

## ビイミダゾールにより架橋されたPt<sub>2</sub>核錯体の結晶構造と発光挙動

東理大理

○永留大貴, 岡田里菜, 高田紗織, 磯谷和巨, 亀渕 萌, 田所 誠

### Crystal Structure and Luminescent Behavior of Dinuclear Pt Complex Bridged by Biimidazole Ligand

○Hiroki Nagatome, Rina Okada, Saori Takata, Kazuo Isogai,  
Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro  
Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** Cyclometalated dinuclear platinum complexes bridged by two H<sub>2</sub>bim (= 2,2'-biimidazole) ligands, [Pt(C<sup>^</sup>N)(H<sub>2</sub>bim)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sup>^</sup>N = phenylpyridine derivatives), have been synthesized. These complexes exhibit phosphorescence originated from MMLCT (Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer) and their emission wavelength strongly depends on Pt···Pt interaction. In this presentation, controlling Pt···Pt interaction, *i.e.*, Pt-Pt distances induced by a substituent effect will be described. Actually, we synthesized three complexes with different C<sup>^</sup>N ligands, and investigated their crystal structures. In UV-*vis* absorption spectra of these complexes, three bands attributed to MMLCT, LLCT and LC transitions were observed. Especially, the maximum absorption wavelengths of MMLCT bands varied in accordance with Pt-Pt distance, which is caused of charges in Pt···Pt interaction and substituent effect of C<sup>^</sup>N ligand. In the emission spectra, the maximum emission wavelengths also varied along the order of maximum absorption wavelengths. Additionally, an attempt to synthesize a hydrogen-bonded polymer, [Pt<sup>II</sup>(C<sup>^</sup>N)(Hbim)]<sub>2</sub>, will be discussed.

**【序】** 水素結合性官能基をもつ発光性錯体は一般に水素結合を介した格子振動、H<sup>+</sup>の移動に伴う励起電子やエネルギーの移動により消光することが知られている。<sup>[1]</sup> 先に我々は強い水素結合をもつ発光性金属錯体として Ir<sup>III</sup> 錯体同士を水素結合させたダイマー錯体 [Ir<sup>III</sup>(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(Hbim)]<sub>2</sub> (C<sup>^</sup>N = phenylpyridine 誘導体) について研究した。その結果、C<sup>^</sup>N 配位子の種類(Fig. 1)によらず発光量子収率がモ

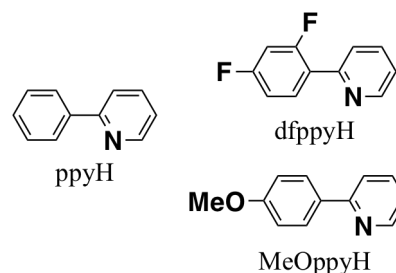


Fig. 1. Molecular structure of C<sup>^</sup>N ligand

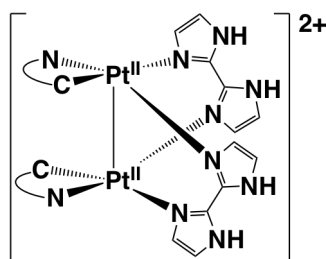


Fig. 2. Molecular structure of [Pt(C<sup>^</sup>N)(H<sub>2</sub>bim)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>

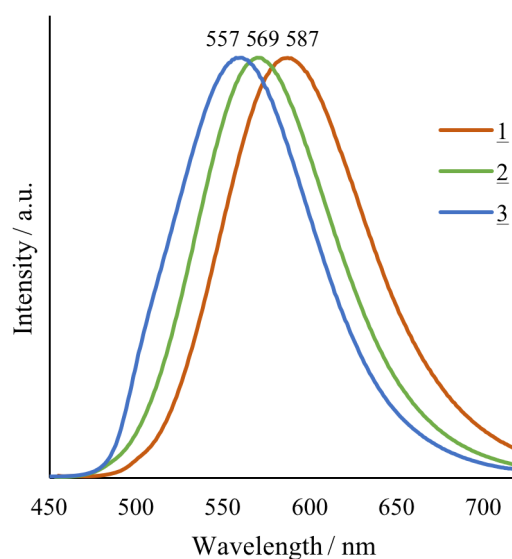
ノマー錯体 [Ir<sup>III</sup>(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>bim)](ClO<sub>4</sub>)の2倍程度増加することが明らかとなった。本研究ではこのような強い分子間水素結合が可能な H<sub>2</sub>bim (= 2,2'-biimidazole)による発光性 Pt<sub>2</sub>核錯体 [Pt<sup>II</sup>(C<sup>^</sup>N)(H<sub>2</sub>bim)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を合成した。(Fig. 2) Pt<sup>2+</sup>は Ir<sup>3+</sup>と同様にスピン-軌道相互作用により、りん光発光性錯体を形成する遷移金属イオンであり、水素結合部位をもつ発光性錯体の新たな物性を開拓しようとするものである。また、Pt<sup>2+</sup>の複核錯体は 5d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道同士の重なり合いによる金属-金属相互作用によって分裂した軌道から配位子軌道への遷移である

MMLCT (Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer) による発光が観測される。 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{H}_2\text{bim})]_2(\text{NO}_3)_2$ における発光もこのMMLCT遷移に起因するものであり、いくつかの置換基を持つ $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 配位子を配位させることでPt-Pt間の相互作用の大きさを変化させることに成功したので報告する。

**【方法】** 発光性 Pt 2 核錯体  $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{H}_2\text{bim})]_2(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  = ppy (2-phenylpyridine); (1), dfppy (2-(2,4-difluorophenylpyridine)); (2), MeOppy (2-(4-methoxyphenylpyridine)); (3)) の合成は Cl 架橋体  $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]_2$  に  $\text{AgNO}_3$  を加えて Cl を引き抜き、 $\text{H}_2\text{bim}$  を作用させることで行った。いずれも単結晶化することに成功し、X 線構造解析によって分子構造を明らかにした。

**【結果・考察】** 単結晶 X 線構造解析の結果からいずれも  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$  が  $\text{H}_2\text{bim}$  によって架橋され、 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$  結合が形成された構造であり (Fig. 2)、 $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{II}}$  間距離が phenylpyridyl 配位子の置換基によって変化することがわかった。2 に関しては単結晶が得られたものの構造解析の結果、Pt の軸位に Cl が配位した構造であることがわかった。UV-vis スペクトルの結果は、それぞれの錯体において  $\text{Pt}^{2+}$  から  $\text{H}_2\text{bim}$  への MMLCT 遷移と phenylpyridyl 配位子から  $\text{H}_2\text{bim}$  への LLCT (配位子間) 遷移、LC (配位子内) 遷移の 3 つの吸収帯がみられた。特に MMLCT 遷移の吸収は  $\underline{1} > \underline{2} > \underline{3}$  の順に長波長側に見られた。これは phenylpyridyl 配位子の置換基効果と Pt-Pt 相互作用に由来するものである。 $\underline{1} \sim \underline{3}$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中における発光スペクトルを Fig. 3 に示した。また、この発光における発光極大波長 ( $\lambda_{\text{em}}$ )、発光寿命 ( $\tau$ )、量子収率 ( $\Phi_{\text{p}}$ ) を Table 1 にまとめた。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中での  $\underline{1} \sim \underline{3}$  の  $\lambda_{\text{em}}$  は UV-vis スペクトルの MMLCT 遷移の波長シフトと同じく  $\underline{1} > \underline{2} > \underline{3}$  の順に長波長側に見られ、MMLCT エネルギーギャップが大きいほど長寿命を示す傾向にあった。 $\Phi_{\text{p}}$  は  $\underline{2} > \underline{1} > \underline{3}$  の順に高収率であった。これは配位子の電子求引性が大きいほど phenylpyridyl 配位子の  $\pi^*$  軌道が安定化され MMLCT 遷移の効率が上昇するためであると考えられる。

当日は脱プロトン化体  $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{Hbim})]_2$  の発光挙動をモノマー錯体と比較して、 $\text{Hbim}^-$  の水素結合が与える効果について議論する予定である。



**Fig. 3.** Emission spectra of  $\underline{1}$ ,  $\underline{2}$ ,  $\underline{3}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $\lambda_{\text{ex}} = 435 \text{ nm}(\underline{1})$ ,  $423 \text{ nm}(\underline{2})$ ,  $420 \text{ nm}(\underline{3})$

**Table 1.** Emission data of  $\underline{1}$ ,  $\underline{2}$ ,  $\underline{3}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Complex	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	$\Phi_{\text{p}}$
$\underline{1}$	587	0.84	0.137
$\underline{2}$	569	1.10	0.192
$\underline{3}$	557	1.46	0.125

### 【参考文献】

[1] J. C. Freys, G. Bernardinelli, O. S. Wenger. *Chem. Commun.* **36**, 4267 (2008).