶液および固体状態の発光挙動は、室温、低温 (77 K) での蛍光測定および、発光量子収率を調べることで明らかにした。

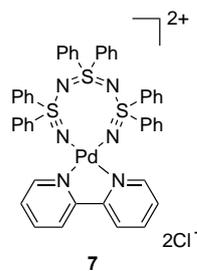
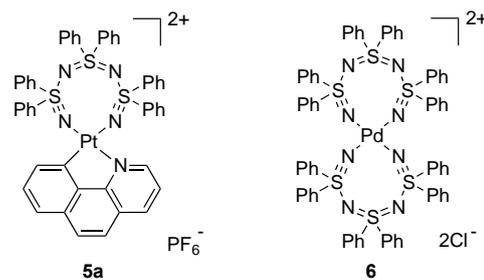
(2) [Pd(**1**)₂]Cl₂ および、[Pt(N^N)(**1**)]Cl₂ 錯体の

合成と発光特性

ホモレプティック錯体 ([Pd(**1**)₂]Cl₂ (**6**)) の合成は、[PdCl₂(MeCN)₂]と配位子 **1** とを反応させることで試みた。ヘテロレプティック錯体 ([Pt(N^N)(**1**)]Cl₂ [bpy (**7**), phen (**8**), bathophen (**9**)] の合成は、[Pt(N^N)Cl]₂ と配位子 **1** とを反応させることで試みた。錯体 **6-9** の分子構造は、各種スペクトル測定および単結晶 X 線構造解析を行うことで明らかにした。また、各錯体の溶液および固体状態の発光挙動は、室温、低温 (77 K) での蛍光測定および、発光量子収率を調べることで明らかにした。



- 2:** M = Pt, R = H, X = PF₆ (**a**), ClO₄ (**b**)
3: M = Pt, R = Ph, X = PF₆ (**a**)
7: M = Pd, R = H, X = Cl
8: M = Pd, R = Ph, X = Cl



4. 研究成果

(1) 新規混合配位子型 Pt(II) 錯体の合成、構造および発光特性

各ヘテロレプティック錯体 **2-5** は、上述の方法で合成し、IR, ¹H および、¹³C NMR スペクトル測定により同定をおこなった。また、錯体 **2a**, **4b** においては、単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかにした。

錯体 **2-5** の IR スペクトルは、1301-1309 cm⁻¹ 付近に末端の SN 伸縮振動に帰因する吸収が観測された。また、¹H NMR スペクトル測定においては、錯体 **4** と **5a** に白金とのサテライトピークが低磁場側に観測され、それらのカップリング定数 (**4a**, δ 9.08, $J_{Pt-H} = 39.8$ Hz;

4b, $\delta 9.08$, $J_{\text{Pt-H}} = 38.8$ Hz; and **5a**, $\delta 9.27$, $J_{\text{Pt-H}} = 37.6$ Hz) が対応するアセトニトリル錯体 ($[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{NCMe})_2]\text{ClO}_4$, $J_{\text{Pt-H}} = 46.1$ Hz, $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{NCMe})_2]\text{ClO}_4$, $J_{\text{Pt-H}} = 47.3$ Hz) のものよりも小さくなっていたことから、配位子 **1** の末端窒素原子は、アセトニトリルよりも強く白金に配位子していることが示唆された。

単結晶 X 線構造解析の結果、錯体 **2a** と **4b** は、それぞれ配位子 **1** とジイミン配位子の **2** つの窒素原子および、シクロメタル化された配位子の炭素と窒素原子に配位された構造を有しており、それらの中心白金原子は、ほぼ平面構造を示していた。また、配位子 **1** に由来する $\text{Pt}(\text{NSN})_2\text{S}$ の 8 員環は、ねじれ舟形配座を示していた。錯化された配位子 **1** の末端および、内部の S-N 結合長 (1.474–1.666 Å) は、対応するフリー配位子 (1.457–1.656 Å) とほぼ同じ長さであったことから、 $\text{N}=\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}$ 骨格の S-N 結合次数は、配位後も保持されていることが明らかとなった。錯体 **2a** と **4b** の分子間 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 距離は、それぞれ 6.49, 8.48 Å であり、白金間で相互作用が無いことを示したが、**2a** においては、フェナントレン配位間でヘッドトゥテール型の $\pi\cdots\pi$ 相互作用が観測された。

錯体 **2-5** の紫外-可視吸収スペクトルは、350 nm より短波長側に配位子に帰因する吸収 (LC) が観測された。また、380–450 nm 長波長側で金属-配位子間 (ML) および配位子-配位子間 (LL) の電荷移動遷移 (CT) が観測された。

錯体 **2-5** は、低温 (77 K) および、室温条件下で発光を示した。これらの錯体は、77 K に冷却することで、発光の青色シフトが観測された。錯体 **4a** はアセトニトリル中、室温でフェニルピリジン (ppy) 配位子の振動特性に帰因した発光バンドが観測された (501 nm, 530 nm)。また、錯体 **5a** のアセトニトリル中、室温の発光は、524 nm 付近に幅広いバンドが観察され、77 K の条件では、振動構造に帰因する発光 (490, 527, 579 nm) が観察された。これらの発光バンドは、 $[\text{Pt}(\text{C}^*\text{N})\text{L}]^{2+}$ で同様に観測されることから、LC/MLCT 遷移の発光であることが示唆された。

錯体 **2a** と **3a** のアセトニトリル中、室温条件下での発光は、それぞれ 589, 552 nm に観測された。また、ガラス状態 (77 K) での発光は、青色シフトした振動構造を有する発光バンドとなった (**2a**: 474, 508, 545 (sh) nm; **3a**: 513, 549, 592 (sh) nm)。次に、固体状態における錯体 **2a** と **3a** の室温および、77 K での発光スペクトルを測定したところ、室温、溶液状態と比較して青色シフトが観測された。これらの結果から、錯体 **2a** と **3a** の発光挙動は、金属-金属-配位子電荷遷移 (MMLCT) や LL π エキサイマーが起こっていないことが明らかとなった。興味深いことに、配位子 **2a**, **2b**,

3a の室温、固体状態の発光量子収率 (Φ_{em}) は、それぞれ、0.14, 0.11, 0.27 と溶液状態の量子収率 ($\Phi_{\text{em}} < 0.001$) より非常に大きくなることが分かった。さらに、これらの値と錯体 **4a** ($\Phi_{\text{em}} = 0.012$), **5a** ($\Phi_{\text{em}} = 0.007$) の固体状態における量子収率と比較すると、大きく異なることが分かった。これらの違いは、錯体 **2a** のパッキング構造において、配位子 **1** のフェニル基水素と窒素原子および、対アニオンのフッ素原子間で分子間水素結合が観測され、さらに隣接するフェナントレンと配位子 **1** との $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 相互作用が明らかとなったことから、分子間での水素結合が、発光強度に重要な役割を果たしていることが分かった。すなわち、固体状態の大きな量子収率は、分子間水素結合により、無輻射失活が抑制されたことに帰因していることが示唆された。このような発光特性は、一般的な発光挙動とは異なり、また、固体状態での $\text{Pt}(\text{II})$ ジイミン系キレート錯体の発光特性に関する調査は比較的少ないことから、非常に興味深い現象である。

(2) $[\text{Pd}(\text{I})_2]\text{Cl}_2$ および、 $[\text{Pt}(\text{N}^*\text{N})(\text{I})]\text{Cl}_2$ 錯体の合成、構造および発光特性

ホモレプティック錯体 **6** および、ヘテロレプティック錯体 **7-9** は、上述の方法で合成し、IR, ^1H および、 ^{13}C NMR スペクトル測定により同定をおこなった。また、錯体 **6-9** においては、単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかにした。

X 線構造解析の結果、錯体 **6-9** のパラジウム原子は、2 組みの配位子 **1** または、ジイミン配位子と配位子 **1** からの 4 つの窒素原子に囲まれており、その金属中心は、本質的に平面かやや歪んだ平面構造 ($\text{N}-\text{Pd}-\text{N}$ の二面角: **7**, 9.92°; **8**, 2.94°; **9**, 4.92°) を有していた。錯体 **6** の平均 $\text{Pd}-\text{N}_{\text{配位子 1}}$ 結合長は、2.036 Å であり、錯体 **7-9** の対応する結合長は、それぞれ 2.007, 2.004, 2.014 Å であった。錯体 **7-9** の平均 $\text{Pd}-\text{N}_{\text{ジイミン}}$ 結合長は、それぞれ 2.016, 2.029, 2.031 Å と $[\text{Pd}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (平均 2.305 Å) や $[\text{Pd}(\text{phen})_2]^{2+}$ (平均 2.041 Å) よりも短い値であった。また、錯体 **7-9** のピリジン平面の二面角は、9.58, 2.35, 1.38°であった。錯体 **6-9** の $\text{Pd}(\text{NSN})_2\text{S}$ の 8 員環は、ねじれ舟形配座をしており、配位した化合物 **1** の S-N 結合は、自由配位子 **1** とほぼ同じ長さであったことから、 $\text{N}=\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{S}=\text{N}$ 骨格の S-N 結合次数は、配位後も保持されていることが明らかとなった。

錯体 **6-9** の吸収スペクトルは、207 nm 付近にスピン許容の LC 遷移に帰因する吸収と 250–380 nm の長波長側にスピン許容の MLCT や LC 遷移に帰因する吸収が観測された。また、錯体の濃度を高くすると 380–450 nm 付近に MLCT や LLCT 遷移に帰因する吸

収が観測された。

錯体 **6-9** は、室温溶液状態で発光を示さなかった。また、錯体 **7** は低温下 (77 K) のガラス状態においても発光が観測されなかったが、錯体 **6, 8, 9** は、赤色発光 (690–715 nm) を示した。室温固体状態においては、錯体 **7-9** は、発光を示さなかったが、ホモレプティック錯体 **6** においては、発光が観測された ($\lambda_{\max} = 690 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{em}} = 0.01$)。このような発光は、パラジウム(II)錯体では珍しく、非常に興味ある知見が得られた。錯体 **1** の発光極大は、低温 (77 K) にすることで、約 10 nm 程赤色シフトを示したが、励起スペクトルは、室温固体やガラス状態での条件下と殆ど同じであった。また、錯体 **1** のガラス状態での発光強度は、濃度を低くすると減少し、 10^{-5} M での測定では、発光は確認出来なかった。このような現象から、錯体 **1** の固体状態での発光は、MMLC や π - π 相互作用によって形成された会合状態が重要な役割を果たしていることが考えられた。しかし、錯体 **1** の結晶構造において、最も短い Pd \cdots Pd や C \cdots C の距離は、それぞれ、10.458 と 3.704 Å であることから、上述の MMLC や π - π 相互作用は、起こらないことが示唆されたことから、低温条件下における赤色シフトは、結晶格子内での圧縮効果が関与していることが考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Hiroya Honda, Takayoshi Fujii, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Platinum(II) Complexes Containing a Disulfanenitrile Ligand, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, **86**, 2013, 608–614.
- ② Takayoshi Fujii, Michiyasu Sakagami, Yasuhito Suzuki, Syntheses, Crystal Structures, and Photoluminescent Properties of Pd^{II} Complexes Containing a Disulfanenitrile Ligand, *Chemistry Letters*, 査読有, **40**, 2011, 813–815.
- ③ Takayoshi Fujii, Mihoko Kanno, and Mitsuo Hirata, Syntheses and crystal structures of [Cu₃{ μ -(NSPh₂)₂N}₂Cl₂] and [Cu₃{ μ -(NSPh₂)₂N}₂{(NSPh₂)₂N}₂]Cl₂, 査読有, *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, ID326568.
- ④ Takayoshi Fujii, Sayaka Iwata, Mitsuo Hirata, Kazuhiro Mizutani, Shintarou Sayama, Toshiaki Yoshimura, Tsukasa Nakahodo, and Takeshi Akasaka, Syntheses and crystal structures of [ClPh₂Sn{E(Ph₂SN)₂}] (E =

CH, N), 査読有, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **185**, 2010, 1046–1053.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 藤井孝宜, スルファンニトリル配位子を有する発光性イリジウム(III)錯体の合成, 第 45 回日本大学生産工学部学術講演会, 2012 年 12 月 1 日 (日本大学)
- ② 藤井孝宜, ジスルファンニトリルと 14 族塩化物との反応による高配位環状化合物の合成と構造, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 28 日 (慶應大学)
- ③ 藤井孝宜, ジスルファンニトリルと 14 族ハロゲン化物との反応による 8 員多元素環状化合物の合成と構造, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 22 日 (つくば国際会議場)
- ④ 藤井孝宜, 硫黄-窒素三重結合を鍵とする新規配位子の錯形成と機能発現, 第七回有機元素化学セミナー, 2010 年 11 月 1 日 (京都大学)
- ⑤ 藤井孝宜, ビス{ニトリロ[ジ(4-*tert*-ブチルフェニル)]- λ^6 -スルファニル}アミドおよびジイミン配位子を用いた新規ヘテロレプティック Pt(II)錯体の合成と発光特性, 第 21 回基礎有機化学討論会, 2010 年 9 月 11 日 (名古屋大学)

[その他]

ホームページ等

http://www.ic.cit.nihon-u.ac.jp/staff/professor/index_fujii.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井孝宜 (FUJII TAKAYOSHI)
日本大学・生産工学部・教授
研究者番号: 00283060