

アリールホウ素置換基を有する
ジピリナト金属錯体の開発と光物性に関する研究

Syntheses and Photophysical Properties of
Dipyrrinato Metal Complexes Having Arylborane Substituents

2020年12月

長崎大学大学院工学研究科

高木皇遥

目次

序論

1. ジピリン化合物とジピリナト金属錯体	1
2. アリールホウ素化合物を置換基として導入した金属錯体	8
3. 本論文の目的・概要	13
4. 実験法	16
5. 参考文献	17

一章 アリールボラン基/アリールアミノ基部位によるジピリナトイリジウム(III)

錯体の電子的構造と励起状態特性の制御

1-1. 緒言	23
1-2. IrBph, IrNph, Irph の合成	28
1-3. IrBph, IrNph, Irph の単結晶 X 線構造解析	31
1-4. IrBph, IrNph, Irph の吸収特性	33
1-5. IrBph, IrNph, Irph の発光特性	42
1-6. IrBph に対するフッ化物イオン添加効果	45
1-7. 結論	49
1-8. 参考文献	50

第二章 アリールホウ素置換基を有するジピリナト白金(II)錯体の構造異性体:

合成、構造解析、分光学的特性

2-1. 緒言	51
2-2. ジピリナト白金(II)錯体の合成	55
2-3. PtBph, PtBph', PtNph, Ptph の単結晶 X 線構造解析	60
2-4. PtBph, PtBph', PtNph, Ptph の吸収特性	62
2-5. PtBph, PtBph', PtNph, Ptph の発光特性	74
2-6. PtBhf, PtNhf, Ptphhf の吸収特性	78

2-7. PtBhf, PtNhf, Ptphhf の発光特性	87
2-8. 結論	89
2-9. 参考文献	90
第三章 分光学的、光物理学的特性におけるアリールホウ素置換基を有するジピリナト 亜鉛(II)錯体の架橋アリレン基による効果	
3-1. 緒言	91
3-2. ジピリナト亜鉛(II)錯体の合成	95
3-3. ジピリナト亜鉛(II)錯体の単結晶 X 線構造解析	99
3-4. ZnBph, ZnBdu の吸収特性	101
3-5. ZnBph, ZnBdu の蛍光特性	108
3-6. ZnBph, ZnBdu に対するフッ化物イオン添加効果	110
3-7. 結論	114
3-8. 参考文献	114
第四章 結論・総評・展望	115
謝辞・公表論文	

序論

1. ジピリン化合物とジピリナト金属錯体

ジピリン化合物は Figure 1 に示すように有機ヘテロ化合物の一つであり、二つのピロール環を共役系 sp^2 炭素原子で結合した平面分子である。ジピリン化合物は二つの窒素原子を有し一つの窒素原子の非共有電子対を用いた配位結合と、もう一つの窒素原子上の脱プロトン化に伴う一価のアニオン性二座配位子(ジピリナト)として機能する。それ故、ジピリン化合物は溶液中で様々なカチオン種、金属イオン種に自発的に配位することでジピリナト錯体^[1]を形成する。

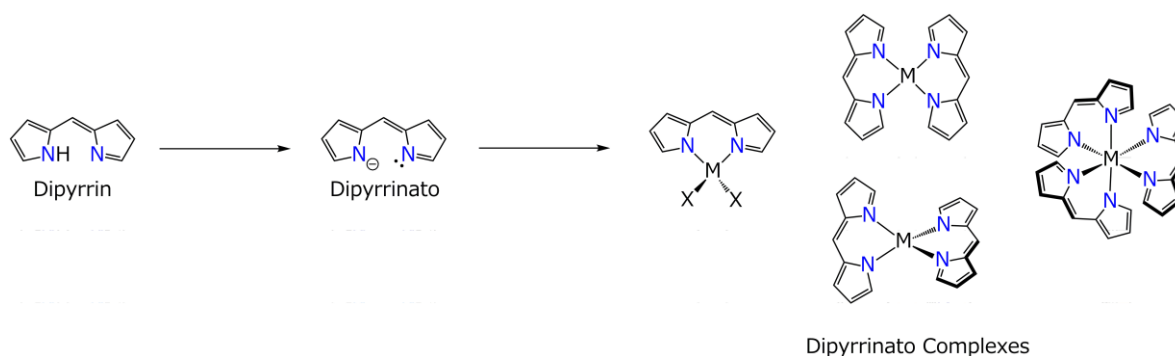


Figure 1. Structure of Dipyrin, Dipyrinato and Dipyrinato Complexes.

Figure 2 に示すように、ポルフィリンは二つのジピリン化合物が sp^2 炭素原子で結合した環構造を有する。そのため、四座配位子であるポルフィリンは環内部に金属イオンを取り込むことができるが、中心金属イオンのサイズによって錯形成できないという制限がある。一方で、二座配位子の場合は中心イオンのサイズによる制限が四座配位子より少ないという利点があり、多くの金属

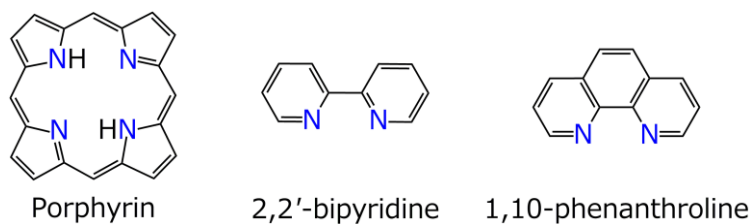
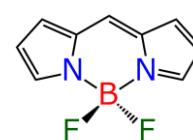


Figure 2. Molecular Structures.

錯体の配位子として利用することが可能である。一般的な二座配位子としては、2,2'-ビピリジン (bpy) や 1,10-フェナントロリン (phen) がよく用いられる。bpy や phen は、二つのヘテロ環が直接結合しているから金属に配位した際に自由度が低い構造を取る (Figure 2)。しかしながら、ジピリナト配位子は二つのピロール環を共役炭素原子で挟んでいることから結合角の自由度が比較的が高く、柔軟な構造を取りやすい配位子である。さらに、同じ二座配位ができる bpy や phen は 300 nm の紫外域に $\pi\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯を持つのに対し、ジピリナト配位子は 400 nm 以上の可視光領域に $\pi\pi^*$ 遷移に基づく特徴的な吸収帯を持つという違いがある。

Kreuzer は 1968 年、ジピリナト配位子がジフルオロボランに配位した 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) 類縁体の合成に成功した^[2]。Figure 3 に示す BODIPY は、ジピリナト錯体の代表的存在であり、最も研究報告例が多い^[3-13]。何故なら、BODIPY は $\pi\pi^*$ 励起状態による色純度の高い蛍光、周辺環境に依存しない光安定性、高い蛍光量子収率 ($\Phi_f \approx 1.0$) を



BODIPY

Figure 3. Molecular Structure of BODIPY.

示すからである。BODIPY 類縁体の発光色は、ジピリナト骨格上に様々な置換基を導入することで調整可能であり、レーザー色素材料^[14, 15]を始め、癌などの病原を示す蛍光イメージング材料^[16, 18]など、工学、医学の分野で利用されている。一方で、BODIPY 以外の無置換のジピリン化合物の光化学物性の報告例はほとんどないのが現状である。その理由として、無置換のジピリン化合物が空気中で不安定であるためと考えられている。近年では、金属錯体に BODIPY を置換基として導入した研究も盛んに行われている^[19-23]。

1924年にFischerは、Figure 4に示すジピリン化合物**1**の合成に成功し、コバルト(II)、ニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)を用いた初めてのビスジピリナト金属錯体を報告した^[24]。それ以降、この報告を起点に合成法の改良や発



Figure 4. Molecular structure.

展、それに伴う数多くのカチオン種を用いたジピリナト金属錯体の研究が行われてきた。

Figure 5に示すように2000年以降、典型元素や遷移元素、特に軽金属のカチオン種を用いたジピリナト錯体の研究が盛んに調査されてきた。残念な事に、ほとんどのジピリナト金属錯体は、強発光性BODIPY化合物と比較して、優れた光物性を示す報告例が少ない^[25-37]。しかしながら、近年ジピリン配位子のメソ位や1,9位に様々な置換基を導入することで、BODIPY化合物にはない興味深い光物性、反応性、触媒活性、構造機能性をもつジピリナト金属錯体が報告されている。

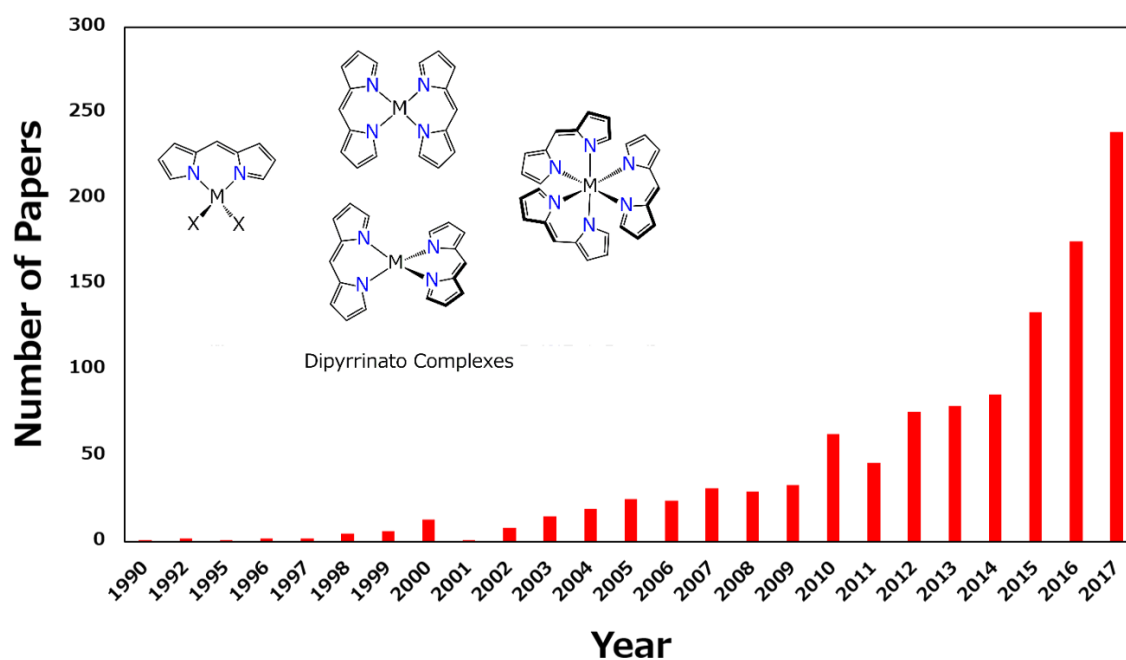


Figure 5. Number of Published Papers about Dipyrrinato Complexes.

鍋島らは、ジピリナト配位子の 1, 9 位に酸素原子を持つ芳香族環(フェノキシ基類縁体)を置換した N_2O_x ($x=2, 4$) 型ジピリナト配位子を用いた金属錯体の調査を行っている^[38-45]。 N_2O_x 型ジピリナト配位子は、酸素原子の数に伴い配位数を増やすことができ、多核金属錯体の合成を可能とする。 N_2O_x 型ジピリナト錯体の代表例として、Figure 6 に示す N_2O_2 型錯体 **2**, **3** がある^[46,47]。錯体 **2** は錯体 **3** のような BODIPY 類縁体に並ぶ新たな蛍光性錯体 ALDIPY として報告された。さらに、錯体 **2** は二つの酸素原子の孤立電子対を用いて塩化亜鉛に配位した **2·ZnCl₂** を形成することを明らかにした。Table 1 に示すように、**2·ZnCl₂** の量子収率は錯体 **2** より向上した。

2011 年、鍋島らは Figure 6 に示す $\Phi_f=0.81$ を持つジピリナトケイ素錯体 **4** を報告した^[48]。加えて、錯体 **4** は分子内縮合反応に伴い、溶液の色が赤色から青色へと変化した二量体 **5** を形成し、錯体 **4** と比較して $\Phi_f=0.44$ と消光した。一般的に、典型元素を用いた錯体/化合物は、加水分解等の影響を受けて分解してしまう場合が多いが、これらの化合物群は極めて安定に存在できる。

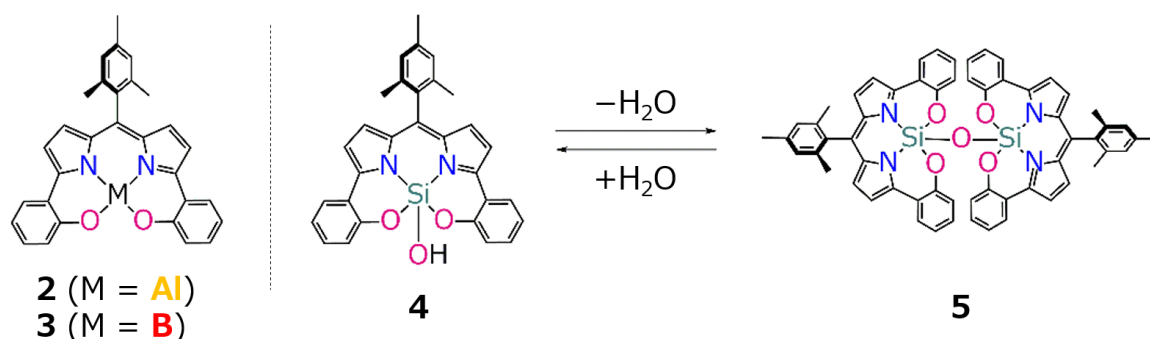


Figure 6. Group 13 and 14 Element Complexes of N_2O_2 Dipyrinato Complexes.

Table 1. Spectroscopic and Photophysical Properties of N_2O_2 Dipyrinato Complexes.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Φ_{em}
2	625	647	0.72
3	626	645	0.72
2·ZnCl₂	608	619	0.83
4	605	626	0.81
5	573, 601	671	0.37

ジピリン化合物は、有機色素化合物の一つとして発見されたことから、古くから吸収・発光特性など光物性に焦点が当てられていた。近年、ジピリナト金属錯体が自然界の酵素や人工錯体にとって代わる触媒能を示すことが研究されている。

2017年、Betley は嵩高い 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{-C}_6\text{H}_2$ 置換基を導入したジピリナト銅(II)酸素錯体 **6** の合成に成功した^[49]。Figure 7 に示すように、錯体 **6** はフェノール基質への水素原子引き抜き機構 (Hydrogen Atom Abstraction ; HAA) や酸塩基反応、トリフェニルホスフィンへの酸素原子移動等、前例のないユニークな可視光駆動型の反応性を示す事を明らかにした。これらの反応性の要因として、反応性の高い **side-on** 型のスーパーオキシド錯体が反応活性種として形成されていることが提唱されている。重要なことは、反応活性種の安定化と魅力ある反応の促進において、ジピリナト配位子が反応場として活躍していることである。銅錯体^[50]のほかにも、鉄^[51-60]、コバルト^[61-64]、ニッケル^[65]など前周期軽金属元素を用いたジピリナト錯体の触媒反応に成功している。

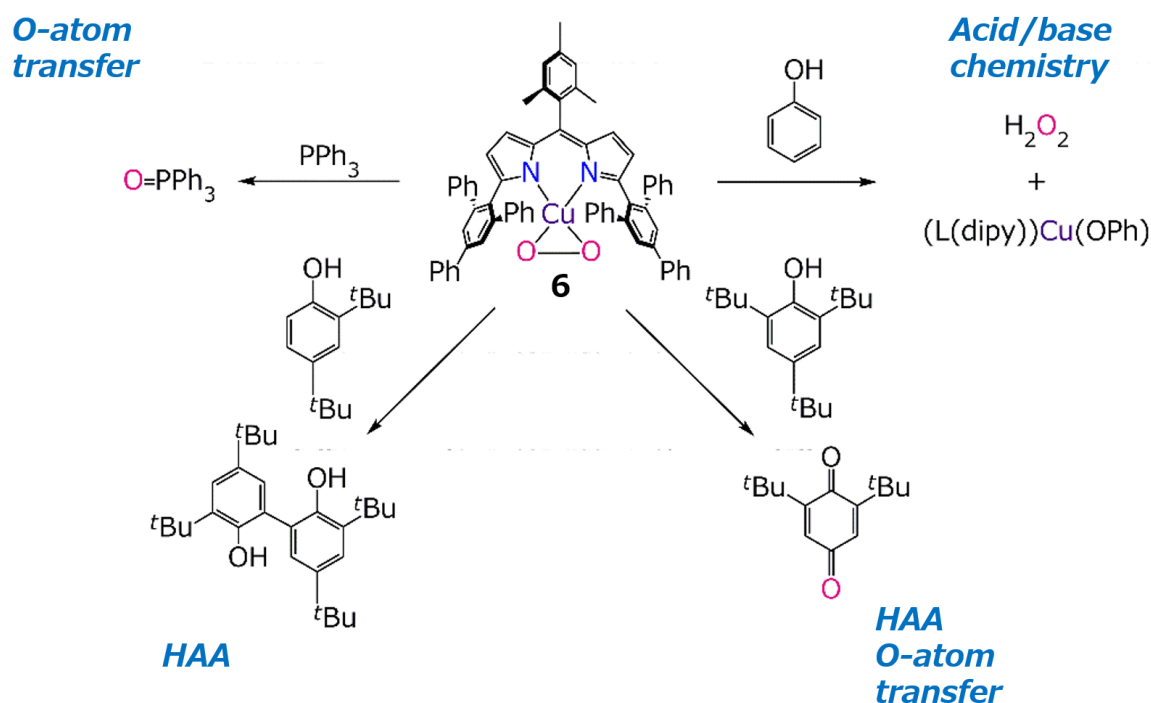


Figure 7. Reactivity of Complex 6.

軽金属元素を用いるジピリナト金属錯体の利用は、触媒以外にもある。例えば、二次元に広がった配位結合性ナノワイヤー/ナノシート^[66]や三次元に構築されたネットワーク構造^[67]などを持つ自己集合性配位高分子の構成要素として利用されている。自己集合性配位高分子は、遷移金属と配位子の無限の組み合わせから、様々な需要に合った空孔サイズと形状を精密に創り出すことが期待されている。

Cohen は、Figure 8 に示すようにピリジン置換基を導入したジピリナト配位子 **7** を用いた鉄(III)錯体 **8**、コバルト(III)錯体 **9** を合成し、銀(I)イオンを加えることで **MOF-Fe/Ag**、**MOF-Co/Ag** を構築することを報告した^[68]。

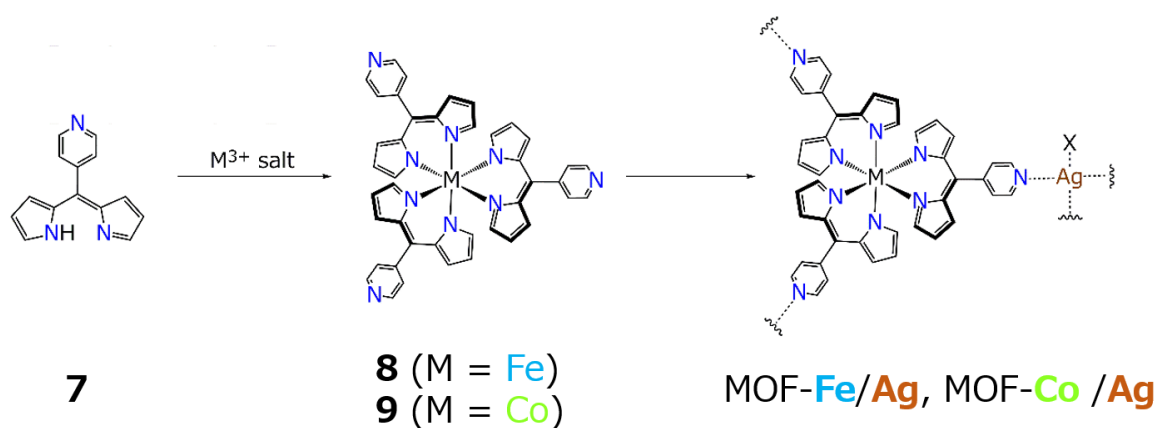


Figure 8. Synthesis of Heterometallic Frameworks **MOF-Fe/Ag** and **MOF-Co/Ag**.

興味深いことに、加える Ag(I)塩のカウンターアニオンを変化させることで、MOF トポロジーに影響を与える事を発見した。例えば、カウンターイオンにトリフラートアニオン(OTf)を用いた **MOF-Fe/Ag** とカウンターイオンにテトラフルオロホウ酸アニオン(BF₄⁻)を用いた **MOF-Co/Ag** は同じ八面体構造を持つ金属錯体を構成要素にしているのにも関わらず、異なるネットワーク構造を持つ MOF を構築した。Figure 9 に示すように、**MOF-Fe/Ag** は [一分子の金属錯体、二分子の銀塩、一分子のアニオン] を一つの構成要素とした MOF を構築しているが、**MOF-Co/Ag** は [一分子の金属錯体と三分子の銀塩] を構成要素とした MOF を構築した。

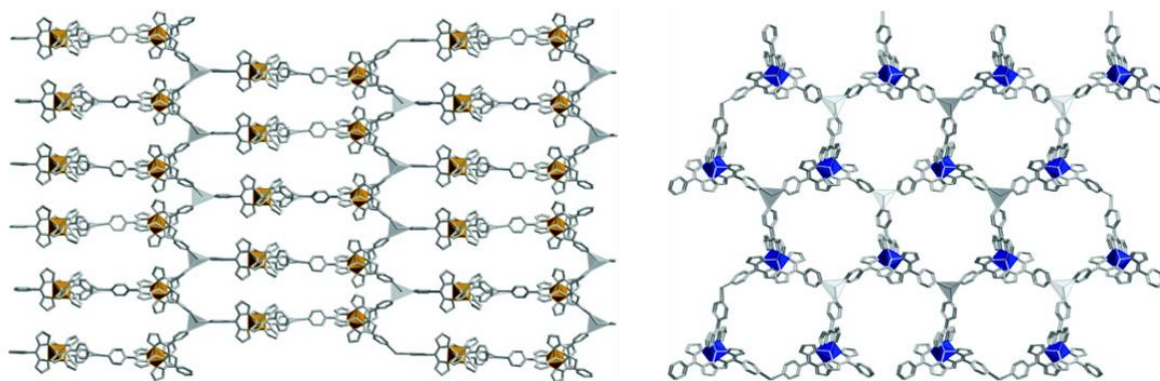


Figure 9. X-ray Structures of MOF-Fe/AgOTf (left) and MOF-Co/AgBF₄ (right).

まとめとして、ここに記したジピリナト金属錯体は極一部に過ぎず、ジピリナト配位子は、周期表のほとんどのカチオン種に配位することが可能である。典型元素、半金属元素を用いた場合、優れた蛍光量子収率、珍しい分子構造を示す報告が後を絶たない。その特性を利用した、蛍光プローブ材料やカチオンセンシング材料へと応用されている。一方、前周期遷移元素を用いた場合、一般的には容易ではない触媒反応を起こすことができる。また、配位高分子の基本構造を担うこともでき、適切な分子デザインを行うことで二次元、三次元スケールでの集合体を容易に構築できる。

一方で、後周期遷移金属元素を用いたジピリナト金属錯体の報告は行われているが、後周期遷移金属錯体の一般的な合成において加熱還流を伴うのに対し、ジピリナト化合物が高温に不安定であるため少ない。さらに典型元素もしくは前周期遷移金属元素を用いた報告と比較しても優れた光物性や触媒活性を示す錯体はほとんどない。

ジピリナト金属錯体は、有機化学、無機化学を始め、多岐に亘る化学と関わりを持つことができ、研究することができる化合物群である。2000年から以降から、势力的に始まったジピリナト化合物群の研究は、まだまだ発展途上である。

2. アリールホウ素化合物を置換基として導入した金属錯体

ホウ素原子は原子番号 5 番 (価電子数 3) の典型元素であり、周期表上において有機化合物を構成する重要な元素である炭素の左隣に位置する。Figure 10 に示すように、ホウ素原子はその価電子数から三置換体構造を取ることが可能である。炭素の右隣に位置する窒素が三置換体構造において非共有電子対の存在から三角錐型構造を取るのに対し、ホウ素原子は空の p 軌道を有するため平面的な構造を取ることができる。この空の p 軌道を利用することで、有機ホウ素化合物は極めて特異的な電子状態を取ることが古くから知られている^[69]。

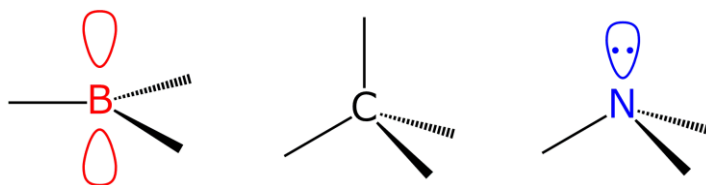


Figure 10. Element Structures of boron, carbon and nitrogen.

これまで、三置換体構造を取る有機ホウ素化合物の空の p 軌道に着目した研究が勢力的に行われている。ホウ素に関する研究の先駆けとなったのが 1979 年にノーベル化学賞を受賞した Brown の水素化ホウ素ナトリウムの開発である^[70]。さらに、2010 年にノーベル化学賞を受賞した鈴木章らの鈴木-宮浦クロスカップリング反応 (Figure 11) は、ボロン酸を脱保護基として作用させる際に、ホウ素原子上の空の p 軌道が重要な役割を果たしており、有機合成化学の分野において欠くことのできない反応となっている^[71]。

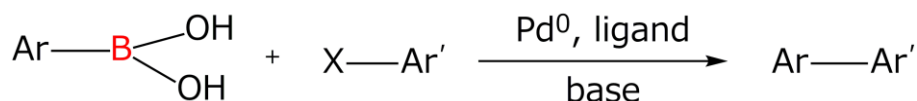


Figure 11. Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction.

この様に、有機ホウ素化合物は近年注目を集めている。しかしながら、有機ホウ素化合物はその特異な空の p 軌道の存在故に、空気中や水に対して非常に不安定であり、安定に存在するためには巧みな分子設計が必要となる。

トリアリールホウ素化合物は、ホウ素原子に芳香族環 (アリール基) を置換した化合物群の総称であり、ホウ素原子上の空の p 軌道を介してアリール基間の π 共役系を拡張できる。また、ホウ素原子上の空の p 軌道はルイス酸として働くことから、アニオンと結合を形成することが可能である。トリアリールホウ素化合物においては、空の p 軌道が嵩高い芳香族環によって立体的に保護されていることから、フッ化物イオンやシアニ化物イオンといった比較的分子サイズの小さなアニオンと選択的に結合し、吸収・発光挙動が大きく変化する。

2000 年に山口らによって報告されたアントラセン類を置換させた Tri(9-anthryl)borane (TAB)をはじめとするトリアリールホウ素化合物はスターバースト型の特徴的な構造を取り、ホウ素原子の周りを嵩高い芳香族環で囲むことにより、空間的に空の p 軌道を保護しているため、空気中においても安定に存在可能である^[72-73]。Figure 12 に TAB およびアントラセンの THF 中における吸収・蛍光スペクトル及びフッ化物イオン添加に伴うスペクトル変化を示す。

TAB の吸収スペクトルはアントラセン由来の振動構造を有する $\pi\pi^*$ 吸収帯と長波長側にブロードな吸収帯を示す。また、蛍光スペクトルにおいては、アントラセンとは全く異なる 532 nm にピークを持つブロードな蛍光を示す。この様に、トリアリールホウ素化合物はアリール基のみとは異なる特異的な光化学物性を示し、ホウ素原子の空の p 軌道を介してアリール基間の π 共役系を拡張することが可能である。喜多村らは、トリアリールホウ素化合物の励起状態がアリール基の π 軌道 (HOMO) からホウ素原子上の空の p 軌道 (LUMO) への分子内電荷移動 ($\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT) に由来する事を明らかにした^[74-76]。また、TAB のフッ化物イオン添加に伴う吸収スペクトルは、アントラセン由来の振動構造を有する $\pi\pi^*$ 吸収帯の吸光度の増加と長波長側の $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT 吸収帯の顕著な減少を示した。一方で、蛍光スペクトルでは 532 nm の蛍光の消光と 420 nm に振動構造を有する蛍光が観測された。この結果は、フッ化物イオンがホウ素原子上の空の p 軌道への自発的に配位する事と、それに伴う $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT の抑制を支持する。そのため、これ

までにアリールホウ素化合物に基づいた高選択的アニオンセンサーが多数、報告されている^[77-79]。

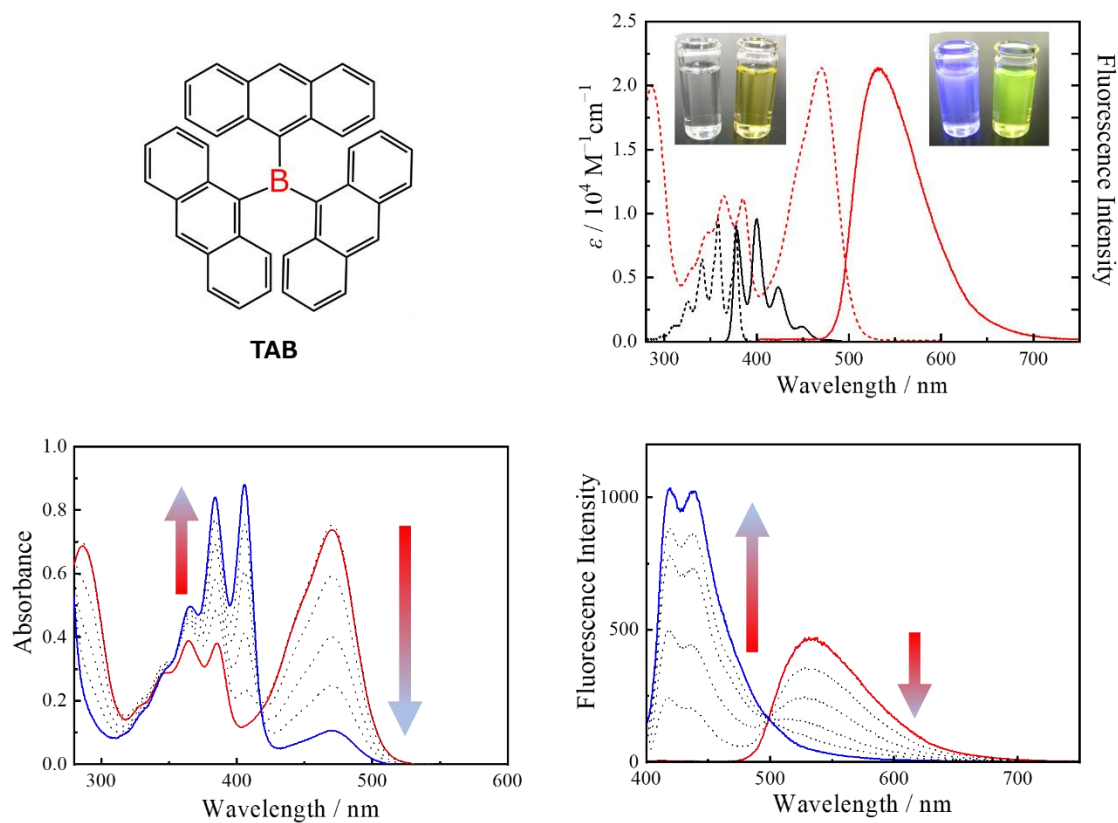


Figure 12. Molecular Structure of **TAB** (top left), Absorption (broken line) and Fluorescence (solid line) Spectra of **TAB** (red) and Anthracene (black) in THF, Absorption (bottom left) and Fluorescence (bottom right) Spectra of **TAB** upon addition of F^- .

近年、トリアリールホウ素化合物を置換基として遷移金属錯体に導入することで、アリールホウ素置換基の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT と遷移金属錯体の Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) が相乗的に相互作用した新たな光機能性を創出できると考えられ、アリールホウ素化合物を置換基とした遷移金属錯体の研究が盛んに行われている。

喜多村らは phen 配位子 や bpy 配位子にアリールホウ素置換基を導入したルテニウム(II)錯体を報告している。例えば、phen 配位子の 4 位にアリールホウ素置換基を導入したルテニウム(II)錯体 **10**^[80,81] の吸収・発光スペクトルを、アリールホウ素置換基を持たない $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ のものと比較して Figure 13 に示す。また、両錯体の光物性を Table 2 に示す。錯体 **10** は $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ と比較して 450 nm 付近の MLCT 吸収帯が大きく長波長シフトし、そのモル吸光係数は 2 倍に増大した。また、発光量子収率が増大し、発光極大波長もおおよそ 100 nm 長波長シフトした。また、錯体 **10** の最も大きな特徴の一つとして、発光寿命の長寿命化が挙げられる。 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ のアセトニトリル溶液での発光寿命は約 400 ns であるのに対し、錯体 **10** の発光寿命は 12 μs と、MLCT 遷移を示す錯体の中では極めて長い発光寿命を示した。

他にも、アリールホウ素置換基を bpy 配位子の 4 位及び、4,4'位に持つルテニウム(II)錯体は分子内に導入するアリールホウ素置換基の数に伴い、MLCT 吸収帯のモル吸光係数の増大と発光量子収率の向上を示すことが報告されている^[82]。近年では、補助配位子の電子供与能の違いに伴い、アリールホウ素ビピリジンルテニウム(II)錯体の発光特性を調整できる事も報告されている^[83]。以上のように、遷移金属錯体にアリールホウ素置換基を導入することで、アリールホウ素置換基の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT と金属錯体が持つ電荷遷移との相互作用により、吸収・発光特性、発光寿命、発光量子収率の向上など新たな発光性化合物の創出可能である。さらに、シンプルに導入するだけでなく配位子設計、金属錯体部位を変えることで劇的に物性を変化させることができる。そのため、金属錯体へのアリールホウ素化合物の導入は分光学的、光化学的特性をチューニングするための新たな選択肢として考えられている。

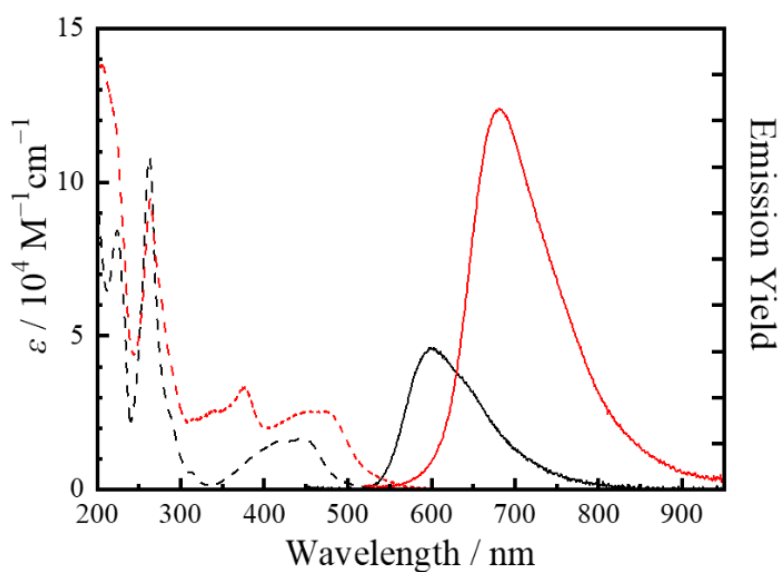
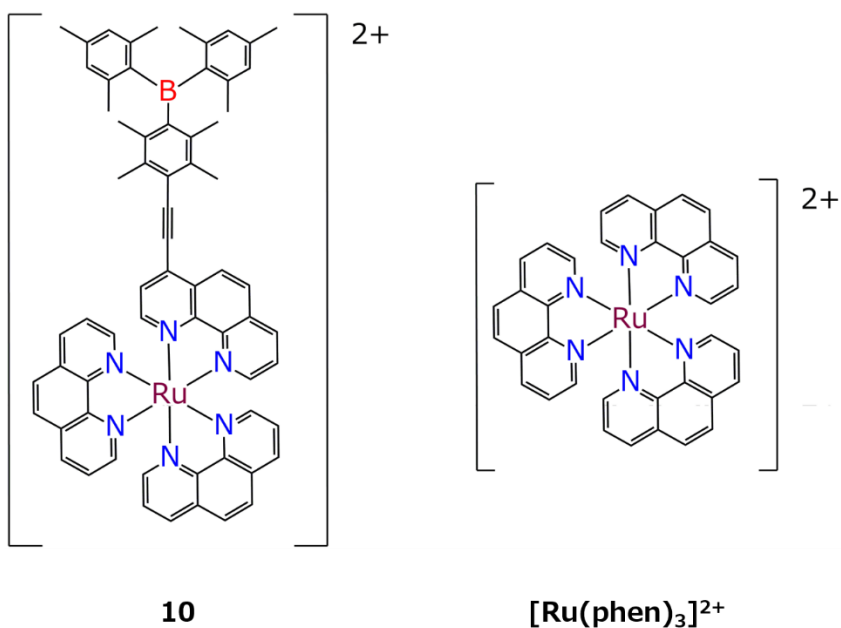


Figure 13. Molecular Structures of **10** and [Ru(phen)₃]²⁺, Absorption (broken line) and Fluorescence (solid line) Spectra of **10** (red) and [Ru(phen)₃]²⁺ (black) in CH₃CN.

Table 2. Spectroscopic and Photophysical Properties of **10** and [Ru(phen)₃]²⁺ in CH₃CN.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Φ_{em}	$\tau_{\text{em}} / \mu\text{s}$
10	265 (9.5), 376 (3.3), 473 (2.6)	681	0.11	12
[Ru(phen) ₃] ²⁺	263 (11), 445 (1.7)	599	0.045	0.42

3. 本論文の概要

本論文では、アリールホウ素置換基を有する新規ジピリナト配位子 5-{{4-dimesitylboryl}phenyl}dipyrrin (**Bph**)を配位子として用いた種々の金属錯体の開発、それらの光化学物性を調査したことをまとめる。**Bph** 配位子は、励起状態でジピリン部位の $\pi\pi^*$ 遷移とアリールホウ素置換基部位の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の二つの特性が協同していることが期待されることから、**Bph** 配位子を用いた金属錯体は、金属錯体特有の遷移を組み合わせた新たな光物性を示す錯体群の創出が可能である。

ジピリナト配位子を持つ金属錯体は、ジピリナト配位子の $\pi\pi^*$ 励起状態からの発光を示すことが報告されている。これは、ジピリナト配位子特有の可視光吸収能に起因するジピリナト配位子の高い HOMO 準位と、低い LUMO 準位のためである。これまで、金属錯体の MLCT、LMCT を持つ錯体にジピロメテン配位子を導入した金属錯体は、MLCT、LMCT 励起状態より $\pi\pi^*$ 励起状態が寄与する報告が多数ある。このため、ジピリナト金属錯体の $\pi\pi^*$ 励起状態に CT 性の励起状態を導入することは非常に難しい。一方で、アリールホウ素置換基を導入した金属錯体は金属錯体の MLCT、LMCT 励起状態にアリールホウ素置換基の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 励起状態を導入することができる。それにより、アリールホウ素置換基を導入した金属錯体は、光物性を変化させ向上させることができる。本研究は、他の励起状態に全く影響を受けない $\pi\pi^*$ 励起状態を示すジピリナト金属錯体に $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 励起状態を示すアリールホウ素置換基を導入することで、その $\pi\pi^*$ 励起状態にどのように影響を与えるのかを明らかにすることを目的とする。

本論文の構成として、第一章は **Bph** 配位子をイリジウムに配位させた燐光性ジピリナトイリジウム(III)錯体の物性評価 第二章は、二種の構造異性体からなるホモレプティックジピリナト白金(II)錯体の物性の比較検討 第三章は、アリールホウ素置換基とジピリナト配位子の架橋基が異なる二種の配位子を配位させたホモレプティックジピリナト亜鉛(II)錯体の報告。第四章は、本論文の結論をまとめる。本論文は、アリールホウ素置換基を導入したジピリナト錯体に焦点を当てているが、参照錯体の物性も全て明らか

にし、比較検討を行っている。

第一章は、**Bph** 配位子を用いた新規燐光性ジピリナトイリジウム(III)錯体の合成、結晶構造解析、光物性を報告する。具体的には、**Bph** 配位子と補助配位子として 2-phenylpyridinato (ppy) 配位子を配位させたイリジウム(III)錯体 **IrBph** について報告する。ジメシチルボリル基を持つ **IrBph** は中心金属から配位子への電荷移動 (MLCT)、配位子 (ppy) から配位子 (**Bph**) への電荷移動 (LLCT)、 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の間での相乗的な相互作用に帰属される三重項励起状態からの特徴的な発光を示した。さらに、**IrBph** の発光状態はフッ化物イオンの添加に付随してジピリナト錯体の $\pi\pi^*$ 励起状態に基づく典型的な三重項配位子内遷移 (^3LC) に切り替わることを明らかにした。**IrBph** の光物性の比較検討のために、参照錯体としてジフェニルアミノ基を持つ **IrNph**、無置換のフェニル基を持つ **Irph** を合成し、それらの光物性も調査した。

第二章は、補助配位子を持つヘテロレプティックなジピリナト金属錯体ではなく、アリアルホウ素置換基を有する新規ホモレプティックジピリナト白金錯体の合成、構造解析を行い補助配位子の影響を一切受けない状態での励起状態の調査、分光学的特性について述べる。配位構造が平面四角形と歪んだ四面体を示す二種類の構造異性体 (**PtBph**、**PtBph'**) が $^1\text{H NMR}$, HR-FAB-MS 、単結晶 X 線結晶構造解析により同定された。**PtBph**、**PtBph'**は参照錯体 **Ptph** よりも 300 nm 以上の波長範囲において顕著な吸収を示した。さらに、**PtBph'**はブロードな発光スペクトルが観測されたのに対し、**PtBph** と **Ptph** の発光スペクトルは振動構造を持つスペクトルが観測された。**PtBph'**の発光励起状態はアリアルホウ素部位の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT と、歪んだ四面体構造のビスジピリナト白金(II)部分における MLCT との相乗的な電荷遷移に帰属されることを明らかにした。また、参照錯体 **PtNph** は、ジフェニルアミノ基部位由来の特徴的な発光を示したことも併せて報告する。さらに補助配位子としてヘキサフルオロアセチルアセトナト(hfac)配位子を持つ **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の物性も報告する。

第三章は、アリールホウ素部位とジピリナト亜鉛錯体との架橋基をフェニレン基もしくはデュリレン基にした新規亜鉛錯体 **ZnBph**、**ZnBdu** の合成と光物性比較を報告する。吸収・蛍光スペクトル、蛍光量子収率、蛍光寿命と時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) の結果から、**ZnBph** は励起状態で $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}/\pi\pi^*$ 相互作用を示すが、**ZnBdu** の励起状態は $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}$ がデュリレン基によって遮断されているために $\pi\pi^*$ 励起状態のみを示すことを明らかにした。実際、**ZnBph** の励起状態は **ZnBdu** より溶媒和の影響を受けて、大きく安定化することが観測された。さらに、**ZnBph** はフッ化物イオン添加に伴い、振動子強度・蛍光強度が増大し、分光学的・光物理学的特性を変化することを明らかにした。

4. 実験法

本論文で述べる実験に用いた試薬は、東京化成、富士フィルム和光純薬から購入したものを、全て精製せずにそのまま用いた。特に断りの無い限り、ほとんどの反応とその後の処理は空気下で行った。

NMR は、JEOL JNM-AL-400 スペクトルメーターを用いて測定した。 ^1H 及び $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは、それぞれ TMS と溶媒のシグナルを基準とした。FAB-MS は、JEOL JMS-700N スペクトルメーターを用いて測定した。元素分析(C, H, N)は、PerkinElmer 2400II elemental analyzer を用いて測定した。紫外可視吸収スペクトルは、日本分光 V-560 型分光光度計を用いて測定した。発光スペクトルは、第一、二章に関しては励起光源として Nd: YAG レーザー (Continum[®] Minite[™])を、第三章に関しては日本分光 F-6500 型分光光度計を用いて測定した。発光減衰は、測定系として Nd: YAG レーザー (Continum[®] Minite[™])を励起光源とし、試料からの発光は分光器 C11119-01 (浜松ホトニクス) で分光し、Digital Delay / Pulse Generator DG535 (Standard Research Systems Inc.) によってレーザーと同期させた Streak Scope C10627 および Digital Camera C9300 (浜松ホトニクス) で解析することにより測定した。発光量子収率は、積分球 A10094 と multi-channel photodetector PMA-12 からなる C9920-02 (浜松ホトニクス) を用いて測定した。

全ての化合物・錯体の理論計算は Gaussian 16W software (Revision A. 03)^[84]を用いて行われた。B3LYP 密度汎関数理論(density functional theory : DFT)^[85]を用いて、構造最適化を行った。基底関数として Ir, Pt, Zn に LanL2DZ^[86]を、その他の原子に 6-31G(d,p)^[87]を適用した。時間依存 (time-dependent : TD)-DFT 計算は励起一重項状態 S_{1-50} と励起三重項状態 T_{1-3} への吸収遷移の遷移エネルギーと振動子強度 f を見積もるために行われた。全ての計算は、溶媒としてトルエンを連続誘電体モデル(polarizable continuum models : PCM)^[88]により導入し、構造及び分子軌道に対する溶媒効果を加味した。最適化構造と Kohn-Sham 分子軌道 (isovalue = 0.03 eÅ⁻³)は GaussView 5^[89]によって描写された。

5. 参考文献

- (1) Wood, T. E.; Thompson, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831–1861.
- (2) Treibs, A.; Kreuzer, F. H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
- (3) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- (4) Christianson, A. M.; Gabbai, F. P. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2471–2474.
- (5) Zhao, Y.; Zhang, Y.; Lv, X.; Liu, Y.; Chen, M.; Wang, P.; Liu, J.; Guo, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13168–13171.
- (6) Guliyev, R.; Coskun, A.; Akkaya, E. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9007–9013.
- (7) Qu, X.; Liu, Q.; Ji, X.; Chen, H.; Zhou, Z.; Shen, Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4600–4602.
- (8) Gómez-Durán, C. F. A.; Esnal, I.; Valois-Escamilla, I.; Urías-Benavides, A.; Bañuelos, J.; López Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Peña-Cabrera, E. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 1048–1061.
- (9) Durantini, A. M.; Greene, L. E.; Lincoln, R.; Martínez, S. R.; Cosa, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1215–1225.
- (10) Saino, S.; Saikawa, M.; Nakamura, T.; Yamamura, M.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1629–1634.
- (11) Liu, R.; Cai, X.; Li, Y.; Zhu, S.; Hu, J.; Zhu, H. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5091–5095.
- (12) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- (13) Burghart, A.; Thoresen, L. H.; Chen, J.; Burgess, K.; Bergstrom, F.; Johansson, L. B. A. *Chem. Commun.* **2000**, *22*, 2203–2204.
- (14) Zhang, D.; Martín, V.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Xiao, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13026–13033.
- (15) Ray, C.; Schad, C.; Moreno, F.; Maroto, B. L.; Bañuelos, J.; Arbeloa, T.; García-Moreno, I.; Villafuerte, C.; Muller, G.; De La Moya, S. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4594–4601.
- (16) Verwilt, P.; Kim, H. R.; Seo, J.; Sohn, N. W.; Cha, S. Y.; Kim, Y.; Maeng, S.; Shin, J. W.;

- Kwak, J. H.; Kang, C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13393–13403.
- (17) Woods, B.; Döllner, D.; Aikman, B.; Wenzel, M. N.; Sayers, E. J.; Kühn, F. E.; Jones, A. T.; Casini, A. *J. Inorg. Biochem.* **2019**, *199*, 110781.
- (18) Gong, D.; Zhu, X.; Tian, Y.; Han, S. C.; Deng, M.; Iqbal, A.; Liu, W.; Qin, W.; Guo, H. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 1801–1807.
- (19) Peng, K.; Einsele, R.; Irmeler, P.; Winter, R. F.; Schatzschneider, U. *Organometallics* **2020**, *39*, 1423–1430.
- (20) Bhattacharyya, U.; Verma, B. K.; Saha, R.; Mukherjee, N.; Raza, M. K.; Sahoo, S.; Kondaiah, P.; Chakravarty, A. R. *ACS Omega* **2020**, *5*, 4282–4292.
- (21) Paul, S.; Kundu, P.; Bhattacharyya, U.; Garai, A.; Maji, R. C.; Kondaiah, P.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 913–924.
- (22) Gupta, G.; You, Y.; Hadiputra, R.; Jung, J.; Kang, D. K.; Lee, C. Y. *ACS Omega* **2019**, *4*, 13200–13208.
- (23) Sabatini, R. P.; Zheng, B.; Fu, W. F.; Mark, D. J.; Mark, M. F.; Hillenbrand, E. A.; Eisenberg, R.; McCamant, D. W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10663–10672.
- (24) Fisher, H.; Schubert, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 610–617.
- (25) Perl, D.; Bisset, S. W.; Telfer, S. G. *Dalton. Trans.* **2016**, *45*, 2440–2443.
- (26) Paitandi, R. P.; Singh, R. S.; Mukhopadhyay, S.; Kumar, A.; Pandey, D. S. *Dalton. Trans.* **2017**, *46*, 5420–5430.
- (27) Smalley, S. J.; Waterland, M. R.; Telfer, S. G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 13–15.
- (28) Filatov, M. A.; Lebedev, A. Y.; Mukhin, S. N.; Vinogradov, S. A.; Cheprakov, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9552–9554.
- (29) Wang, Y.; Xue, Z.; Dong, Y.; Zhu, W. *Polyhedron* **2015**, *102*, 578–582.
- (30) McLean, T. M.; Cleland, D. M.; Lind, S. J.; Gordon, K. C.; Telfer, S. G.; Waterland, M. R. *Chem. - An Asian J.* **2010**, *5*, 2036–2046.

- (31) Chinna Ayya, S. P.; Thilagar, P. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *411*, 97–101.
- (32) Das, S.; Gupta, I. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *60*, 54–60.
- (33) Baudron, S. A. Luminescent Dipyrin Based Metal Complexes. *Dalton. Trans.* **2013**, *42*, 7498–7509.
- (34) Kusaka, S.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3275–3277.
- (35) Cohen, S. M.; Halper, S. R. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *341*, 12–16.
- (36) Servaty, K.; Cauët, E.; Thomas, F.; Lambermont, J.; Gerbaux, P.; De Winter, J.; Ovaere, M.; Volker, L.; Vaeck, N.; Van Meervelt, L.; et al. *Dalton. Trans.* **2013**, *42*, 14188–14199.
- (37) Wood, T. E.; Dalglish, N. D.; Power, E. D.; Thompson, A.; Chen, X.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5740–5741.
- (38) Chiba, Y.; Nakamura, T.; Matsuoka, R.; Nabeshima, T. *Synlett* **2020**.
- (39) Hojo, T.; Matsuoka, R.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 995–998.
- (40) Saikawa, M.; Noda, T.; Matsuoka, R.; Nakamura, T.; Nabeshima, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 766–769.
- (41) Nabeshima, T.; Yamamura, M.; Richards, G. J.; Nakamura, T. *J. Synth. Org. Chem. Japan* **2015**, *73*, 1111–1119.
- (42) Yamamura, M.; Albrecht, M.; Albrecht, M.; Nishimura, Y.; Arai, T.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1355–1360.
- (43) Yamamura, M.; Takizawa, H.; Sakamoto, N.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 7049–7052.
- (44) Matsuoka, R.; Nabeshima, T. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 1–13.
- (45) Sakamoto, N.; Ikeda, C.; Yamamura, M.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4818–4820.
- (46) Ikeda, C.; Ueda, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2009**, *18*, 2544–2546.
- (47) Saikawa, M.; Daicho, M.; Nakamura, T.; Uchida, J.; Yamamura, M.; Nabeshima, T. *Chem.*

- Commun.* **2016**, *52*, 4014–4017.
- (48) Sakamoto, N.; Ikeda, C.; Yamamura, M.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4726–4729.
- (49) Iovan, D. A.; Wrobel, A. T.; McClelland, A. A.; Scharf, A. B.; Edouard, G. A.; Betley, T. *A. Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10306–10309.
- (50) Carsch, K. M.; DiMucci, I. M.; Iovan, D. A.; Li, A.; Zheng, S. L.; Titus, C. J.; Lee, S. J.; Irwin, K. D.; Nordlund, D.; Lancaster, K. M.; et al. *Science*. **2019**, *365*, 1138–1143.
- (51) Iovan, D. A.; Wilding, M. J. T.; Baek, Y.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15599–15602.
- (52) Wilding, M. J. T.; Iovan, D. A.; Wrobel, A. T.; Lukens, J. T.; Macmillan, S. N.; Lancaster, K. M.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14757–14766.
- (53) Wilding, M. J. T.; Iovan, D. A.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12043–12049.
- (54) Kleinlein, C.; BendelSmith, A. J.; Zheng, S. L.; Betley, T. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12197–12201.
- (55) Kleinlein, C.; Zheng, S. L.; Betley, T. A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5892–5901.
- (56) Iovan, D. A.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1983–1993.
- (57) Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *Science*, **2013**, *340*, 591–596.
- (58) King, E. R.; Betley, T. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2361–2363.
- (59) Scharf, A. B.; Betley, T. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6837–6845.
- (60) King, E. R.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4917–4923.
- (61) King, E. R.; Sazama, G. T.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17858–17861.
- (62) Baek, Y.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7797–7806.
- (63) Baek, Y.; Das, A.; Zheng, S. L.; Reibenspies, J. H.; Powers, D. C.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11232–11243.
- (64) Baek, Y.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16944–16953.

- (65) Dong, Y.; Clarke, R. M.; Porter, G. J.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10996–11005.
- (66) a) Sakamoto, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 272–278. b) Matsuoka, R.; Toyoda, R.; Sakamoto, R.; Tsuchiya, M.; Hoshiko, K.; Nagayama, T.; Nonoguchi, Y.; Sugimoto, K.; Nishibori, E.; Kawai, T.; Nishihara, H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853–2858.
- (67) Maeda, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5313–5325.
- (68) Halper, S. R.; Do, L.; Stork, J. R.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255–15268.
- (69) Ramsey, B. G. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 611–618.
- (70) Schlesinger, H. I.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *219*, 186–190.
- (71) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- (72) Yamaguchi, S.; Akiyama, S.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6335–6336.
- (73) Yamaguchi, S.; Shirasaka, T.; Tamao, K. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4129–4132.
- (74) Kitamura, N.; Sakuda, E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7429–7434.
- (75) Kitamura, N.; Sakuda, E.; Yoshizawa, T.; Iimori, T.; Ohta, N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7435–7441.
- (76) Sakuda, E.; Tsuge, K.; Sasaki, Y.; Kitamura, N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22326–22331.
- (77) Swamy, P. C. A.; Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 3616–3624.
- (78) Misra, R.; Jadhav, T.; Dhokale, B.; Mobin, S. M. *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 16052–16060.
- (79) Bresner, C.; Haynes, C. J. E.; Addy, D. A.; Broomsgrove, A. E. J.; Fitzpatrick, P.; Viodovic, D.; Thompson, A. L.; Fallis, I. A.; Aldridges, S. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1652–1659.
- (80) Sakuda, E.; Matsumoto, C.; Ando, Y.; Ito, A.; Mochida, K.; Nakagawa, A.; Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3245–3252.
- (81) Sakuda, E.; Ando, Y.; Ito, A.; Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1603–1613.
- (82) Nakagawa, A.; Ito, A.; Sakuda, E.; Fujii, S.; Kitamura, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *32*, 3794–3798.

- (83) Nakagawa, A.; Ito, A.; Sakuda, E.; Fujii, S.; Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9055–9066.
- (84) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2016**.
- (85) a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789. b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (86) a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283. b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298. c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- (87) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081–6090.
- (88) Scalmani, G.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- (89) Dennington, R.; Keith T.; Millam, J. *GaussView, Version 5*, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, **2009**.

第一章

アリアルボラン基/アリアルアミノ基部位による ジピリナトイリジウム(III)錯体の電子的構造と励起状態特性の制御

1-1. 緒言

1985年に Watts らは初めてのシクロメタレート型イリジウム(III)錯体として、2-フェニルピリジン(ppyH)をシクロメタレート配位子として有する Ir(ppy)_3 の合成に成功した^[1]。 Ir(ppy)_3 は常温で高い燐光発光効率を示すことから、1999年に Baldo らは Ir(ppy)_3 を有機 EL の発光材料として用いることで外部発光量子収率 8%を記録し、従来用いていた蛍光材料の外部発光量子収率 5%を超えることに成功した^[2]。 Ir(ppy)_3 に代表されるイリジウム(III)シクロメタレート型錯体はフェニル環上のプロトンが脱離し、ピリジン環上の窒素とともに、イリジウム(III)イオンに配位した中性錯体であり、強発光性を示す。この強発光性は配位炭素の強い σ 供与性による金属イオンの配位子場分裂の増大に伴い、金属内遷移 ${}^3\text{MC}$ (${}^3\text{dd}$) が最低励起状態から離れた高エネルギー状態となり、 ${}^3\text{dd}$ 励起状態経路の無輻射失活が抑制されるために得られる。

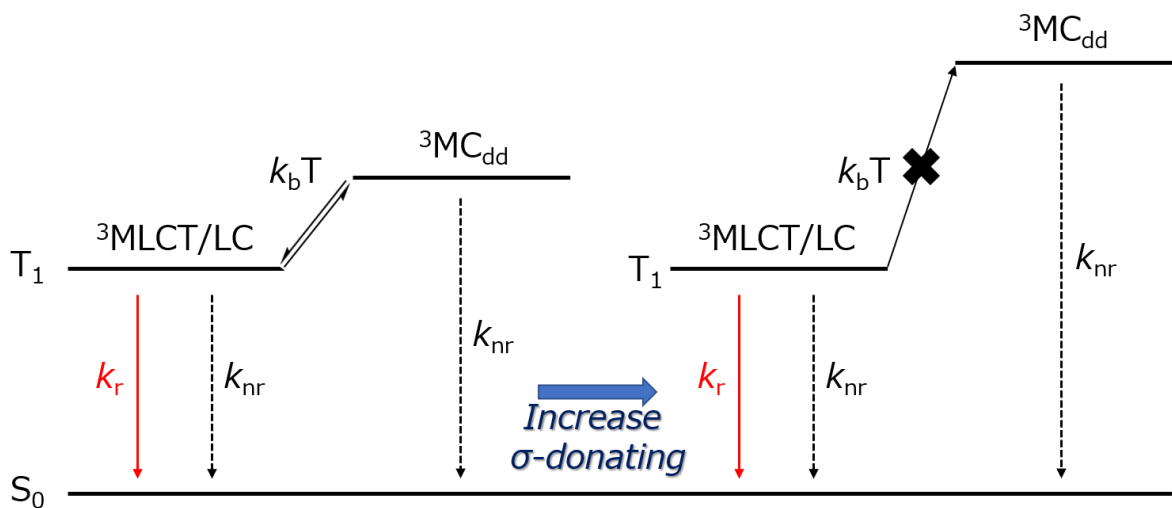


Figure 1. Excited State diagram for metal complexes having σ -donating ligands.

既に多くのイリジウム錯体が報告されているが、それらは大きく分けて、有機配位子を3つ有する3配位体と、補助配位子を有する2配位体の2つのタイプに分類できる。Figure 2 には、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン(dfppyH)、ppyH、ベンゾ[h]キノリン(bzqH)、1-フェニルイソキノリン(piqH)をシクロメタレート型配位子および、補助配位子としてアセチルアセトン(acacH)を配位子として持つ錯体を載せている。これらの錯体は光や熱に対して安定であり、配位子を変えることで青色から赤色まで発光色を容易に変化できる^[3]。上記の2つのタイプの錯体のうち、溶媒に対する溶解性については2配位体のイリジウム錯体の方が良好であり、したがって合成の容易さという観点からは2配位体のイリジウム錯体が優れている。一方、材料の熱的安定性については、TG-DTAの分析結果から、3配位体のイリジウム錯体の方が安定である。

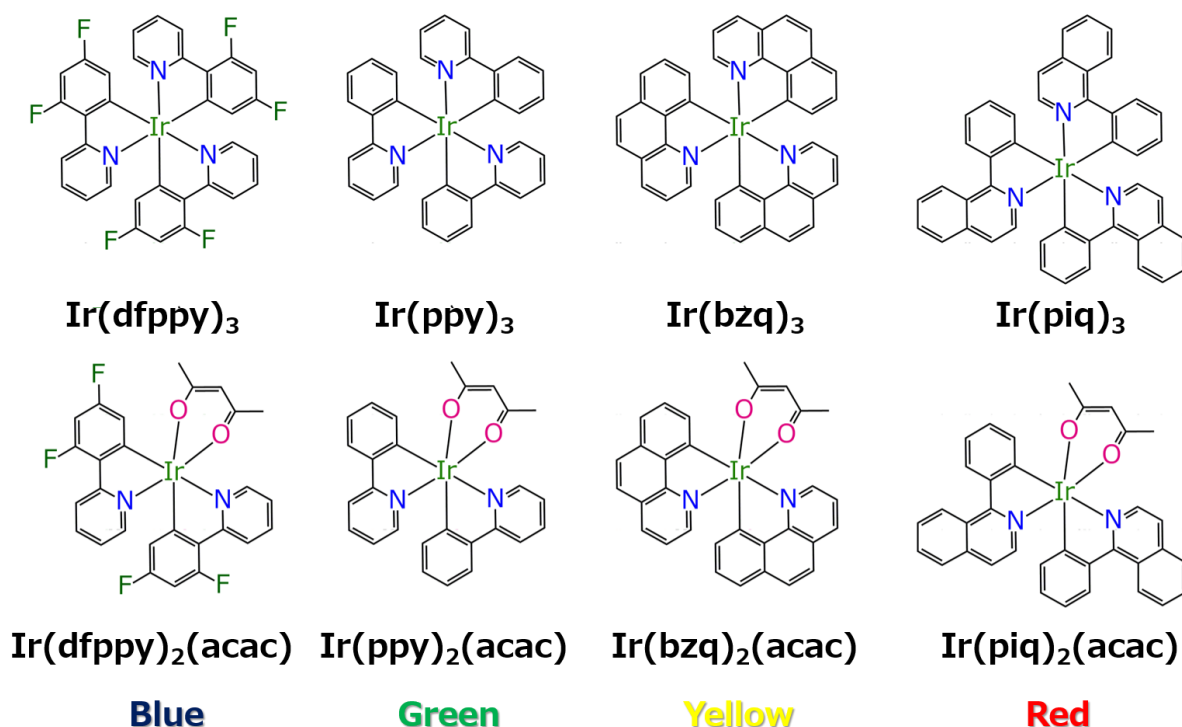


Figure 2. Molecular Structures and Emission Color.

2010年、Thompsonらはメシチルジピリナト配位子を持つシクロメタレート型イリジウム(III)錯体 **1**、**2**、**3** を報告した (Figure 3)^[4]。Table 1 に錯体 **1**、**2**、**3** の光物性をまとめる。全ての錯体は~480 nm に顕著な $\pi\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯 ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示した。一方で、室温中で発光量子収率 0.09–0.12 を持つ配位子内遷移 ^3LC (dipyrrin-centered) に由来する燐光が 672–677 nm に観測された。興味深いことに、錯体 **1**、**2** は Figure 2 の $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ($\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$) と $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ ($\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$) と比較して長波長側に燐光が観測された。これまで、ジピリン化合物の直接的な燐光は 77 K 下で外部重原子効果としてヨードエタンを添加した際の BODIPY 化合物^[7] や、BODIPY を置換基として導入した錯体^[8–9] でのみ観測された。以上の事から、この結果は錯体 **1**、**2**、**3** が三重項への効率的な項間交差を起こし、室温下でのジピリナト配位子由来の燐光を示した唯一の報告例である。

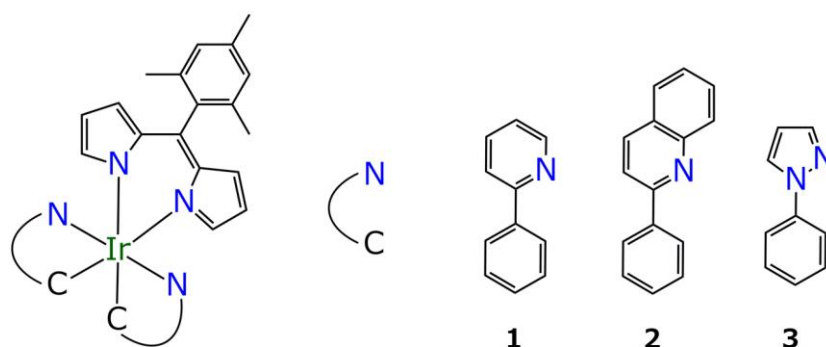


Figure 3. Molecular Structures.

Table 1. Spectroscopic and Photophysical Properties of **1**, **2** and **3** in Toluene at 298 K.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Φ_{em}	$\tau_{\text{em}} / \mu\text{s}$
1	246 (3.5), 342 (0.85), 404 (0.94), 483 (3.8)	677	0.10	6.3
2	269 (5.0), 342 (1.8), 388 (0.97), 485 (3.6)	675	0.09	9.6
3	228 (3.5), 245 (3.5), 310 (0.76), 483 (3.6)	676	0.12	12.7

アリールホウ素置換基を有するイリジウム(III)シクロメタレート型錯体は、これまでにいくつか報告されている。その一例を Figure 4 に示す。ppyH を配位子骨格として持つ錯体系に関しては、You らが $\text{Ir}(\text{Bppy})_2(\text{acac})$ を報告し、この錯体をポリマー薄膜中に分散させ、そのポリマー薄膜のフッ化物イオンに対する応答性に関する検討を行っている^[5]。また、Vadavi らは acac 配位子側にアリールホウ素置換基を導入した $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{Bacac})$ を報告し、この錯体は溶液中では分子内光誘起電子移動によって非常に弱い発光を示すが、フッ化物イオンを添加することでイリジウム錯体部位の $^3\text{MLCT}$ に由来する燐光を示した^[6]。更に、Zhan らは 2-フェニルイソキノリン(pq)にアリールホウ素置換基を導入した配位子(Bpq)と補助配位子に bpy 配位子を持つシクロメタレート型イリジウム(III)錯体 $[\text{Ir}(\text{Bpq})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を報告し、その錯体の励起状態がイリジウムの d 軌道から bpy 配位子の π^* 軌道への $^3\text{MLCT}$ を中心とする燐光を示した。この錯体はフッ化物イオン添加に伴い、発光が消光した^[7]。しかしながら、これらの錯体は補助配位子を持つような分子設計を取っており、この補助配位子が光化学物性に大きく影響を与え、アリールホウ素置換基は電子求引基としてのみ機能して、励起状態への影響は非常に小さい。

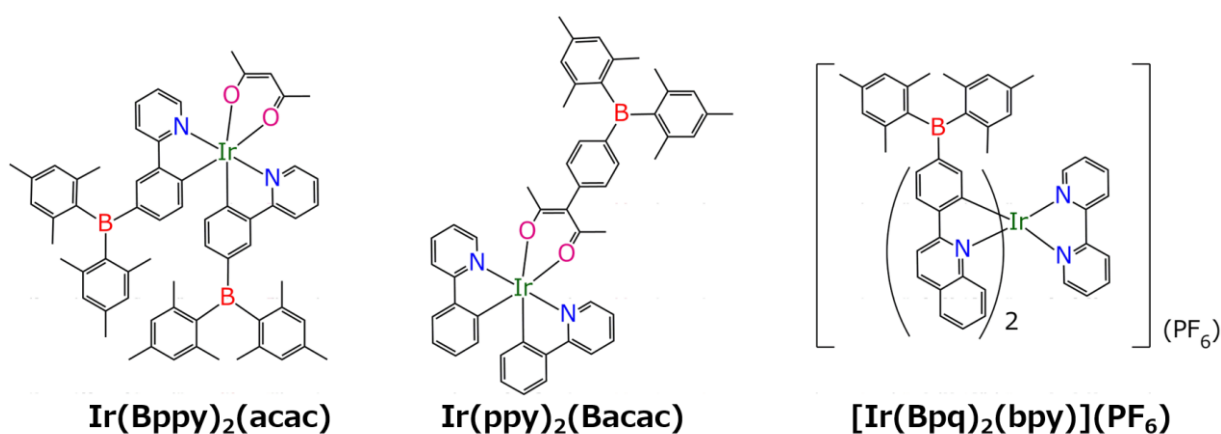


Figure 4. Molecular Structures.

本章では、アリールホウ素置換基を導入したジピリナト配位子 **Bph** と補助配位子として二つの ppy 配位子を持つ新規ジピリナトイリジウム(III)錯体 **IrBph** の合成、構造解析、光物理特性、分子軌道計算の結果について述べる。**IrBph** の電子求引基であるジメシチルボリル基の効果を調査するために、参照錯体として電供与基であるジフェニルアミノ基を持つジピリナト配位子を用いた **IrNph**、フェニル基を持つジピリナト配位子を用いた **Irph** も合成した。各錯体の光物性に対する置換基効果について吸収・発光スペクトル、理論計算を用いて詳細に調査し、アリールホウ素置換基がジピリナトイリジウム(III)錯体に及ぼす効果を検討した。

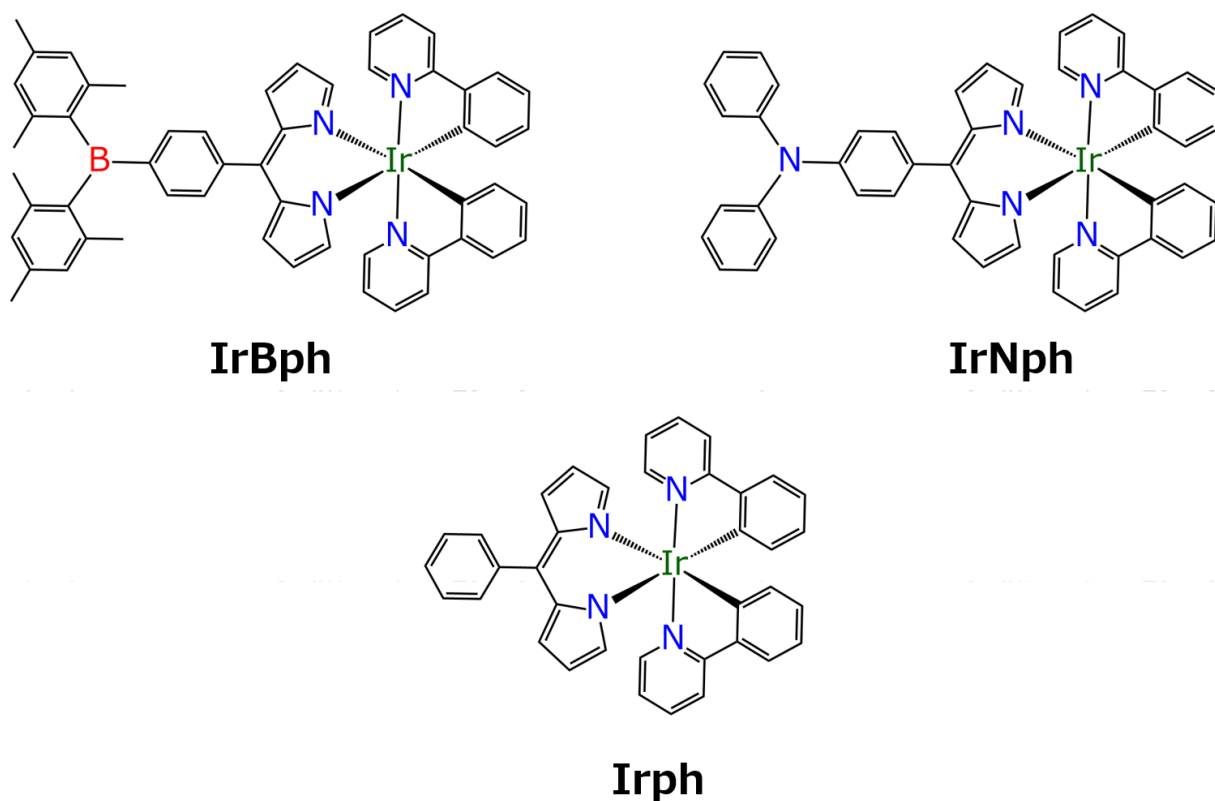
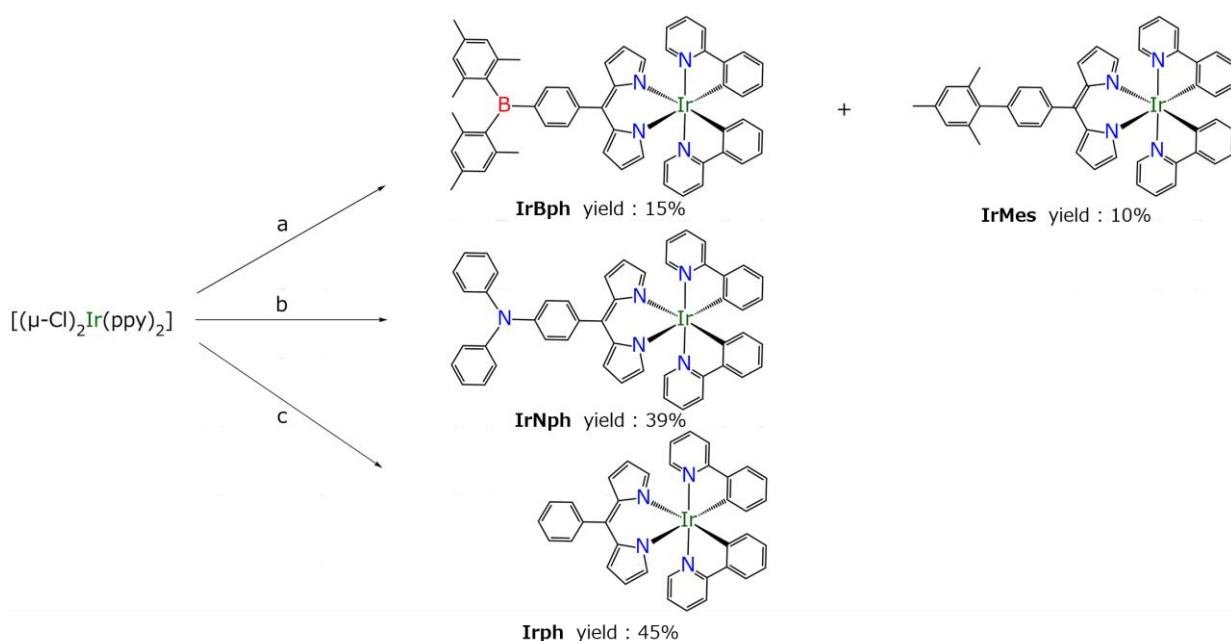


Figure 5. Molecular Structures.

1-4. IrBph, IrNph, Irph の合成

Thompson らによって報告された一段階合成法^[4]に基づいて、Scheme 1 に示すように THF 中で対応するジピリナト配位子と $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2$ との還流反応によって、**IrBph**、**IrNph**、**Irph** を収率 15%、39%、45% で合成した。**IrNph** と **Irph** の収率と比較して、**IrBph** における低収率はジメシチルボリル基の代わりにメシチル基が置換した副生成物 **IrMes** の生成 (収率 10%) が主な原因である。おそらく反応段階で、イリジウム種がホウ素配位子を還元し分解していると考えられている。シリカゲルカラムクロマトグラフィー、GPC によって単離精製し、再結晶によって空气中で安定な結晶を得ることができた。**IrBph**、**IrNph**、**Irph** は ^1H 、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR、FAB-MS、元素分析によって完全に同定された。**IrMes** は ^1H NMR、FAB-MS によって同定された。 ^1H NMR の結果から、全ての錯体は他のジピリナトイリジウム(III)錯体^[6]と同様にシクロメタレートしている ppy 配位子の窒素原子がそれぞれトランス位になるように配位している C_2 対称種を示した。



Scheme 1. Synthesis of **IrBph**, **IrMes**, **IrNph** and **Irph**; a) 5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}dipyrrin, b) 5-{4-N,N-diphenylamino}phenyl}dipyrrin, c) 5-phenyldipyrrin. All reactions were carried out by refluxing in THF overnight.

(meso-substituted dipyrinato)bis(2-phenylpyridinato-*N,C*′)iridium(III) complexes の一般的な合成法

ジピリナト配位子 (1.0 mmol) と $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2$ (0.5 mmol) に THF (30 mL) を加え、一晩アルゴン雰囲気下で還流した。一晩反応後、室温に戻し、溶媒を減圧蒸留で留去した。粗生成物は未反応の配位子 ($R_f = \sim 0.33$) と残留不純物を取り除くためにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 , $R_f = 0.95\text{--}0.99$) とゲル浸透クロマトグラフィー (CHCl_3) によって単離精製された。得られた生成物は CH_2Cl_2 もしくは toluene 中へ *n*-pentane の気層拡散に伴う再結晶によって結晶を析出した。

[5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}diyprrinato]bis(2-phenylpyridinato-*N,C*′)iridium(III) (IrBph).

Yield: 15%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85–7.80 (4H, *m*, 3- and 6-Ar-H of ppy), 7.62–7.58 (4H, *m*, 4- and 5'-Ar-H of ppy), 7.54 (2H, *d*, $J = 7.74$ Hz, 2,6-Ar-H of phenylene), 7.43 (2H, *d*, $J = 7.99$ Hz, 3,5-Ar-H of phenylene), 6.93–6.87 (4H, *m*, 5- and 6'-Ar-H of ppy), 6.84 (4H, *s*, *m*-Ar-H of mesityl), 6.82–6.80 (4H, *m*, 4'-Ar-H of ppy and 1,9-Ar-H of pyrrole), 6.49 (2H, *dd*, $J = 1.34$, 4.27 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.39 (2H, *d*, $J = 7.44$ Hz, 3'-Ar-H of ppy), 6.23 (2H, *dd*, $J = 1.28$, 4.27 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole), 2.32 (6H, *s*, CH_3 of *p*-mesityl), 2.06 (12H, *s*, CH_3 of *o*-mesityl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ : 152.4, 149.7, 136.1, 134.7, 132.3, 130.9, 130.3, 128.4, 123.9, 121.8, 120.8, 118.6, 117.2, 23.6, 21.3. FAB-MS (CH_2Cl_2); m/z : 968.28 ($[\text{M}]^+$). Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{BIrN}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 63.89; H, 4.29; N, 5.22. Found: C, 63.88; H, 4.79; N, 5.32.

[5-{4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl}diyprrinato]bis(2-phenylpyridinato-*N,C*^{2'})iridium(III) (IrNph).

Yield: 39%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.82–7.80 (4H, *m*, 3- and 6-Ar-H of ppy), 7.61–7.57 (4H, *m*, 4- and 5'-Ar-H of ppy), 7.33–7.28 (6H, *m*, Ar-H of *N*-phenyl), 7.16 (4H, *d*, *J* = 7.80 Hz, Ar-H of *N*-phenyl), 7.09–7.03 (4H, *m*, Ar-H of phenylene), 6.93–6.86 (4H, *m*, 5- and 6'-Ar-H of ppy), 6.83–6.80 (4H, *m*, 4'-Ar-H of ppy and 1,9-Ar-H of pyrrole), 6.67 (2H, *dd*, *J* = 1.34, 4.33 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.38 (2H, *d*, *J* = 7.44 Hz, 3'-Ar-H of ppy), 6.26 (2H, *dd*, *J* = 1.16, 4.33 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ: 152.1, 149.6, 136.0, 132.2, 131.8, 131.1, 131.1, 129.3, 124.6, 123.9, 123.2, 121.9, 121.6, 120.7, 118.6, 116.9. FAB-MS (CH₂Cl₂); *m/z*: 887 ([M]⁺). Anal. Calcd (%) for C₄₉H₃₆IrN₅: C, 66.18; H, 3.85; N, 7.68. Found: C, 66.35; H, 4.09; N, 7.90.

(5-phenyldiyprrinato)bis(2-phenylpyridinato-*N,C*^{2'})iridium(III) (Irph).

Yield: 45%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.85 (2H, *d*, *J* = 6.16 Hz, 6-Ar-H of ppy), 7.82 (2H, *d*, *J* = 8.35 Hz, 3-Ar-H of ppy), 7.63–7.60 (4H, *m*, 4- and 5'-Ar-H of ppy), 7.45–7.37 (5H, *d*, *J* = 7.80 Hz, Ar-H of phenyl), 6.94–6.87 (4H, *m*, 5- and 6'-Ar-H of ppy), 6.84–6.76 (4H, *m*, 4'-Ar-H of ppy and 1,9-Ar-H of pyrrole), 6.48 (2H, *dd*, *J* = 1.40, 3.90 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.39 (2H, *d*, *J* = 7.26 Hz, 3'-Ar-H of ppy), 6.21 (2H, *dd*, *J* = 1.34, 4.02 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ: 152.2, 149.7, 135.9, 132.3, 131.1, 130.4, 129.6, 127.0, 123.9, 121.8, 120.8, 118.6, 117.0. FAB-MS (CH₂Cl₂); *m/z*: 720 ([M]⁺). Anal. Calcd (%) for C₃₇H₂₇IrN₄: C, 61.15; H, 3.36; N, 7.51. Found: C, 61.73; H, 3.78; N, 7.78.

1-5. IrBph, IrNph, Irph の単結晶 X 線構造解析

IrBph、**IrNph**、**Irph** 及び **IrMes** は単結晶 X 線構造解析によって構造を明らかにした (Figure 6)。全ての錯体のイリジウム中心は歪んだ八面体構造を取り、二つの ppy 配位子におけるピリジル基はジピリナト配位子に関係なくトランス配列を形成する。全ての錯体の Ir-N_{pyr} 結合長 ($\approx 2.12\text{--}2.14$ Å) は、既報の 1-フェニルピラゾラト類縁体の結合長 (2.11 Å)^[4]と近い値を取る。一方で、錯体間におけるジピリナト部位の構造に僅かな違いが見られた。**IrBph** の二つのピロール環はほぼ同一平面上 (fold angle = $3.9(3)^\circ$) であるが、**IrNph**、**Irph**、**IrMes** の角度はそれぞれ $16.8(3)^\circ$ 、 $10.5(6)^\circ$ 、 $9.9(4)^\circ$ と曲がっていた。メソ位炭素、二つのピロール環の窒素原子から成るジピリナト平面とイリジウム中心、二つのピロール環の窒素原子から成る配位面から生じる傾斜角は、それぞれ $11.8(2)^\circ$ 、 $17.2(2)^\circ$ 、 $12.5(6)^\circ$ 、 $10.2(9)^\circ$ であった。**IrBph** のジピリナト部位と架橋フェニレン基から成る二面角 ($71.1(1)^\circ$) は **IrNph** ($60.1(1)^\circ$)、**Irph** ($67.1(4)^\circ$)、**IrMes** ($61.5(2)^\circ$) の二面角より大きかった。錯体間の構造の違いは、主に結晶系のパッキングや立体障害によって引き起こされるが、ジピリナト配位子のメソ位にある置換基の電子的効果の影響も考慮すべきである。実際、**IrBph** もしくは **IrNph** の電子求引基/電子供与基の存在はイリジウムジピリナト部位の電子密度に影響を与え、結果的に錯体全体の構造に違いが生じた。**IrBph** の電子求引基であるジメシチルボリル基によるイリジウムジピリナト部位への減少された電子密度は、中心金属イオンからホウ素原子への π 共役系の拡張を引き起こし、ほぼ平面であるジピリナト配位子の構造を与えた。一方で、**IrNph** の電子供与基であるジフェニルアミノ基による増加された電子密度はジピリナト配位子の歪んだ構造を引き起こした。また、理論計算からの **IrBph**、**IrNph** の最適化構造における二つのピロール環の屈曲角 (**IrBph** : 4.06° 、**IrNph** : 5.66°) は、**Irph** の理論屈曲角 4.44° と比較して、実際の屈曲角の関係を反映している。最適化構造によって見積もられた全ての三つの角は、X 線結晶学データによって得られた角度より遥かに小さかったが、この結果は結晶系のパッキングや分子間での立体障害による影響によって生じたと考察した。

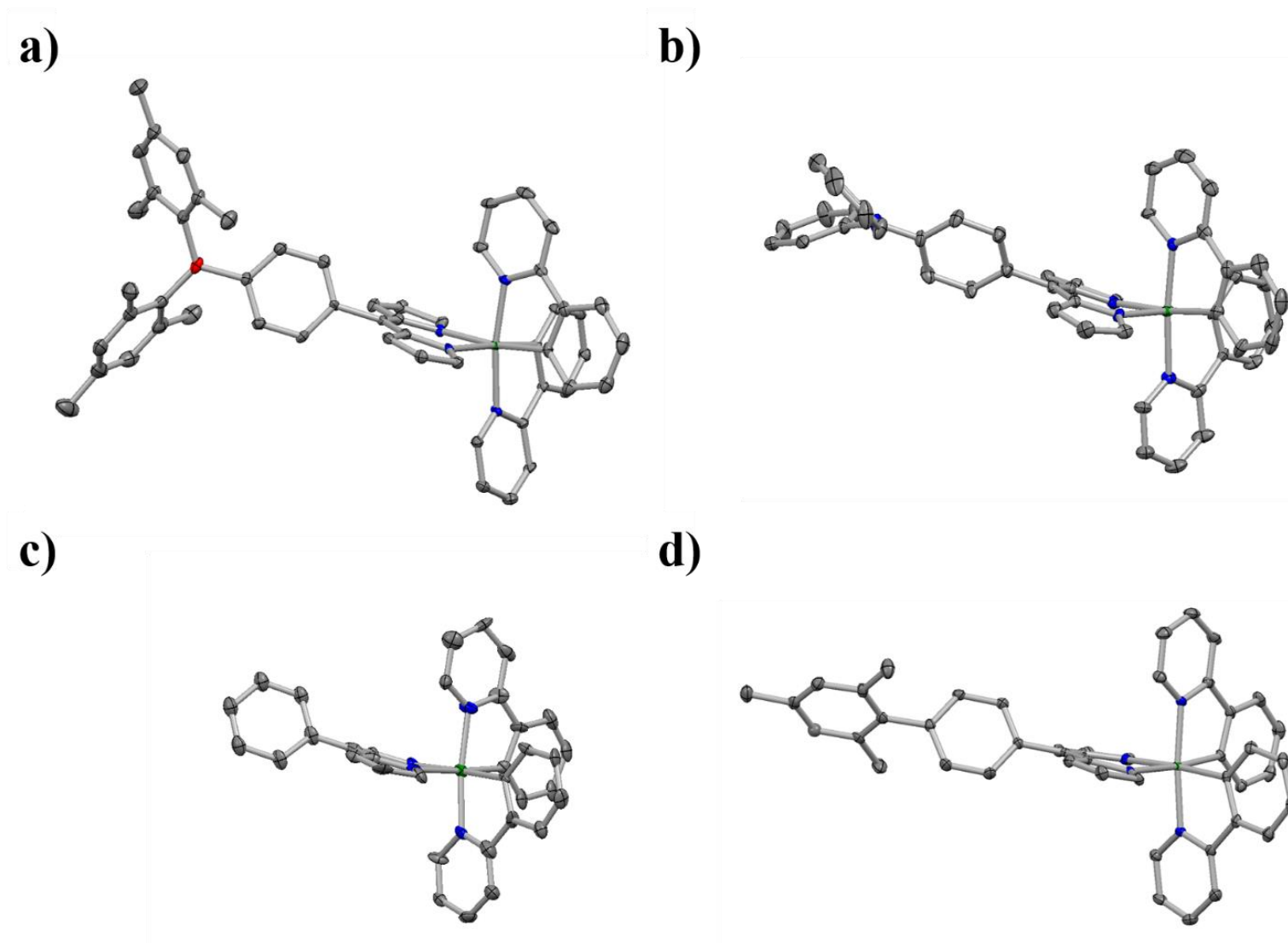


Figure 6. Perspective views (50% probability ellipsoids) of a) **IrBph**, b) **IrNph**, c) **Irph** and d) **IrMes**. Color code: C, gray; N, blue; B, red; Ir, green. Hydrogen atoms and solvent are omitted for clarity.

1-6. IrBph, IrNph, Irph の吸収特性

ここでは、ジピリナトイリジウム(III)錯体 **IrBph**, **IrNph**, **Irph** の吸収特性についてまとめる。各錯体の室温下、トルエン溶液中での吸収スペクトルを測定した。

IrBph のモル吸光係数

溶液濃度を $4.7 \times 10^{-6} \text{ M}$, $9.4 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。330, 404, 486 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $5.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $7.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 1.000、1.000、0.9999 であった。

IrNph のモル吸光係数

溶液濃度を $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。408, 484 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $1.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999、0.999 であった。

Irph のモル吸光係数

溶液濃度を $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。407, 484 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999、0.999 であった。

トルエン溶液中での錯体 **IrBph**, **IrNph**, **Irph** の吸収スペクトルを Figure 7 に示す。その吸収極大波長(λ_{abs})と対応するモル吸光係数(ϵ)を Table 2 にまとめる。全ての錯体は 480 nm 付近に他の報告されたジピリナト金属錯体によく似ているジピリナト配位子部位の $^1\pi\pi^*$ 配位子内(LC)遷移に帰属される顕著な吸収帯が観測された^[4]。おそらく MLCT 遷移に帰属される弱い吸収帯もまた 400–420 nm 付近に観測された。そのような典型的な吸収特性に加え、**IrBph** と **IrNph** は 300–350 nm 付近に **IrBph** の場合は $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}$ 、**IrNph** の場合は $n(\text{N})\text{-}\pi^*(\text{aryl}) \text{ CT}$ に帰属される顕著な分子内電荷遷移を示した。480 nm 付近の吸収帯の極大波長はジピリナト配位子における置換基による影響がなかったが **IrBph**, **IrNph** は電子求引基、電子供与基の導入によって増加した遷移双極子モーメントのために、300–600 nm の範囲において **Irph** より大きいモル吸光係数を示した。

詳細な励起過程を調べるために DFT/TD-DFT 計算を行った。**IrBph**, **IrNph**, **Irph** の最適化構造における結合長は対応する結晶学データと良く一致していたが、イリジウム部位と配位子との配位角や配位子内での歪み角などは異なっていた。結晶系における構造と最適化構造における角度の違いはパッキングなどによる影響が考えられている。**IrBph**, **IrNph**, **Irph** の TD-DFT 計算結果を Table 3–8 に、Kohn–Sham 分子軌道を Figure 8–10 に示す。**IrBph** と **Irph** の HOMO はイリジウム(~53%)と ppy 配位子のフェニル部分(~35%)に寄与する。似たような状態が **IrNph** の HOMO–1 でも観測された。**IrNph** の HOMO は **IrNph** の置換基である 4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl 部位(~95%)に局在していた。さらに **IrBph** の HOMO 準位(–5.14 eV)は **IrNph** の HOMO–1 準位(–5.11 eV)、**Irph** の HOMO 準位(–5.13 eV)より僅かに低かった。一方で、**IrNph**, **Irph** の LUMO は 5-phenyldipyrrinato 部分に分布していたが、**IrBph** の LUMO はアリアルホウ素置換基を有するジピリナト配位子全体に非局在化していた。この非局在化はアリアルホウ素置換基部位の空の p 軌道のためであり、その電子の占有率は 7%であった。**IrBph** のホウ素の寄与(7%)は、これまで報告されているアリアルホウ素置換基を有する金属錯体より大きかったことは注目すべきことであった。各錯体の LUMO 準位は、それぞれ–2.06 eV、–1.90 eV、–1.92 eV であると計算されたことから、そのホウ素原子の p 軌道の大きな寄与は **IrBph** の LUMO を安定化させることが分かった。

Table 4–9 の TD-DFT 計算によって明らかにされた **IrBph**, **IrNph**, **Irph** の各励起遷移において、**IrBph** は HOMO (53% iridium + 36% phenyl)から LUMO (63% dipy + 18%

phenylene + 7% boron + 36% phenyl)への遷移を示し、**IrBph** の最低励起一重項状態(S_1)は MLCT/LLCT/ $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 励起状態に帰属された。**IrNph** は HOMO-1 (50% iridium + 33% phenyl + 11% dipy) / HOMO-2 (86% dipy)から LUMO (83% dipy + 10% phenylene)への遷移を示し、**IrNph** の S_1 は MLCT/LLCT/LC 励起状態を与えた。**Irph** は HOMO (53% iridium + 36% phenyl)から LUMO (84% dipy + 10% phenylene)への遷移に帰属され、典型的な MLCT/LLCT 励起状態を与えた。したがって、ジピリナトイリジウム錯体への電子吸引基であるアリールボランと電子供与基であるアリールアミノ基の導入は、それらの HOMO, LUMO と励起状態特性に影響を与える。

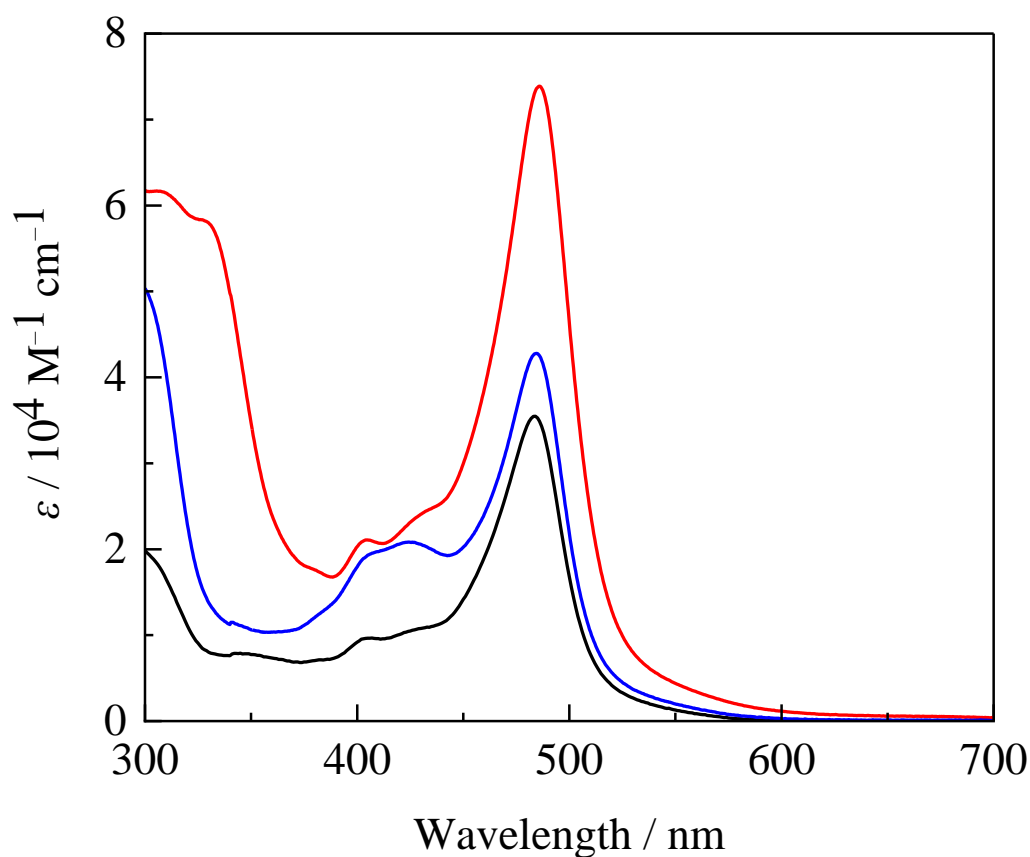


Figure 7. UV-vis absorption spectra of **IrBph** (red), **IrNph** (blue) and **Irph** (black) in toluene.

Table 2. Spectroscopic and Photophysical Properties of **IrBph**, **IrNph** and **Irph** in Toluene at 298 K.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
IrBph	330 (5.9), 404sh (2.1), 486 (7.4)
IrNph	408sh (1.7), 484 (4.3)
Irph	407sh (1.0), 484 (3.5)

Table 3. Calculated Excited States of **IrBph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO214 → MO215	2.4647 eV (503.04 nm)	0.0003
S2	MO211 → MO215 (45%)	2.8137 eV (440.65 nm)	0.0755
	MO213 → MO215 (44%)		
	MO213 → MO216 (11%)		
S3	MO212 → MO215	2.8827 eV (430.09 nm)	0.0618
S4	MO211 → MO215	2.9084 eV (426.29 nm)	0.0535
S5	MO214 → MO217	2.9688 eV (417.62 nm)	0.0322
S6	MO214 → MO218	3.0470 eV (406.91 nm)	0.0028
S7	MO214 → MO215 (20%)	3.1604 eV (392.31 nm)	0.0009
	MO214 → MO216 (80%)		
S8	MO213 → MO216 (27%)	3.2125 eV (385.94 nm)	0.0478
	MO213 → MO217 (73%)		
S9	MO211 → MO215 (20%)	3.2368 eV (383.04 nm)	0.2720
	MO213 → MO216 (80%)		
S10	MO213 → MO218	3.2782 eV (378.21 nm)	0.0037

HOMO: MO214, LUMO: MO215

Table 4. Molecular-Orbital Populations of **IrBph** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %						
		Ir	Mes ₂ Bph-dipy				ppy	
			dipy	ph	B	Mes ₂	phenyl	pyridine
MO218(LUMO+3)	-0.04876	5.60	1.80	0.07	0.00	0.00	21.87	70.66
MO217(LUMO+2)	-0.05130	4.55	2.43	0.02	0.00	0.00	25.48	67.52
MO216(LUMO+1)	-0.05902	0.92	26.98	19.68	21.14	30.19	0.31	0.78
MO215(LUMO)	-0.07557	1.93	62.57	17.50	7.11	8.84	0.62	1.43
MO214(HOMO)	-0.18886	53.11	4.48	0.07	0.00	0.00	35.76	6.58
MO213(HOMO-1)	-0.19025	0.08	96.03	3.14	0.01	0.04	0.32	0.38
MO212(HOMO-2)	-0.20476	58.39	26.26	0.11	0.00	0.00	6.39	8.85
MO211(HOMO-3)	-0.20586	57.86	25.56	0.29	0.00	0.01	8.83	7.45

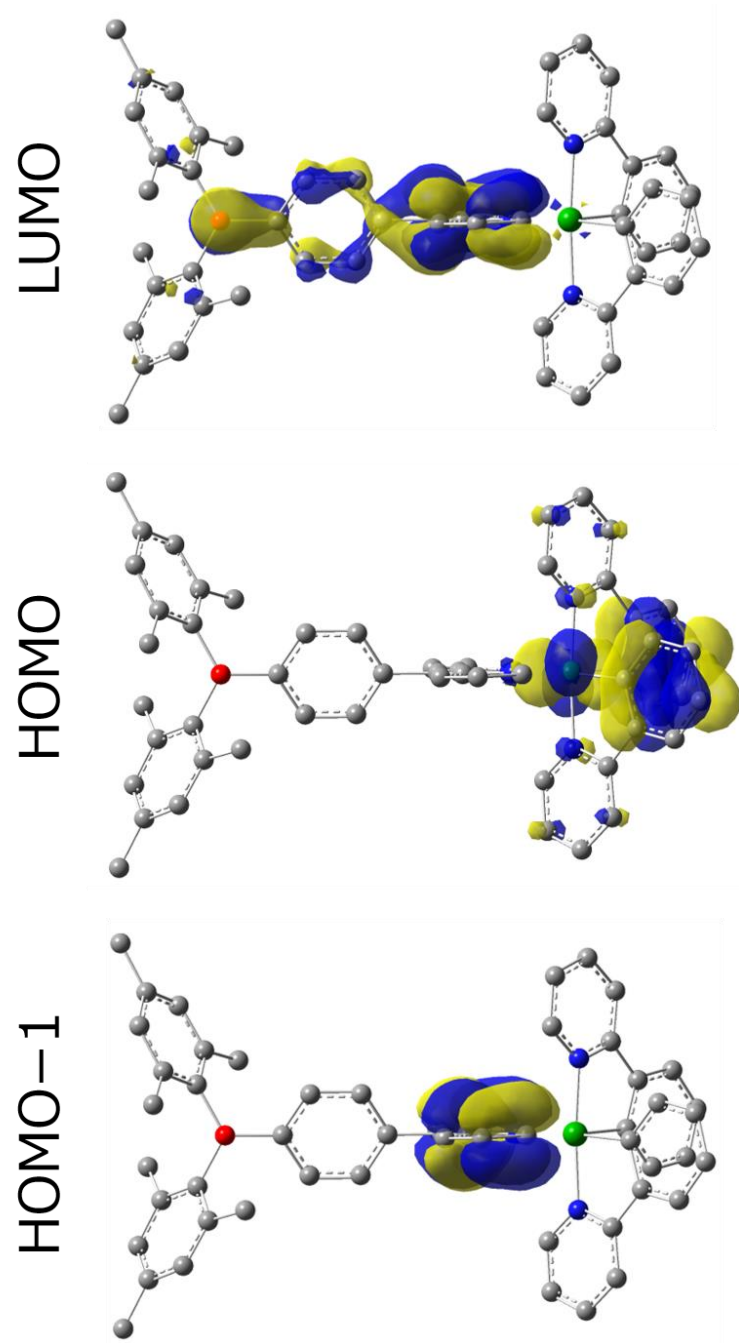


Figure 8. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **IrBph**.

Table 5. Calculated Excited States of **IrNph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO189 → MO192 (18%) MO190 → MO192 (82%)	2.5360 eV (488.89 nm)	0.0006
S2	MO191 → MO192	2.6830 eV (462.12 nm)	0.1739
S3	MO187 → MO192 (67%) MO189 → MO192 (33%)	2.8974 eV (427.92 nm)	0.0463
S4	MO188 → MO192	2.9501 eV (420.27 nm)	0.0550
S5	MO189 → MO193 (21%) MO190 → MO193 (79%)	2.9622 eV (418.56 nm)	0.0316
S6	MO189 → MO194 (21%) MO190 → MO194 (79%)	3.0417 eV (407.62 nm)	0.0046
S7	MO189 → MO192	3.1216 eV (397.18 nm)	0.3823
S8	MO189 → MO192 (16%) MO189 → MO193 (84%)	3.1894 eV (388.74 nm)	0.0180
S9	MO189 → MO194	3.2505 eV (381.43 nm)	0.0037
S10	MO187 → MO193 (50%) MO188 → MO194 (50%)	3.4008 eV (364.57 nm)	0.0054

HOMO: MO191, LUMO: MO192

Table 6. Molecular-Orbital Populations of **IrNph** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %						
		Ir	ph ₂ Nph-dipy				ppy	
			dipy	ph	N	ph ₂	phenyl	pyridine
MO195(LUMO+3)	-0.03221	5.01	2.28	0.24	0.00	0.01	12.24	80.22
MO194(LUMO+2)	-0.04787	5.62	1.80	0.05	0.00	0.00	21.91	70.62
MO193(LUMO+1)	-0.05049	4.50	2.45	0.02	0.00	0.00	25.52	67.51
MO192(LUMO)	-0.06994	2.73	83.12	9.86	0.32	0.98	0.93	2.06
MO191(HOMO)	-0.18639	0.03	4.75	23.00	31.54	40.64	0.02	0.02
MO190(HOMO-1)	-0.18779	50.28	10.69	0.14	0.00	0.00	32.88	6.01
MO189(HOMO-2)	-0.18840	4.79	86.36	3.54	0.01	0.03	4.12	1.15
MO188(HOMO-3)	-0.20328	57.91	27.03	0.14	0.00	0.00	6.21	8.71

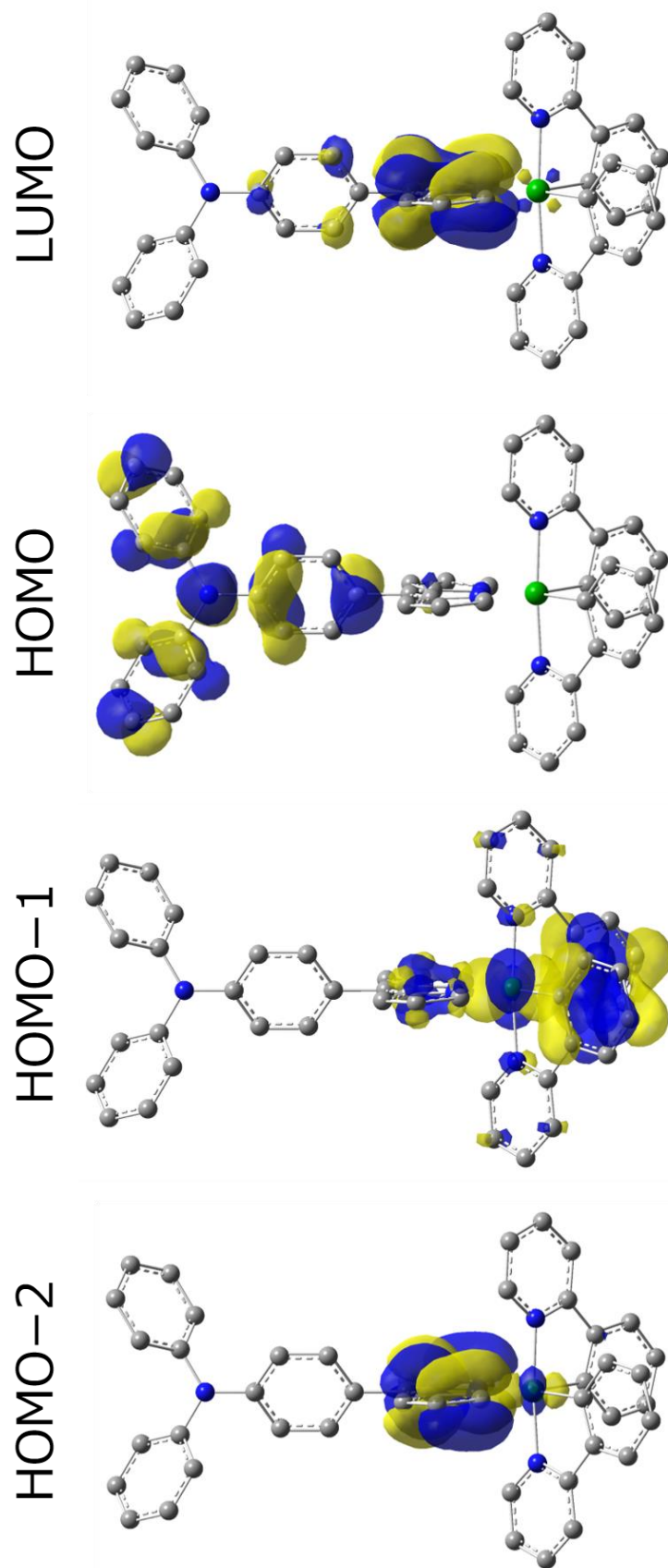


Figure 9. Kohn–Sham Molecular Orbitals of IrNph.

Table 7. Calculated Excited States of **Irph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO147 → MO148	2.5296 eV (490.14 nm)	0.0004
S2	MO144 → MO148 (68%) MO146 → MO148 (32%)	2.8937 eV (428.46 nm)	0.0450
S3	MO145 → MO148	2.9491 eV (420.41 nm)	0.0587
S4	MO147 → MO149	2.9659 eV (418.03 nm)	0.0329
S5	MO147 → MO150	3.0442 eV (407.28 nm)	0.0045
S6	MO146 → MO148	3.1337 eV (395.65 nm)	0.4149
S7	MO146 → MO148 (15%) MO146 → MO149 (85%)	3.2001 eV (387.44 nm)	0.0145
S8	MO146 → MO150	3.2603 eV (380.29 nm)	0.0031
S9	MO144 → MO149 (50%) MO145 → MO150 (50%)	3.4074 eV (363.87 nm)	0.0054
S10	MO144 → MO150 (30%) MO145 → MO149 (70%)	3.4129 eV (363.28 nm)	0.0030

HOMO: MO147, LUMO: MO148

Table 8. Molecular-Orbital Populations of **Irph** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %				
		Ir	ph-dipy		ppy	
			dipy	ph	phenyl	pyridine
MO151(LUMO+3)	-0.03262	4.95	2.25	0.21	12.25	80.34
MO150(LUMO+2)	-0.04833	5.60	1.80	0.06	21.89	70.65
MO149(LUMO+1)	-0.05088	4.53	2.43	0.02	25.49	67.53
MO148(LUMO)	-0.07054	2.79	84.19	9.97	0.91	2.14
MO147(HOMO)	-0.18835	53.22	4.62	0.05	35.57	6.54
MO146(HOMO-1)	-0.18917	0.12	95.95	3.06	0.45	0.42
MO145(HOMO-2)	-0.20401	58.13	26.70	0.11	6.28	8.78
MO144(HOMO-3)	-0.20512	57.50	26.01	0.28	8.82	7.39

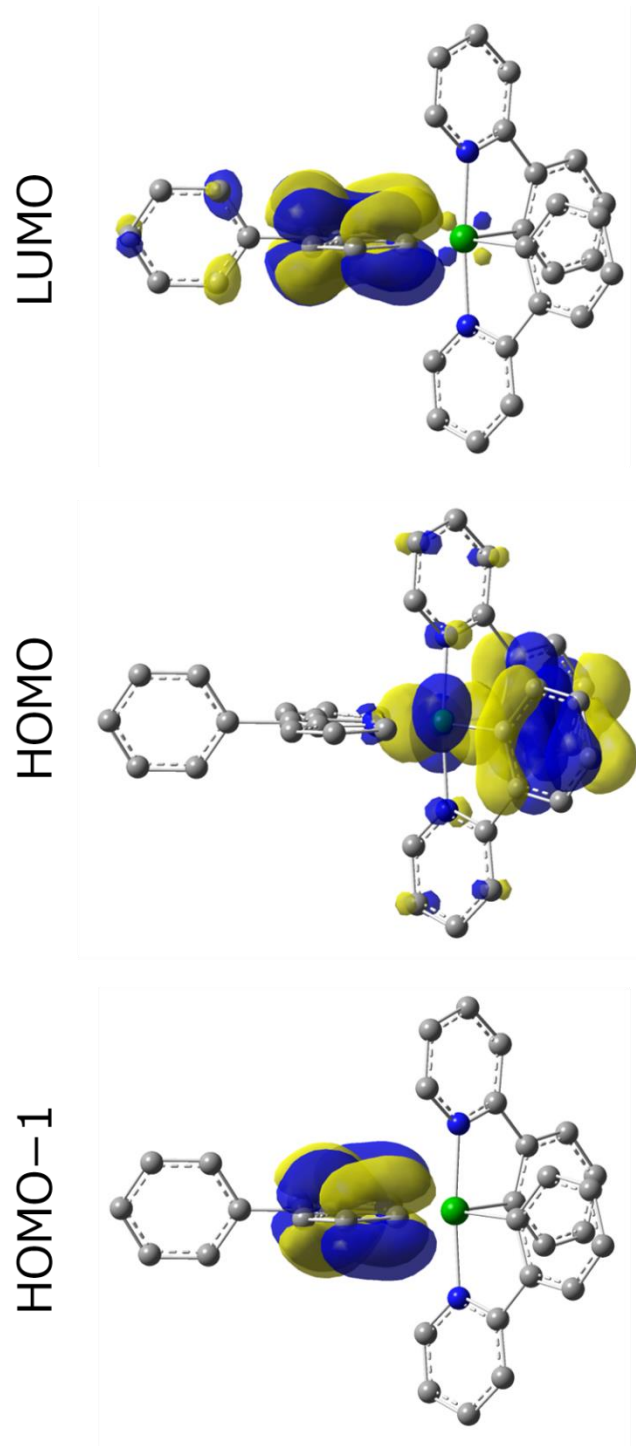


Figure 10. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **Irph**.

1-7. IrBph, IrNph, Irph の発光特性

IrBph, IrNph, Irph は、LC 吸収帯に対応する 532 nm 励起による弱い赤~近赤外発光を室温、脱気したトルエン溶液中で示した。発光スペクトルを Figure 11 に、発光特性を Table 10 に示す。また、TD-DFT 計算によって計算された三重項励起状態(T_1)を Table 10-12 に示す。

IrBph, IrNph, Irph の発光寿命は全て数マイクロ秒であり、**IrBph, IrNph, Irph** の発光は三重項励起状態からの燐光を示す。**IrBph** ($\lambda_{em} = 710$ nm)は **IrNph, Irph** ($\lambda_{em} = 691$ nm)の振動構造を示す典型的なジピリナト配位子部位の $^3\pi\pi^*$ 励起状態に基づく発光スペクトルと比較してレッドシフトしブロードな発光スペクトルを示した。**IrBph** の低いエネルギーでブロードな発光は $^3MLCT, ^3LLCT$ と $^3\pi(aryl)-p(B)CT$ のような CT タイプの励起状態の寄与によって説明される。TD-DFT 計算によって、**IrBph** は $\pi(aryl)-p(B)CT$ が最低三重項励起状態(T_1)に寄与することを示し、一方で **IrNph, Irph** はジピリナト部分における $\pi\pi^*$ 遷移に帰属されることが明らかにされた。 T_1 における $n(N)$ 軌道の寄与の欠損は恐らく El-Sayed 則によって予期される $n(N)-\pi^*(dipyrrinato)CT$ に対する小さな一重項-三重項エネルギーギャップのためであると推測された。そのため、**IrNph** は **Irph** と似たような $^3\pi\pi^*$ 励起状態に基づく発光を示した。

IrBph, IrNph, Irph の発光量子収率(Φ_{em})は 298 K で脱気されたトルエン溶液中で調査された。**IrBph** ($\Phi_{em} = 0.01$) は **IrNph** ($\Phi_{em} = 0.08$), **Irph** ($\Phi_{em} = 0.06$)より著しく小さい値を示した。一方で、**IrBph, IrNph, Irph** の励起寿命(τ_{em})は 2.4-3.0 μs と違いがなかった。**IrBph, IrNph, Irph** の励起寿命は、他のジピリナトイリジウム錯体($\tau_{em} = 4.3-12.9$ μs)^[4]と比較して短い、**IrNph** の Φ_{em} と τ_{em} は最も良い。ジピリナトイリジウム錯体の発光は弱い($\Phi_{em} < 0.1$)ので、無輻射失活速度定数(k_{nr})が輻射速度定数(k_r)より影響を及ぼす。実際、**IrNph** は Table 10 に示すように、他の錯体と比較して小さい $k_{nr} = 3.2 \times 10^5 s^{-1}$ を示したが、**IrNph, Irph** の k_r ($\sim 2.5 \times 10^4 s^{-1}$)は同等であった。発光スペクトルと TD-DFT 計算によって示されたように、発光遷移における **IrNph, Irph** の電子的構造が似ているため、これらの結果は合理的である。また、**IrNph, Irph** の k_r が Thompson らによって報告されたメシチル基を持つジピリナトイリジウム錯体の値($k_r = 1.6 \times 10^4 s^{-1}$)より大きかった^[4]。しかしながら、錯体におけるフェニル基もしくはフェニレン基の回転挙動はメシチル錯体より大きな k_{nr} 値を与えた。**IrBph** の k_{nr} 値は励起状態における電荷分離特性のために **IrNph, Irph** の k_{nr} 値より大きい値を示した。

IrBph の励起状態における電荷分離特性は、より大きな外圏再配向エネルギーを与え、基底状態への効率的な熱失活を引き起こしたと推測される。結果として、**IrBph** は **IrNph**, **Irph** の k_{nr} 値より大きい値を示した。

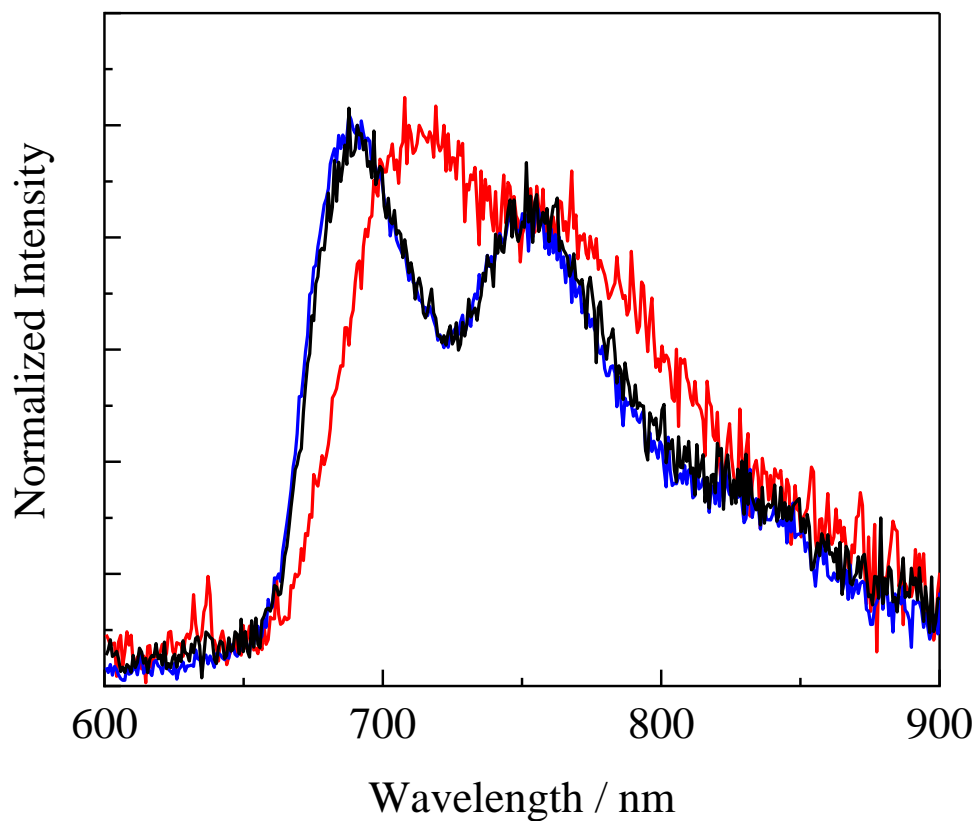


Figure 11. Emission spectra of **IrBph** (red), **IrNph** (blue) and **Irph** (black) in toluene.

Table 9. Spectroscopic and Photophysical Properties of **IrBph**, **IrNph** and **Irph** in Toluene at 298 K.

Complex	λ_{em} / nm	Φ_{em}	$\tau_{em} / \mu\text{s}$	k_r^a / s^{-1}	k_{nr}^a / s^{-1}
IrBph	710	0.01	2.4	4.2×10^3	1.7×10^6
IrNph	691	0.08	3.0	2.7×10^4	3.2×10^5
Irph	691	0.06	2.7	2.2×10^4	5.5×10^5

^aCalculated by the equation, $\Phi_{em} = k_r / (k_r + k_{nr}) = k_r \tau_{em}$.

Table 10. Calculated Triplet Excited States of **IrBph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO213 → MO215	1.7591 eV (704.80 nm)
T2	MO203 → MO215 (14%)	2.3770 eV (521.59 nm)
	MO211 → MO216 (17%)	
	MO214 → MO215 (69%)	
T3	MO212 → MO215	2.4397 eV (508.19 nm)
HOMO: MO214, LUMO: MO215		

Table 11. Calculated Triplet Excited States of **IrNph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO189 → MO192	1.7944 eV (690.94 nm)
T2	MO183 → MO192 (20%)	2.4266 eV (510.93 nm)
	MO190 → MO192 (80%)	
T3	MO188 → MO192 (78%)	2.4706 eV (501.85 nm)
	MO191 → MO192 (22%)	
HOMO: MO191, LUMO: MO192		

Table 12. Calculated Triplet Excited States of **Irph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO146 → MO148	1.7873 eV (693.69 nm)
T2	MO140 → MO148 (21%)	2.4223 eV (511.85 nm)
	MO147 → MO148 (79%)	
T3	MO145 → MO148	2.4710 eV (501.75 nm)
HOMO: MO147, LUMO: MO148		

1-8. IrBph に対するフッ化物イオン添加効果

IrBph の励起状態に $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の寄与は、アリールホウ素部位の p(B) 軌道にフッ化物イオンの自発的な配位がトリアアリールホウ素化合物の吸収・発光スペクトルを劇的な変化を引き起こすことから、フッ化物イオンの添加によって証明されている。Figure 22–23 は、フッ化物イオン源としてフッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAF) の有無における **IrBph** の吸収スペクトル、発光スペクトルを示す。その顕著な $\pi\pi^*$ 吸収帯は 484 nm に淡色シフトした。顕著な吸収帯の変化はフッ化物イオンが配位したトリアアリールホウ素基の電子供与性のためにジピリナト部位の π^* 軌道の不安定化によって説明されることができると推測される。300–350 nm の吸収帯もまた、フッ化物イオンの存在において著しく減少した。それ故、**IrBph** における 330 nm 付近の顕著な吸収帯は、 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT に帰属される。発光スペクトルはフッ化物イオンの添加に伴い劇的な変化を示した。発光極大波長は 667 nm にシフトし、発光スペクトルにおいて明確な振動構造が観測された。これらのスペクトル応答は、発光性三重項励起状態に $^3\text{MLCT}$ 、 $^3\text{LLCT}$ や三重項 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT のような CT 特性の寄与がフッ化物イオンの添加に伴い著しく減少し、フッ化物イオンが配位した **IrBph (IrBph-F)** の発光遷移が $^3\pi\pi$ 励起状態に変化したことを示す。Table 13–15 に示す TD-DFT 計算結果と Figure 24 に示す Kohn–Sham 分子軌道によって、これらの結果を指示している。結果として、ビスシクロメタレート型アリールホウ素置換基を有するジピリナトイリジウム錯体におけるジメシチルボリル基は、錯体の励起状態に CT 特性を導入することができることを結論づけた。

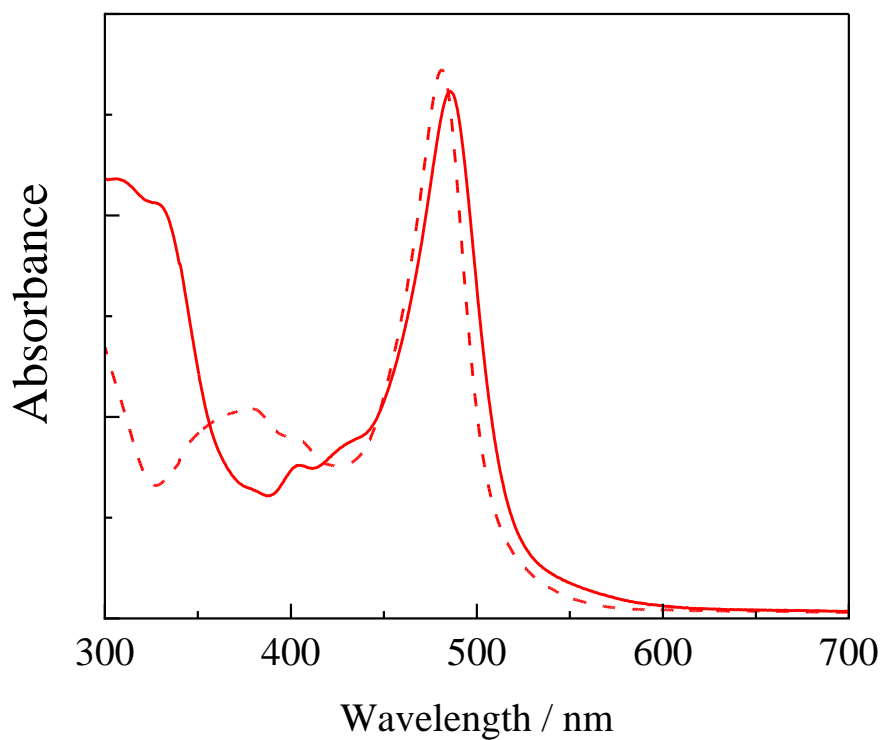


Figure 12. Absorption spectra **IrBph** in the absence (solid line) and presence (broken line) of TBAF in toluene at 298 K.

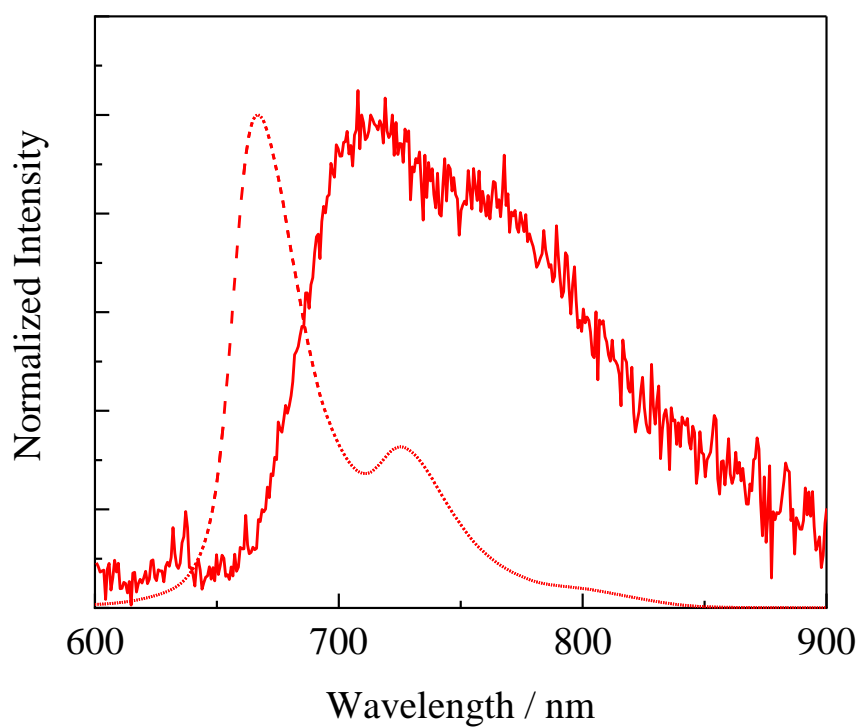


Figure 13. Emission spectra **IrBph** in the absence (solid line) and presence (broken line) of TBAF in toluene at 298 K.

Table 13. Calculated Excited States of **IrBph-F⁻** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO216 → MO220 (16%) MO219 → MO220 (84%)	2.7050 eV (458.36 nm)	0.0441
S2	MO215 → MO220 (84%) MO217 → MO220 (16%)	2.8007 eV (442.70 nm)	0.0062
S3	MO216 → MO220 (15%) MO218 → MO220 (85%)	2.8884 eV (429.24 nm)	0.0178
S4	MO215 → MO221 (47%) MO217 → MO221 (39%) MO218 → MO221 (14%)	2.9353 eV (422.38 nm)	0.0144
S5	MO215 → MO221 (57%) MO217 → MO220 (22%) MO219 → MO221 (21%)	2.9423 eV (421.38 nm)	0.0271
S6	MO214 → MO220 (37%) MO216 → MO220 (53%) MO217 → MO221 (10%)	2.9525 eV (419.94 nm)	0.1507
S7	MO215 → MO222 (36%) MO217 → MO222 (47%) MO218 → MO222 (17%)	3.0091 eV (412.03 nm)	0.0006
S8	MO215 → MO222 (80%) MO219 → MO222 (20%)	3.0204 eV (410.49 nm)	0.0048
S9	MO217 → MO220 (81%) MO218 → MO220 (19%)	3.0498 eV (406.54 nm)	0.1626
S10	MO217 → MO221 (24%) MO219 → MO221 (76%)	3.0886 eV (401.43 nm)	0.0005

HOMO: MO219, LUMO: MO220

Table 14. Molecular-Orbital Populations of **IrBph-F⁻** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %							
		Ir	Mes ₂ BFph-dipy					ppy	
			dipy	ph	B	F	Mes ₂	phenyl	pyridine
MO223(LUMO+3)	-0.01281	5.25	2.62	0.19	0.00	0.00	0.00	12.33	79.61
MO222(LUMO+2)	-0.02844	5.54	1.73	0.05	0.00	0.00	0.00	22.87	69.81
MO221(LUMO+1)	-0.03128	4.16	2.82	0.07	0.00	0.00	0.00	26.13	66.82
MO220(LUMO)	-0.03955	3.24	83.47	8.26	0.03	0.04	0.49	1.56	2.91
MO219(HOMO)	-0.15374	0.02	2.51	16.28	2.17	2.29	76.70	0.01	0.02
MO218(HOMO-1)	-0.15873	0.01	8.84	2.20	0.93	1.24	86.69	0.03	0.06
MO217(HOMO-2)	-0.16066	0.18	84.64	4.09	0.08	0.13	10.11	0.28	0.49
MO216(HOMO-3)	-0.16715	0.25	5.38	23.46	3.06	4.69	62.98	0.13	0.05

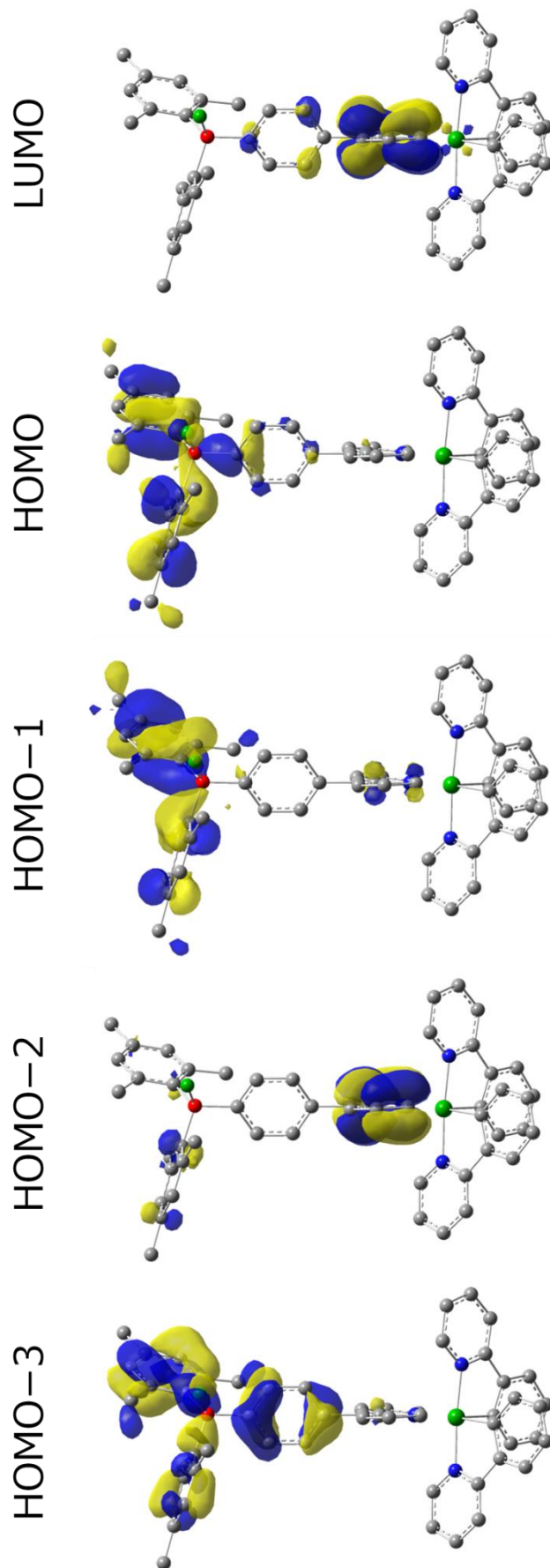


Figure 14. Kohn-Sham Molecular Orbitals of IrBph-F⁻.

Table 15. Calculated Triplet Excited States of **IrBph**-F⁻ in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO217 → MO220 (75%)	1.8668 eV (664.16 nm)
	MO218 → MO220 (25%)	
T2	MO204 → MO220 (12%)	2.5720 eV (482.05 nm)
	MO212 → MO220 (22%)	
	MO215 → MO220 (39%)	
	MO217 → MO220 (11%)	
	MO219 → MO220 (16%)	
T3	MO211 → MO220 (18%)	2.5921 eV (478.32 nm)
	MO212 → MO220 (42%)	
	MO214 → MO220 (10%)	
	MO216 → MO220 (15%)	
	MO219 → MO220 (15%)	

HOMO: MO219, LUMO: MO220

1-9. 結論

第一章では、電子求引基であるジメシチルボリル基、電子供与基であるジフェニルアミノ基を持つ新規ジピリナトイリジウム(III)錯体 **IrBph**, **IrNph** を合成し、それらの結晶構造、分光学的、光物理学特性を詳細に明らかにした。ジピリナト配位子のメソ位に導入された置換基は、錯体の分子構造、電子的構造に影響を与える。特に、**IrBph** は $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}$ の寄与のために CT 特性を持つ三重項励起状態由来の特徴的な発光を示した。これらの結果は、ジピリナト金属錯体の電子的構造においてホウ素や窒素のような典型元素の影響を明らかにした。したがって、これらの置換基は錯体の分光学的、光物理学特性を変えるための新しい選択の一つになるかもしれない。

1-10. 参考文献

- (1) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431–1432.
- (2) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6.
- (3) Tsuboyama, A.; Hironobu Iwawaki; Manabu Furugori; Taihei Mukaide; Jun Kamatani; Satoshi Igawa; Takashi Moriyama; Seishi Miura; Takiguchi, T.; Okada, S.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971–12979.
- (4) Hanson, K.; Tamayo, A.; Diev, V. V.; Whited, M. T.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6077–6084.
- (5) You, N.; Park, S. Y. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3820–3826.
- (6) Vadavi, R. S.; Kim, H.; Lee, K. M.; Kim, T.; Lee, J.; Lee, Y. S.; Lee, M. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 31–34.
- (7) Zhao, Q.; Li, F.; Liu, S.; Yu, M.; Liu, Z.; Yi, T.; Huang, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9256–9264.
- (8) Swamy P, C. A.; Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 993–995.
- (9) Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 767–768.
- (10) Das, S.; Gupta, I. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *60*, 54–60.
- (11) Cohen, S. M.; Halper, S. R. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *341*, 12–16.

第二章

アリールホウ素置換基を有するジピリナト白金(II)錯体の構造異性体:

合成、構造解析、分光学的特性

2-1. 緒言

1983年に von Zelewsky らは初めてのシクロメタレート型ホモレプティック白金錯体 $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ を報告した^[1]。この報告を境に、様々なシクロメタレート型白金(II)錯体の合成、光物性調査が盛んに行われるようになった (Figure 1)^[2]。白金(II)錯体は d^8 平面正方形型構造を取り、配位子の構造、温度、媒質、濃度に依存して、MLCT、LC遷移や metal-metal-to-ligand CT (MMLCT) 遷移に伴う興味深い発光を示す (Figure 2)。これは、白金(II)錯体の基底状態、励起状態に関与している軌道エネルギーが非常に鋭敏に反応しているからである。

序論にて、ジピリナト金属錯体の中心金属イオンには、ホウ素、アルミニウムのような典型元素を始め、鉄、コバルト、銅といった前周期遷移金属元素を用いた報告例が多いことを述べた。そのため、後周期遷移金属元素を用いたジピリナト金属錯体の報告例は極めて少ない。第一章にて、

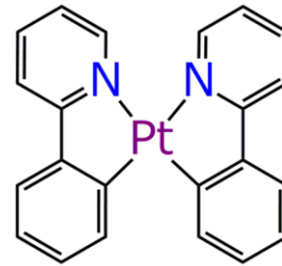


Figure 1. Molecular Structure of $\text{Pt}(\text{ppy})_2$.

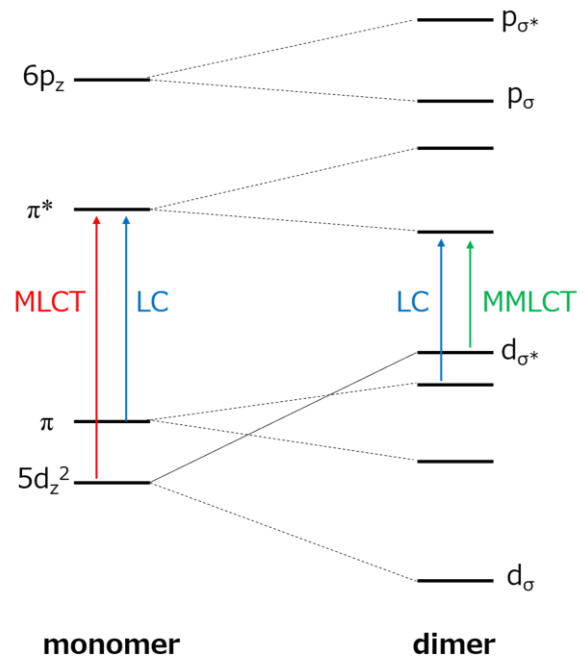


Figure 2. Schematic Molecular Orbital Diagram Illustrating Monomer And Dimer Platinum(II) Complexes.

後周期遷移金属元素の一つであるイリジウム原子を用いたアリールホウ素置換基を有するヘテロレプティックジピリナトイリジウム錯体 **IrBph** について報告した。**IrBph** は補助配位に ppy 配位子を持つヘテロレプティック型錯体の構造を取る。**IrBph** はイリジウム錯体部位に起因する MLCT、アリールホウ素置換基部位に起因する $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT に加え、ppy 配位子のフェニル基からジピリナトホウ素配位子への LLCT との相乗的な光物性を示した。そのため、第一章で報告したアリールホウ素置換基を有するジピリナト金属錯体は補助配位子による影響を強く受けており、純粋なジピリナト金属錯体の光物性を見ているとは言い難い。

ジピリナト配位子を用いた白金(II)錯体の報告例は、他の金属錯体と比較して極めて少ない。2010年に Baudron らは、シクロメタレート型配位子である ppy 配位子を補助配位子として持つ初めてのヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **1** (Figure 3) の合成、構造解析、光物性を報告した^[3]。錯体 **1** の構造は、白金原子を中心とした平面構造を示すが、ジピリナト配位子の二つのピロール環は同一平面上になく歪んだ構造をとった。錯体 **1** は、マイクロ秒オーダーの励起寿命を持ち、対応するパラジウム(II)錯体とは異なり、室温下で燐光を示した。その燐光は室温、低温に関係なく、特徴的なジピリナト配位子由来の振動構造を示す $^3\pi\pi^*$ 励起状態からの発光を示した (Figure 4)。

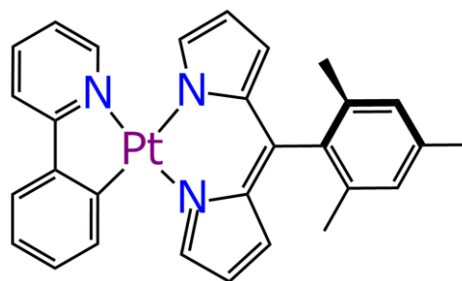


Figure 3. Molecular Structure of Complex **1**.

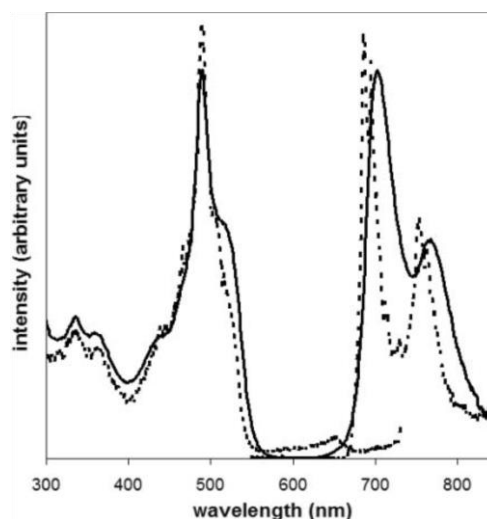


Figure 4. Emission and Excitation Spectra of Complex **1** in CH_2Cl_2 at 293 (Solid Line) and 77 K (Dotted Line)^[3].

アリールホウ素置換基を有する白金(II)錯体の報告例はいくつかある^[4-10]。2006年に喜多村らは、Figure 5に示した白金(II)ターピリジン錯体にアリールホウ素置換基を導入した白金(II)錯体 **2** を報告した^[11]。錯体 **2** は、アリールホウ素置換基導入により MLCT 吸収帯のモル吸光係数が増大した。また、一般的に白金(II)ターピリジン錯体は、室温・希薄溶液中では発光を示さないが、アリールホウ素置換基を導入することによりクロロホルム溶液において発光量子収率(Φ_{em}) = 0.02、発光寿命(τ_{em}) = 0.6 μ s を示すことを明らかにした。錯体 **2** は、遷移金属錯体の MLCT とアリールホウ素化合物の電荷分離状態である $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT を組み合わせた発光性金属錯体の初めての報告例である。2014年にBelzileらはppy配位子のピリジン側にジメシチルボリル基を、フェニル基側にジフェニルアミノ基を導入したシクロメタレート型配位子と補助配位子としてacac配位子を用いた白金(II)錯体 **3** を報告した (Figure 5)^[12]。錯体 **3** はジクロロメタン溶液において発光量子収率(Φ_{em}) = 0.79、発光寿命(τ_{em}) = 67.4 μ s という極めて優れた光物性を示した。錯体 **2**、**3** は両方ともフッ化物イオンを添加することで、発光強度が減少し消光した。そのため、励起状態においてアリールホウ素置換基が光物性に重要な役割を果たしていることを示した。また、2012年にWangらにはアリールホウ素置換基を導入したNCN型白金(II)錯体 **4** を報告した (Figure 5)^[13]。錯体 **4** はアリールホウ素置換基を持たない錯体と比較して、優れた発光特性と電界発光スペクトルの半値幅の狭さや駆動電圧の低下からLED材料としての可能性を示した。

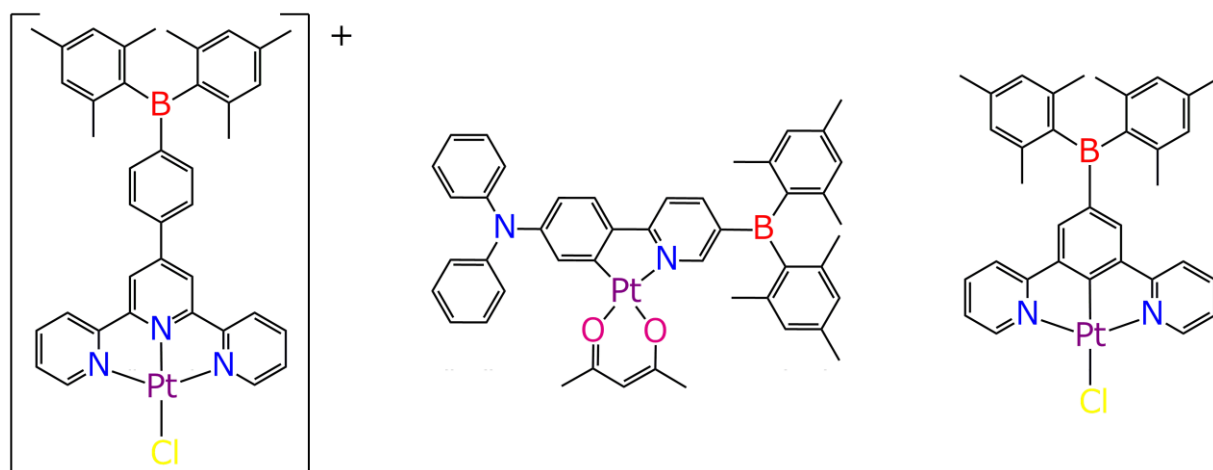


Figure 5. Molecular Structures of Complex **2** (left), **3** (middle) and **4** (right).

本章では、新規ホモレプティックジピリナト白金(II)錯体の合成、光物性の調査を念頭におき、ジピリナト配位子のメソ位にジメシチルボリル基、ジフェニルアミノ基、フェニル基を導入した白金(II)錯体 **PtBph**, **PtNph**, **Ptph** について報告する。結果としてジピリナト白金(II)錯体は置換基によって物性が大きく異なることを明らかにした。アリアルホウ素置換基を有するジピリナト白金(II)錯体は興味深いことに白金原子周りの構造が異なる二種の構造異性体(**PtBph**, **PtBph'**)を示し、構造の違いから異なる発光特性を示すことが明らかにし、一方で、**PtNph** はジフェニルアミノ基由来の励起三重項分子内電荷遷移に基づく発光を示した。これらの結果は、TD-DFT 計算によって支持された。また、全ての錯体は、白金源としてヘキサフルオロアセチルアセトン (**hfacH**) を持つ $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ を用いて合成され、副生成物として、新規ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** が生成された。それら副生物の分光測定も併せて報告する。

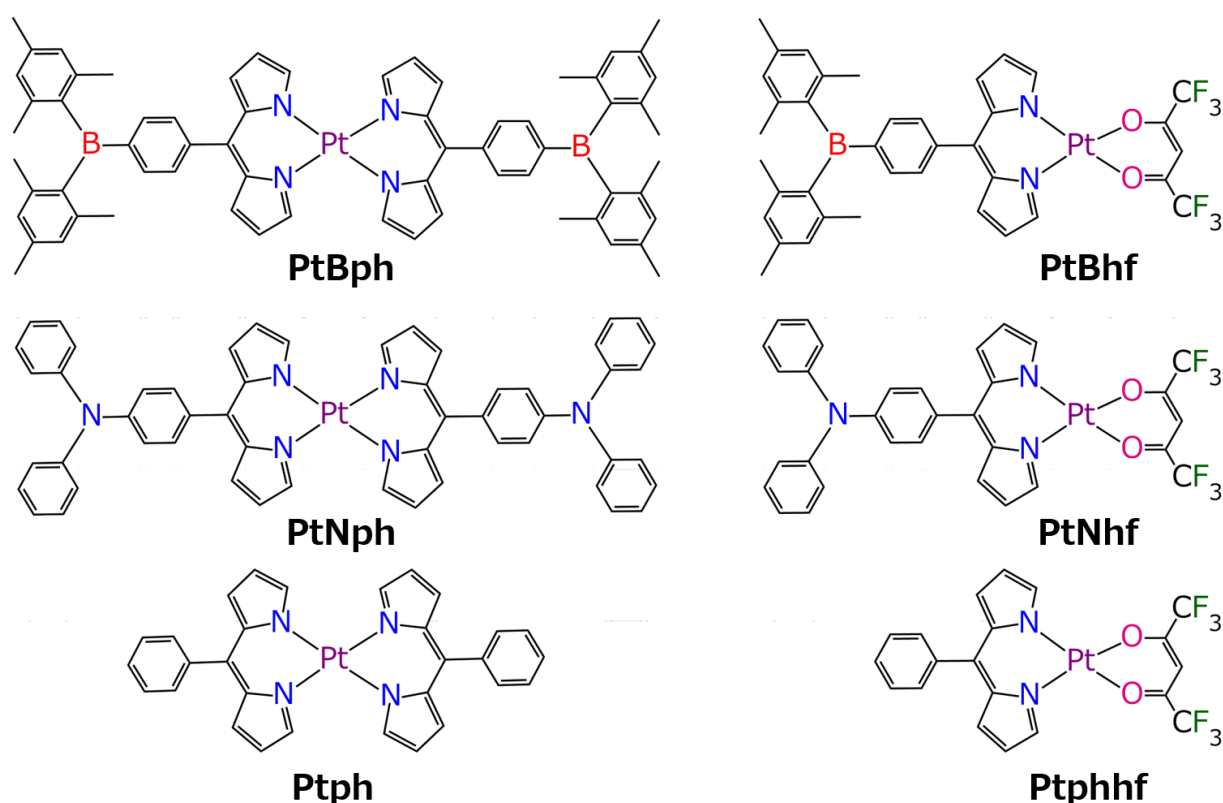
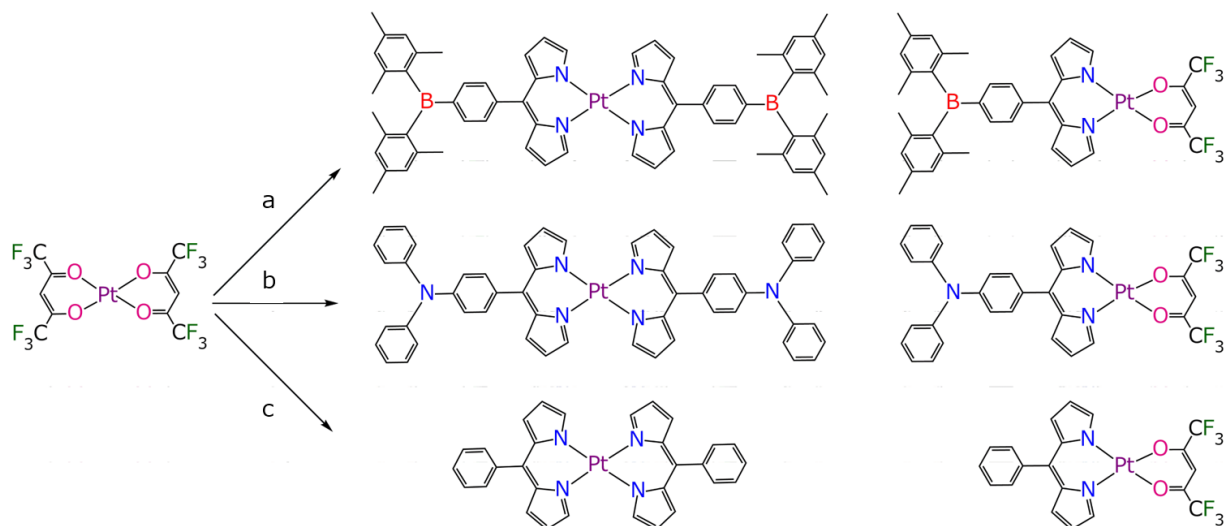


Figure 6. Molecular Structures of Dipyrinato Platinum(II) Complexes.

2-2. ジピリナト白金(II)錯体の合成

白金源 $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ は既報に従って合成した^[14]。白金源に $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ を用いた理由として、 $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ は有機溶媒に対して高い溶解性を示すからである。また、一般的に白金錯体の合成に用いられる $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ を用いた場合、水や2-エトキシエタノールのような溶媒中での反応が必要とされるが、ジピリナト配位子がこれらの溶媒中での反応に不安定であることも要因の一つである。前章でのジピリナトイリジウム錯体の合成法を参考にして、Scheme 1 に示すように THF 中で対応するジピリナト配位子と $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ との還流反応によって、ジピリナト白金(II)錯体の合成を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー、GPC によって単離精製した。各錯体の収率は、Scheme 1 に載せている。収率の向上に向けて、様々な反応条件の検討を行ったが反応の再現性において、THF 中での反応が最も良いという結論に至った。全てのジピリナト白金(II)錯体は $^1\text{H NMR}$, HR-FAB-MS によって同定された。



Scheme 1. Synthesis of dipyrinato platinum(II) complexes; a) 5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}dipyrin, b) 5-{4-N,N-diphenylamino}phenyl}dipyrin, c) 5-phenyldipyrin. All reactions were carried out by refluxing in THF for three days.

PtBph, PtBph', PtBhf の合成

100 mL ナスフラスコに 5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}dipyrrin (202.1 mg, 0.43 mmol)、Pt(hfac)₂ (141.3 mg, 0.23 mmol)、THF (40 mL)を加え、Ar 雰囲気下で一晩還流した。溶液の色は濃い黄緑色から赤橙色に変化していた。溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー (Silica, CH₂Cl₂, *R_f*=0.95)、GPC (CHCl₃) により **PtBph, PtBph', PtBhf** を単離した。 **PtBph, PtBph'**を再結晶 (CH₂Cl₂/*n*-pentane)を行い、茶色結晶を析出した。¹H NMR, HR-FAB-MS, 単結晶 X 線結晶構造解析により、平面型と歪んだ四面体型の錯体として同定した。**PtBhf** は、¹H NMR, HR-FAB-MS により同定された。

Bis[5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}diyprrinato]platinum(II) (PtBph). Yield: 3%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.63 (4H, d, *J* = 7.7 Hz, 2,6-Ar-H of phenylene), 7.57 (4H, d, *J* = 7.9 Hz, 3,5-Ar-H of phenylene), 7.48 (4H, s, 1,9-Ar-H of pyrrole), 6.87 (8H, s, *m*-Ar-H of mesityl), 6.80 (4H, dd, *J* = 1.1, 4.3 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.45 (4H, dd, *J* = 1.6, 4.5 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole), 2.34 (12H, s, *p*-CH₃ of mesityl), 2.08 (24H, s, *o*-CH₃ of mesityl). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ/ppm: 150.5, 147.2, 146.5, 141.7, 140.9, 140.6, 139.0, 135.4, 135.1, 130.6, 130.0, 128.3, 116.6, 23.7, 21.4. HR-FAB-MS (CH₂Cl₂) *m/z*: 1129.4965 (calculated for [M]⁺ (C₆₆H₆₄N₄¹¹B₂¹⁹⁵Pt⁺): 1129.4965).

Bis[5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}diyprrinato]platinum(II) (PtBph'). Yield: 1%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8.39 (1H, s, Ar-H of pyrrole), 7.96 (1H, t, $J = 1.9$ Hz, Ar-H of pyrrole), 7.69 (2H, m, Ar-H of phenylene), 7.60 (6H, m, Ar-H of phenylene), 7.36 (2H, m, Ar-H of pyrrole), 7.32 (1H, t, $J = 1.7$ Hz, Ar-H of pyrrole), 6.89 (2H, m, Ar-H of pyrrole), 6.88 (8H, d, $J = 3.78$ Hz, *m*-Ar-H of mesityl), 6.73 (1H, dd, $J = 1.5, 4.5$ Hz, Ar-H of pyrrole), 6.69 (1H, t, $J = 2.6$ Hz, Ar-H of pyrrole), 6.59 (1H, dd, $J = 1.5, 4.5$ Hz, Ar-H of pyrrole), 6.54 (1H, dd, $J = 1.5, 4.6$ Hz, Ar-H of pyrrole), 6.47 (1H, dd, $J = 1.7, 4.5$ Hz, Ar-H of pyrrole), 2.33 (12H, d, $J = 1.7$ Hz, *p*- CH_3 of mesityl), 2.08 (24H, d, $J = 2.20$ Hz, *o*- CH_3 of mesityl). HR-FAB-MS (CH_2Cl_2) m/z : 1130.5043 (calculated for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{66}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{B}_2\text{Pt}^+$): 1130.5044).

[5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}diyprrinato] (hexafluoroacetylacetonato)platinum(II) (PtBhf). Yield: 3%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7.78 (2H, s, 1,9-Ar-H of pyrrole), 7.58 (2H, d, $J = 7.74$ Hz, 2,6-Ar-H of phenylene), 7.44 (2H, d, $J = 7.74$ Hz, 3,5-Ar-H of phenylene), 6.85 (4H, s, *m*-Ar-H of mesityl), 6.66 (2H, d, $J = 4.27$ Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.45 (2H, dd, $J = 1.59, 4.27$ Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole), 6.34 (1H, s, CH of hfac), 2.32 (6H, s, *p*- CH_3 of mesityl), 2.05 (12H, s, *o*- CH_3 of mesityl). FAB-MS (CH_2Cl_2) m/z : 869.22.

アリールホウ素置換基を有するジピリナト白金(II)錯体の著しく低い収率に関して、溶媒としてトルエンを用いて反応を行うと、ジピリナト配位子が分解してしまう。また、反応温度を室温で行うと錯形成が行われないことが分かった。さらに、 $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ の代わりに K_2PtCl_4 を用いて反応を行うと、目的の生成物は得られなかった。反応時間を一晩で行うと、ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体のみが得られた。

PtNph, PtNhf の合成

100 mL ナスフラスコに 5-{4-*N,N*-diphenylamino}phenyl}dipyrrin (115 mg, 0.34 mmol), Pt(hfac)₂ (89 mg, 0.17 mmol), THF (40 mL)を加え、Ar 雰囲気下で一晩還流した。溶液の色は濃い黄緑色から赤橙色に変化していた。溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー(Silica, CH₂Cl₂, *R_f* = 0.97)、GPC (CHCl₃) により **PtNph** と **PtNhf** を単離した。**PtNph** は、再結晶 (toluene/*n*-hexane)により橙色結晶を得た。**PtNph** は、¹H NMR, HR-FAB-MS, 単結晶 X 線結晶構造解析により、平面型の錯体として同定した。**PtNhf** は、¹H NMR, HR-FAB-MS により同定された。

Bis[5-{4-(*N,N*-Diphenylamino)phenyl}diyprinato]platinum(II) (PtNph). Yield: 5%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.49–7.46 (4H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 7.45 (4H, *s*, 1,9-Ar-H of pyrrole), 7.35–7.31 (8H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 7.21–7.20 (8H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 7.15–7.08 (8H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 6.96 (4H, *dd*, *J* = 1.22, 4.39 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.47 (4H, *dd*, *J* = 1.65, 4.33 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ : 150.1, 148.6, 147.6, 147.5, 135.9, 131.6, 130.8, 130.5, 129.5, 125.1, 123.6, 121.2, 116.2. HR-FAB-MS (CH₂Cl₂); *m/z*: [M]⁺, calculated for C₆₆H₆₄N₆Pt⁺, 967.2960; found, 967.2962.

[5-{4-(*N,N*-Diphenylamino)phenyl}diyprinato](hexafluoroacetylacetonato)platinum(II) (PtNhf). Yield: 4%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.77 (2H, *s*, 1,9-Ar-H of pyrrole), 7.34–7.30 (6H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 7.20–7.18 (4H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 7.12–7.08 (4H, *m*, Ar-H of phenylene or phenyl), 6.86 (4H, *dd*, *J* = 1.46, 4.39 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.47 (4H, *dd*, *J* = 1.83, 4.39 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole), 6.33 (1H, *s*, CH of hfac). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ : 146.0, 132.3, 131.6, 129.5, 125.3, 123.9, 120.9, 116.7. HR-FAB-MS (CH₂Cl₂); *m/z*: [M]⁺, calculated for C₃₂H₂₁F₆N₃Pt⁺, 788.1195; found, 788.1186.

Ptph, Ptphhf の合成

100 mL ナスフラスコに Pt(hfac)₂ (134 mg, 0.22 mmol), 5-phenyldiopyrrin (161 mg, 0.44 mmol), THF (40 mL)を加え、Ar 雰囲気下で一晩還流した。溶液の色は濃い黄緑色から赤橙色に変化していた。溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー(Silica, CH₂Cl₂, R_f=0.95)、GPC (CHCl₃), 再結晶 (toluene/*n*-hexane)により橙色結晶を得た。Ptph は、¹H NMR, HR-FAB-MS, 単結晶 X 線結晶構造解析により、平面型の錯体として同定した。Ptphhf は、¹H NMR, FAB-MS により同定された。

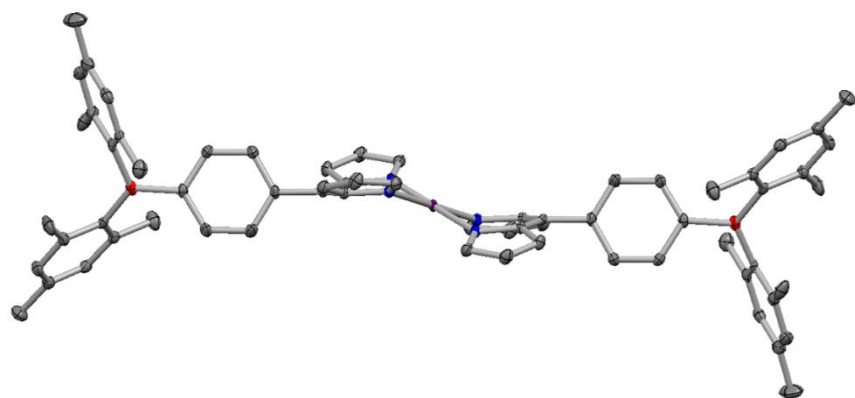
Bis(5-phenyldiopyrrinato)platinum(II) (Ptph). Yield: 5%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7.59 (4H, dd, *J* = 1.4, 7.4 Hz, 2,6-Ar-H of phenylene), 7.49 (10H, m, 1,9-Ar-H of pyrrole and 3,5-Ar-H of phenylene), 6.82 (4H, dd, *J* = 1.2, 4.5 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole), 6.46 (4H, dd, *J* = 1.7, 4.4 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ: 150.4, 147.3, 137.4, 135.8, 130.7, 130.4, 128.7, 127.4, 116.4. HR-FAB-MS (CH₂Cl₂) *m/z*: 633.1492 (calculated for [M]⁺ (C₃₀H₂₂N₄Pt⁺): 633.1492).

(5-phenyldiopyrrinato)(hexafluoroacetylacetonato)platinum(II) (Ptphhf). Yield: 3%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.78 (2H, s, 1,9-Ar-H of pyrrole), 7.50–7.43 (5H, *m*, Ar-H of phenyl), 6.70 (2H, dd, *J* = 1.46, 4.51 Hz, 2,8-Ar-H of pyrrole), 6.45 (2H, dd, *J* = 1.83, 4.57 Hz, 3,7-Ar-H of pyrrole), 6.35 (1H, s, CH of hfac). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) δ: 147.0, 146.4, 136.8, 132.4, 130.3, 129.0, 127.5, 118.8, 116.8, 116.0. HR-FAB-MS (CH₂Cl₂); *m/z*: [M]⁺, calculated for C₂₀H₁₂F₆N₂Pt⁺, 621.0451; found, 621.0451.

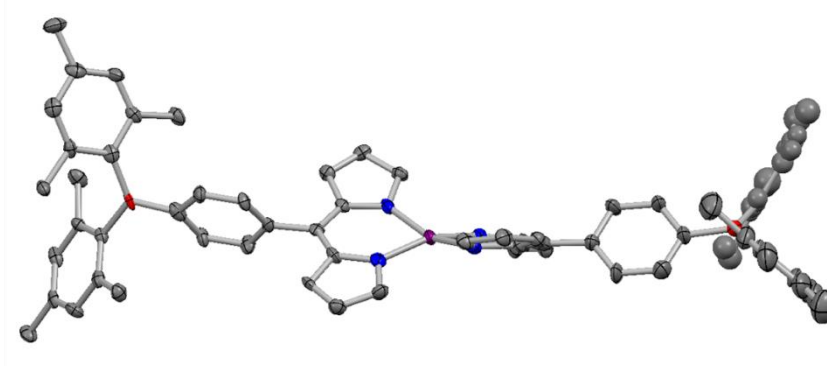
2-3. PtBph, PtBph', PtNph, Ptph の単結晶 X 線構造解析

PtBph, PtBph', PtNph, Ptph は単結晶 X 線構造解析によって、構造を明らかにしている (Figure 7)。**PtBph, PtNph, Ptph** は、そのジピリナト配位子部分が PtN₄ 平面から 149–151°の角度で配位した平面四角形配位構造を示す。三つの錯体とも結合長、ジピリナト配位子部分と架橋アリール基との二面角もほぼ同じ値を示す。このことから、ジピリナト白金(II)錯体では、それぞれの錯体の置換基における電子的効果、立体障害による影響がないことが分かった。また、ジピリナト配位子部分における二つのピロール環は 32–35°の角度で湾曲していた。そのような構造学的特徴はジピリナト配位子の 1、9 位の水素原子間での配位子間立体障害によって引き起こされる。似たような構造は、Pt(bph)(phen) (bphH₂ : biphenyl, phen : 1,10-phenanthroline)でも報告されている^[15]。一方で、**PtBph'**におけるピロール環の窒素原子は白金中心に対して、歪んだ四面体構造を形成した。その二つのジピリナト平面は 43 度の二面角でねじれていた。**PtBph'**の Pt–N 間の距離は約 2.02 Å であり、**PtBph** の Pt–N 間の距離 2.01 Å に近い値を取る。また、二つのジピリナト平面は湾曲せず、平面状態を維持した。そのような歪んだ四面体構造を取る白金錯体は、Pt(bph)(bpy) (bpy = 2,2'-bipyridine)や bpy 配位子を持つ他の白金錯体でも報告されている^[15]。結果として、アリールホウ素置換基を有するジピリナト白金(II)錯体は、白金周りの配位構造が異なる構造異性体を形成したが、その形成理由に関しては明らかにできていない。**PtBph** と **PtBph'**の異性化反応は、二つの異性体間での小さな Gibbs エネルギー差 3.426 kcal/mol にも拘わらず観測されなかった。この様に、白金(II)錯体で同じ配位子を用いた構造異性体に関する報告はない。他の **PtNph, Ptph** では、このような構造異性体は得られていない。ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf, PtNhf, Ptphhf** の結晶化は、それらの高い溶解性のために、成功していない。

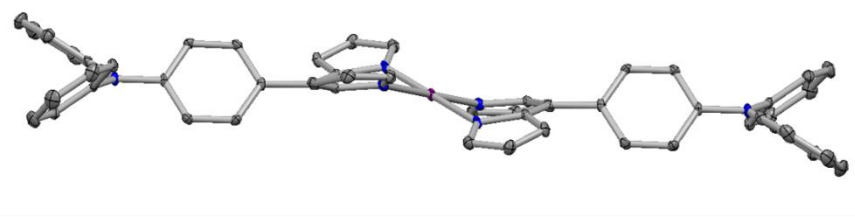
a)



b)



c)



d)

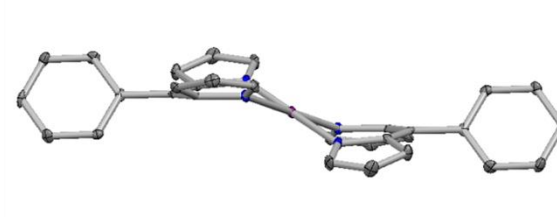


Figure 7. Perspective views (50% probability ellipsoids) of a) **PtBph**, b) **PtBph'**, c) **PtNph**, d) **Ptph**. Color code: C, gray; N, blue; B, red; Pt, purple. Hydrogen atoms and solvent are omitted for clarity.

2-4. PtBph, PtBph', PtNph, Ptpb の吸収特性

ここでは、ホモレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBph**, **PtBph'**, **PtNph**, **Ptpb** の吸収特性についてまとめる。各錯体の室温下、トルエン溶液中での吸収スペクトルを測定した。

PtBph のモル吸光係数

溶液濃度を $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。333, 413, 490 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $3.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 1.000、1.000、1.000 であった。

PtBph' のモル吸光係数

溶液濃度を $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。330, 433, 496 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $3.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999、0.998、0.998 であった。

PtNph のモル吸光係数

溶液濃度を $9.4 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $4.7 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。333, 413, 490 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $4.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999、0.999、1.000 であった。

Ptph のモル吸光係数

溶液濃度を $7.6 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。317, 409, 490 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $0.98 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $0.43 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999、0.999、0.999 であった。

トルエン溶液中でのジピリナト白金(II)錯体の吸収スペクトルを Figure 8–9 に示す。Figure 8 は構造異性体 PtBph, PtBph' の比較、Figure 9 はジピリナト配位子の置換基が異なる PtBph, PtNph, Ptph の比較を示す。各種錯体の吸収極大波長(λ_{abs})と対応するモル吸光係数(ϵ)を Table 1 にまとめる。吸収スペクトルに対して詳細な議論を行うために、PtBph, PtBph', PtNph, Ptph は TD-DFT 計算(Table 2–9)を行った。

Figure 8 において、PtBph, PtBph' は 330, 420, 480 nm 付近に顕著な吸収帯が観測された。これらの吸収帯は TD-DFT 計算 (Table 2–5) によって、480 nm 付近の吸収帯は、MLCT 遷移とジピリナト配位子の LC 遷移の混合遷移に帰属された。また、420 nm 付近の吸収帯はジピリナト配位子の LC 遷移に帰属された。この特徴的な遷移はヘテロレプティックジピリナトイリジウム(III)錯体では非常にブロードに観測されていた。加えて、300–350 nm 付近にある吸収帯は $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}$ に基づく分子内電荷遷移に帰属された。各吸収帯のモル吸光係数は多少違いが見られるが、吸収特性に対して構造の違いはほとんど影響しないことが分かった。興味深いことに、PtBph' の 430, 480 nm 付近の吸収帯は PtBph の吸収帯より僅かに長波長シフトした。これは、PtBph' の構造においてジピリナト部分における平面性の向上による安定化によるものと考察する。一方で、PtBph, PtBph' のモル吸光係数は、既に報告されているヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体のモル吸光係数より著しく大きな値を示した。

Figure 9 では、置換基の違いによる吸収特性の変化を調査している。PtNph, Ptph の各吸収帯も PtBph 同様に TD-DFT 計算 (Table 6–9) によって帰属した。PtNph の 480 nm 付近の吸収帯は、MLCT 遷移とジピリナト配位子の LC 遷移の混合遷移に、一方で、420 nm 付近の吸収帯は MLCT 遷移に帰属された。加えて、PtNph の 500 nm 付近の吸収帯はジフェニルアミノ基からジピリナト部位と白金原子への $n(\text{N})\text{-}\pi^*(\text{aryl}) \text{ CT}$ と

LMCT 遷移の混合した遷移であることが分かった。さらに、330 nm 付近の顕著な吸収帯は典型的な $n(\text{N})-\pi^*(\text{aryl})$ CT に基づく分子内電荷遷移に帰属された。**Ptph** において、480 nm 付近の吸収帯は、MLCT 遷移とジピリナト配位子の LC 遷移の混合遷移に帰属された。また、420 nm 付近の吸収帯はジピリナト配位子の LC 遷移に帰属された。

PtBph, PtBph', PtNph の吸収スペクトルは、**Ptph** の吸収スペクトルと比較してアリールホウ素置換基、アリールアミノ置換基の導入により、全波長領域におけるモル吸光係数が顕著に増大したことが分かった。Figure 10-13 に **PtBph, PtBph', PtNph, Ptph** の Kohn-Sham 分子軌道 (MOs) を示す。**PtBph, PtBph'** の場合、HOMO-3/HOMO-1/HOMO は白金の $d(t_{2g})$ 軌道とジピリナト配位子部位の π 軌道に分布している。一方、LUMO/LUMO+1 はジピリナト配位子部位の π^* 軌道と、適度にジメシチルボリル基部位に分布していることが分かった。この結果は、 $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT 遷移の大部分が 330 nm 付近の吸収帯に寄与しているが、錯体の励起状態における $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT による影響があることを示す。一方で、**PtNph** はアリールホウ素置換基とは全く異なる結果を示した。**PtNph** の場合、HOMO-1/HOMO はジフェニルアミノ基部位に分布している。一方、LUMO/LUMO+1 は白金の $d(e_g)$ 軌道とジピリナト配位子部位の π^* 軌道に分布している。そのため、**PtNph** の最低励起一重状態は $n(\text{N})-\pi^*(\text{aryl})$ CT/LMCT 励起状態であることが分かった。**Ptph** の場合、HOMO-1/HOMO はジピリナト配位子部位の π 軌道に分布し、LUMO/LUMO+1 はジピリナト配位子部位の π^* 軌道に分布していることから、ジピリナト金属錯体に見られる典型的な $\pi\pi^*$ 励起状態を示す。以上のことから、**PtBph, PtBph', PtNph** の光励起における遷移双極子モーメントの増大が振動子強度やモル吸光係数を増大させ、典型元素を持つ置換基の導入による興味深い効果を示した。

Table 1. Spectroscopic Properties of **PtBph, PtBph', PtNph** and **Ptph** in Toluene at 298 K.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
PtBph	333 (3.2), 413 (2.3), 490 (2.2)
PtBph'	330 (3.5), 433 (3.3), 496 (1.9)
PtNph	303 (4.2), 433 (2.9), 490 (2.4)
Ptph	317 (0.43), 409 (0.98), 490 (1.1)

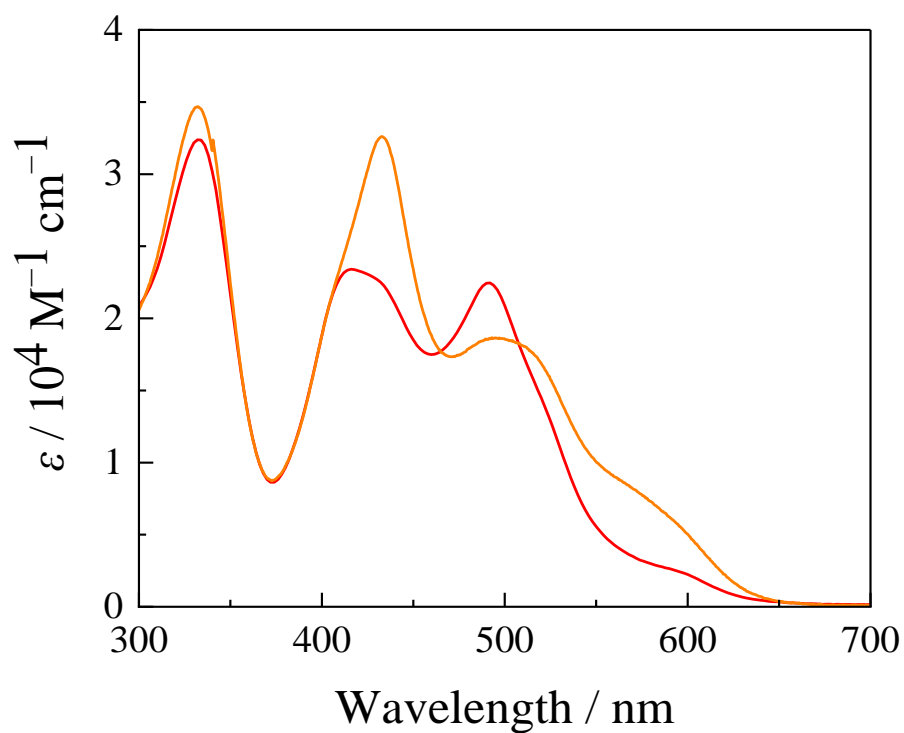


Figure 8. UV-vis absorption spectra of **PtBph** (red) and **PtBph'** (orange) in toluene.

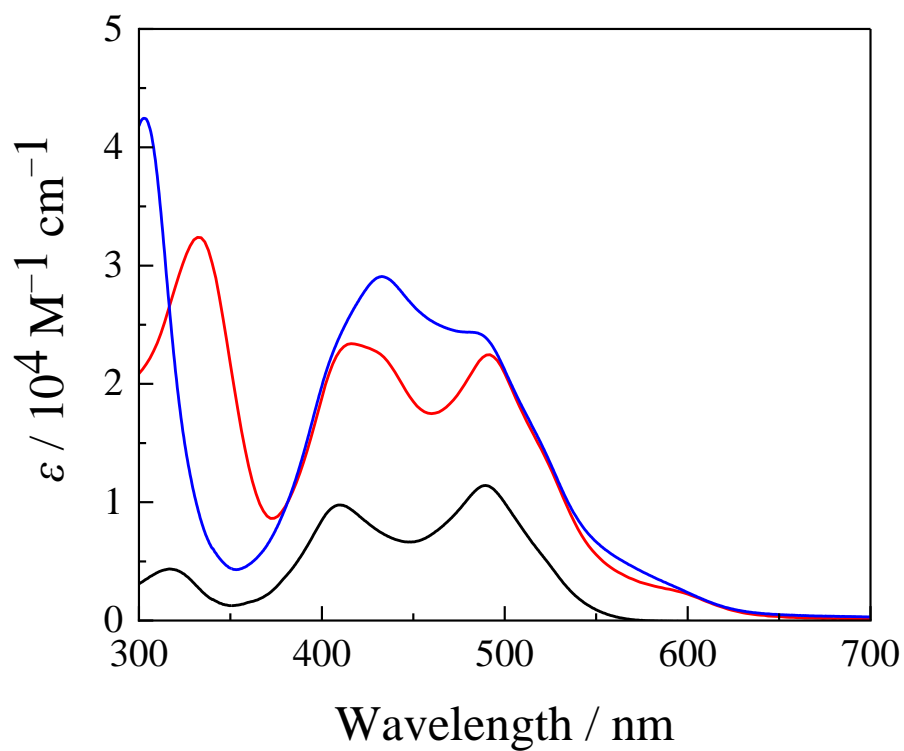


Figure 9. UV-vis absorption spectra of **PtBph** (red), **PtNph** (blue) and **PtpH** (black) in toluene.

Table 2. Calculated Excited States of **PtBph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO255 → MO259 (14%)	2.5596 eV (484.38 nm)	0.0000
	MO258 → MO259 (86%)		
S2	MO255 → MO260 (26%)	2.6097 eV (475.09 nm)	0.0545
	MO258 → MO260 (74%)		
S3	MO255 → MO260 (50%)	2.7689 eV (447.77 nm)	0.0308
	MO256 → MO260 (12%)		
	MO257 → MO259 (38%)		
S4	MO255 → MO259 (61%)	2.7744 eV (446.88 nm)	0.0000
	MO256 → MO259 (13%)		
	MO257 → MO260 (26%)		
S5	MO256 → MO260	2.8187 eV (439.86 nm)	0.2249
S6	MO256 → MO259	2.8603 eV (433.47 nm)	0.0000
S7	MO257 → MO260 (67%)	2.9483 eV (420.53 nm)	0.0000
	MO258 → MO259 (21%)		
	MO258 → MO262 (12%)		
S8	MO257 → MO259 (36%)	3.0828 eV (402.18 nm)	0.3131
	MO257 → MO262 (12%)		
	MO258 → MO260 (25%)		
	MO258 → MO261 (27%)		
S9	MO246 → MO259 (84%)	3.1274 eV (396.45 nm)	0.0000
	MO252 → MO259 (16%)		
S10	MO246 → MO260 (82%)	3.2071 eV (386.59 nm)	0.0330
	MO252 → MO260 (18%)		

HOMO: MO258, LUMO: MO259

Table 3. Calculated Excited States of **PtBph'** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO255 → MO260 (18%)	2.6175 eV (473.67 nm)	0.0032
	MO258 → MO259 (21%)		
	MO258 → MO260 (61%)		
S2	MO255 → MO259 (27%)	2.6257 eV (472.20 nm)	0.0107
	MO258 → MO259 (73%)		
S3	MO256 → MO259	2.6363 eV (470.29 nm)	0.2275
S4	MO255 → MO259	2.6910 eV (460.73 nm)	0.0201
S5	MO255 → MO260 (63%)	2.7690 eV (447.75 nm)	0.0001
	MO256 → MO260 (25%)		
	MO257 → MO259 (12%)		
S6	MO256 → MO260	2.7741 eV (446.94 nm)	0.0001
S7	MO257 → MO259 (60%)	2.8488 eV (435.22 nm)	0.0715
	MO258 → MO260 (40%)		
S8	MO257 → MO260 (49%)	2.9693 eV (417.56 nm)	0.3133
	MO258 → MO259 (36%)		
	MO258 → MO261 (15%)		

S9	MO252 → MO259	3.0118 eV (411.66 nm)	0.0015
S10	MO252 → MO260 (58%) MO255 → MO259 (10%) MO257 → MO260 (21%) MO258 → MO259 (11%)	3.0528 eV (406.13 nm)	0.0653
HOMO: MO258, LUMO: MO259			

Table 4. Calculated Excited States of **PtNph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO211 → MO213	2.4646 eV (503.07 nm)	0.6127
S2	MO212 → MO213	2.4932 eV (497.29 nm)	0.0000
S3	MO207 → MO213 (15%) MO210 → MO213 (85%)	2.5974 eV (477.34 nm)	0.0000
S4	MO207 → MO214 (29%) MO210 → MO214 (71%)	2.6470 eV (468.40 nm)	0.0480
S5	MO210 → MO213 (15%) MO211 → MO214 (44%) MO212 → MO213 (41%)	2.6871 eV (461.41 nm)	0.0000
S6	MO207 → MO214 (9%) MO210 → MO214 (22%) MO211 → MO213 (35%) MO212 → MO214 (34%)	2.6875 eV (461.34 nm)	0.0096
S7	MO207 → MO213 (58%) MO208 → MO213 (18%) MO209 → MO214 (24%)	2.8026 eV (442.39 nm)	0.0000
S8	MO207 → MO214 (48%) MO208 → MO214 (14%) MO209 → MO213 (38%)	2.8028 eV (442.35 nm)	0.0246
S9	MO208 → MO214	2.8588 eV (433.69 nm)	0.1223
S10	MO208 → MO213	2.8906 eV (428.92 nm)	0.0000
HOMO: MO212, LUMO: MO213			

Table 5. Calculated Excited States of **Ptph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO121 → MO125 (12%) MO123 → MO126 (18%) MO124 → MO125 (70%)	2.6074 eV (475.50 nm)	0.0000
S2	MO121 → MO126 (22%) MO123 → MO125 (23%) MO124 → MO126 (55%)	2.6543 eV (467.10 nm)	0.0595
S3	MO121 → MO126	2.8075 eV (441.63 nm)	0.0283
S4	MO121 → MO125	2.8124 eV (440.85 nm)	0.0000
S5	MO121 → MO126 (17%) MO122 → MO126 (83%)	2.8613 eV (433.31 nm)	0.1805

S6	MO121 → MO125 (16%) MO122 → MO125 (84%)	2.9081 eV (426.34 nm)	0.0000
S7	MO121 → MO125 (30%) MO123 → MO126 (70%)	3.0187 eV (410.73 nm)	0.0000
S8	MO120 → MO125	3.1600 eV (392.36 nm)	0.0000
S9	MO121 → MO126 (40%) MO123 → MO125 (60%)	3.2386 eV (382.83 nm)	0.6659
S10	MO120 → MO126 (63%) MO121 → MO126 (15%) MO123 → MO125 (22%)	3.2425 eV (382.37 nm)	0.1709

HOMO: MO124, LUMO: MO125

Table 6. Molecular-Orbital Populations of **PtBph** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Pt	Mes ₂ Bph-dipy (A)				Mes ₂ Bph-dipy (B)			
			dipy	ph	B	Mes ₂	dipy	ph	B	Mes ₂
MO262(LUMO+3)	-0.06240	0.74	8.68	11.74	12.22	17.00	8.67	11.74	12.22	16.99
MO261(LUMO+2)	-0.06281	0.30	8.20	12.15	12.38	17.12	8.20	12.15	12.38	17.12
MO260(LUMO+1)	-0.08641	0.90	39.18	6.69	1.68	2.00	39.18	6.69	1.68	2.00
MO259(LUMO)	-0.08668	4.02	37.42	6.81	1.73	2.04	37.41	6.81	1.73	2.03
MO258(HOMO)	-0.19769	0.86	48.13	1.40	0.01	0.03	48.13	1.40	0.01	0.03
MO257(HOMO-1)	-0.20678	0.43	48.38	1.35	0.01	0.05	48.38	1.35	0.01	0.04
MO256(HOMO-2)	-0.21267	47.51	26.09	0.15	0.00	0.01	26.09	0.14	0.00	0.01
MO255(HOMO-3)	-0.21520	46.12	26.54	0.35	0.00	0.05	26.54	0.35	0.00	0.05

Table 7. Molecular-Orbital Populations of **PtBph'** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Pt	Mes ₂ Bph-dipy (A)				Mes ₂ Bph-dipy (B)			
			dipy	ph	B	Mes ₂	dipy	ph	B	Mes ₂
MO262(LUMO+3)	-0.06093	0.95	2.71	2.23	2.21	3.27	18.50	18.88	21.11	30.14
MO261(LUMO+2)	-0.06222	0.39	16.20	21.60	21.31	30.76	1.62	2.30	2.42	3.40
MO260(LUMO+1)	-0.08658	4.33	37.99	7.57	2.61	2.80	31.94	7.64	2.37	2.75
MO259(LUMO)	-0.08929	0.68	35.59	6.01	1.84	1.93	40.84	8.22	2.27	2.62
MO258(HOMO)	-0.20044	2.98	46.18	2.50	0.01	0.03	45.77	2.47	0.01	0.05
MO257(HOMO-1)	-0.20493	2.85	46.19	2.07	0.01	0.04	46.70	2.07	0.01	0.06
MO256(HOMO-2)	-0.20857	49.85	24.96	0.12	0.00	0.01	24.93	0.12	0.00	0.01
MO255(HOMO-3)	-0.21374	50.69	24.65	0.12	0.00	0.00	24.41	0.12	0.00	0.01

Table 8. Molecular-Orbital Populations of **PtNph** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %								
		Pt	ph ₂ Nph-dipy (A)				ph ₂ Nph-dipy (B)			
			dipy	ph	N	ph ₂	dipy	ph	N	ph ₂
MO216(LUMO+3)	-0.01901	0.02	1.09	18.67	0.14	30.09	1.09	18.67	0.14	30.09
MO215(LUMO+2)	-0.01924	1.03	1.21	19.14	0.13	29.01	1.21	19.13	0.13	29.01
MO214(LUMO+1)	-0.08069	1.04	43.31	5.28	0.23	0.65	43.33	5.28	0.23	0.65
MO213(LUMO)	-0.08098	4.52	41.48	5.35	0.25	0.67	41.46	5.35	0.25	0.67
MO212(HOMO)	-0.18903	0.52	3.36	11.31	15.40	19.44	3.39	11.41	15.55	19.62
MO211(HOMO-1)	-0.18905	0.01	2.57	11.63	15.92	20.10	2.54	11.53	15.78	19.92
MO210(HOMO-2)	-0.19417	0.89	46.61	1.98	0.41	0.56	46.61	1.97	0.41	0.56
MO209(HOMO-3)	-0.20332	0.43	48.06	1.68	0.02	0.03	48.06	1.68	0.02	0.02

Table 9. Molecular-Orbital Populations of **Ptph** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %					
		Pt	ph-dipy (A)		ph-dipy (B)		
			dipy	ph	dipy	ph	
MO128(LUMO+3)	-0.00926	0.83	7.04	42.54	7.04	42.55	
MO127(LUMO+2)	-0.00978	0.85	7.03	42.55	7.03	42.54	
MO126(LUMO+1)	-0.08284	1.12	44.63	4.77	44.70	4.78	
MO125(LUMO)	-0.08290	4.66	42.87	4.83	42.81	4.83	
MO124(HOMO)	-0.19648	0.88	48.17	1.39	48.17	1.39	
MO123(HOMO-1)	-0.20560	0.43	48.47	1.32	48.46	1.32	
MO122(HOMO-2)	-0.21139	47.52	26.10	0.14	26.10	0.14	
MO121(HOMO-3)	-0.21395	46.22	26.56	0.33	26.56	0.33	

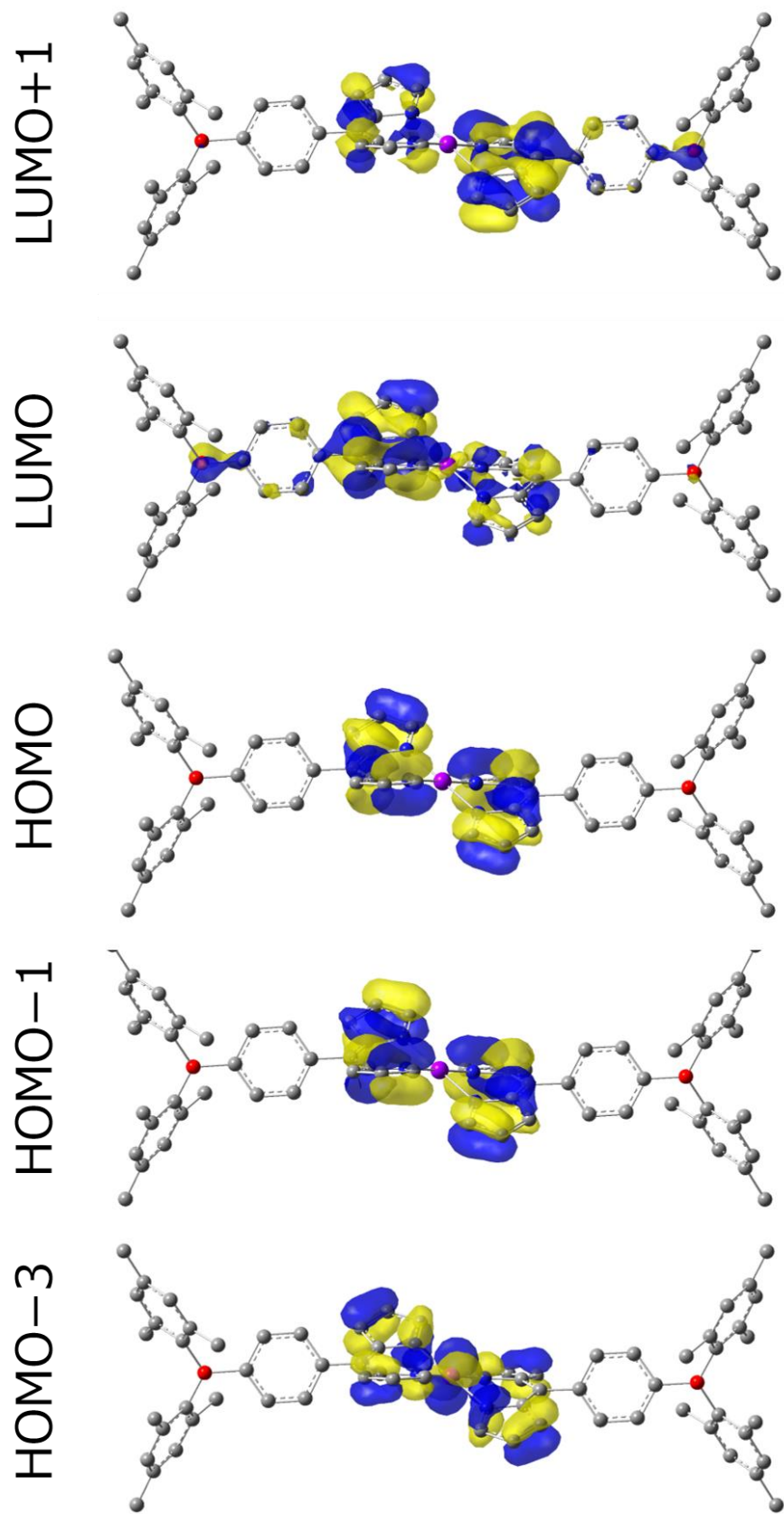


Figure 10. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **PtBph**.

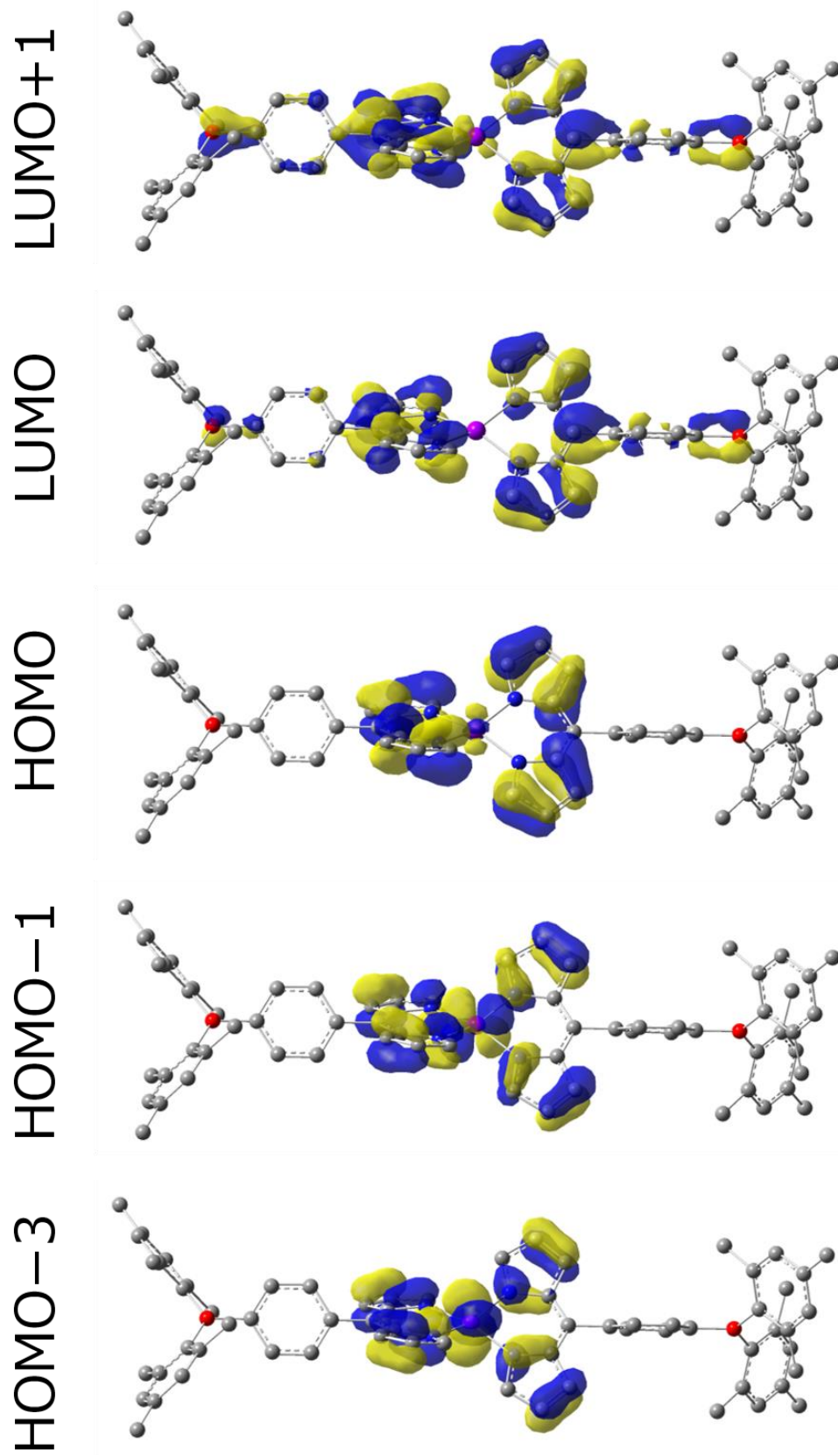


Figure 11. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **PtBph'**.

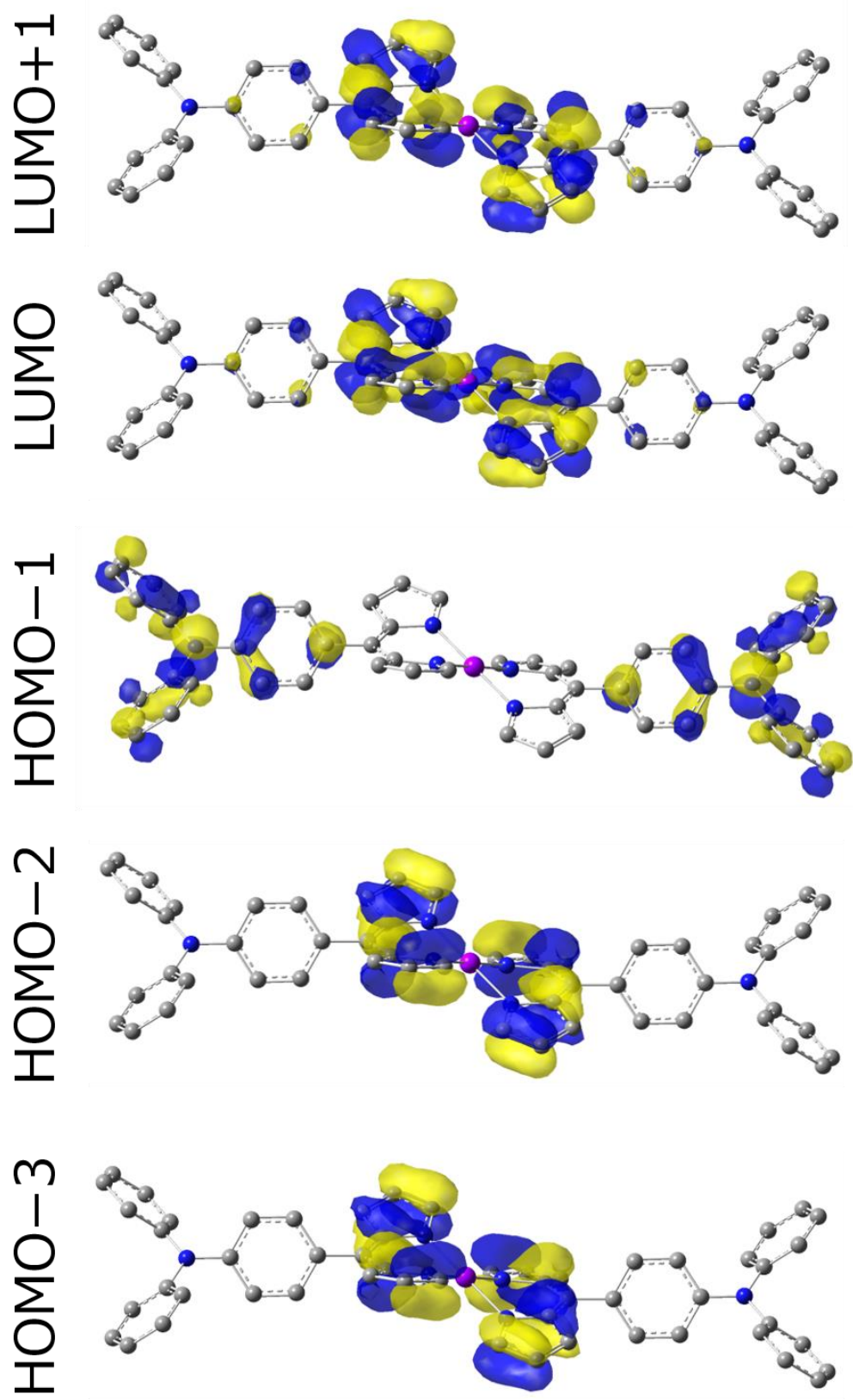


Figure 12. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **PtNph**.

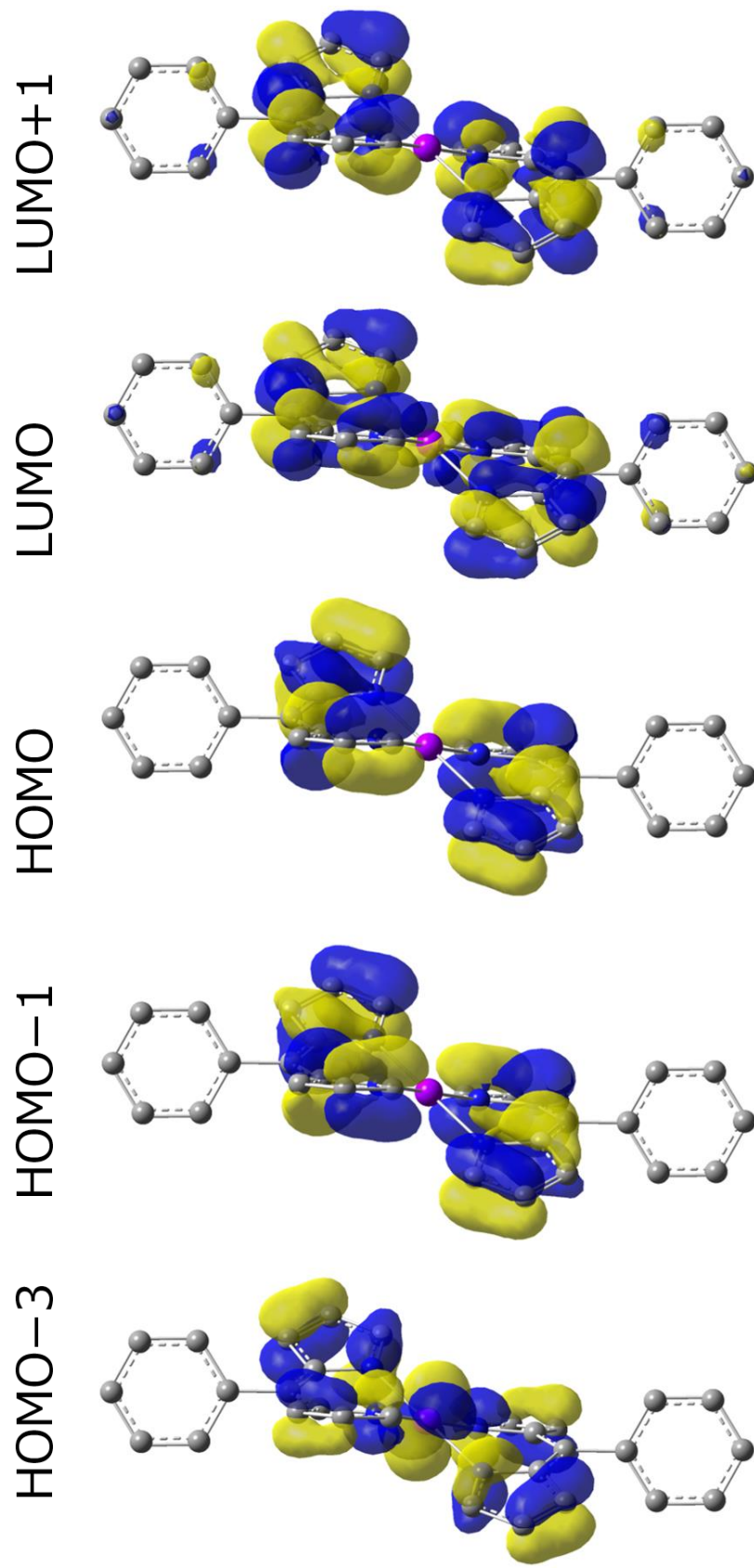


Figure 13. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **Ptph**.

2-5. PtBph, PtBph', PtNph, Ptph の発光特性

ここでは、ホモレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBph**, **PtBph'**, **PtNph**, **Ptph** の発光特性についてまとめる。各錯体の室温下、脱気したトルエン溶液中での発光スペクトルを励起波長 532 nm で測定した。トルエン溶液中でのジピリナト白金(II)錯体の発光スペクトルを Figure 14–15 に示す。Figure 14 は構造異性体 **PtBph**, **PtBph'** の比較、Figure 15 はジピリナト配位子の置換基が異なる **PtBph**, **PtNph**, **Ptph** の比較を示す。また、各錯体の発光極大波長 (λ_{em}) は Table 10 に載せている。残念な事に、全ての錯体は非常に弱い発光を示すため発光量子収率、発光寿命を測定することはできなかった。TD-DFT 計算によって計算された三重項励起状態(T_1)を Table 11–14 に示す。

Figure 14 において、**PtBph** は 708 nm に発光極大波長を示し振動構造を持つ弱い赤色発光を観測した。メシチル基を置換基に持つジピリナト配位子と補助配位子に **ppy** 配位子を持つ錯体 **1** の $^3\pi\pi^*$ 励起状態からの発光スペクトルと非常によく似た波形を描いたことから、**PtBph** はジピリナト配位子由来の 3LC 励起状態からの発光を示し、アリールホウ素置換基による影響がほとんどなく、ジピリナト部位の $\pi\pi^*$ 遷移の寄与が大きいことを示す。しかしながら、その発光極大波長は錯体 **1** の 685 nm より約 20 nm ほど長波長シフトした。これは、**PtBph** の $^3\pi\pi^*$ 励起状態にアリールホウ素置換基部位の三重項 $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT の寄与が影響していると考えた。そのため、**PtBph** は純粋な $^3\pi\pi^*$ 励起状態からの発光ではなく、大部分は $^3\pi\pi^*$ 励起状態ではあるが三重項 $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT の特性が混合した励起状態からの発光を示す。TD-DFT 計算によって得られた **PtBph** の T_1 の結果は、この実験結果を支持する。**PtBph** の T_1 は、HOMO-1/HOMO \rightarrow LUMO/LUMO+1 に相当し、大部分は $^3\pi\pi^*$ 励起状態ではあるが三重項 $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT の特性が混合した励起状態からの遷移を示し、白金(II)錯体由来の MLCT 遷移の寄与が無いことが分かった。

一方で、**PtBph'** は、近赤外領域において発光極大波長が 800 nm であるブロードな弱い発光を示した。そのスペクトルは、**PtBph'** の励起状態が CT タイプによるものであることを強く示唆した。**PtBph** の T_1 は、HOMO-1/HOMO \rightarrow LUMO/LUMO+1 に相当する。**PtBph'** の HOMO-1/HOMO は、**PtBph** の HOMO-1/HOMO とは異なり、白金の d 軌道に

電子が分布している。また、**PtBph'**の LUMO/LUMO+1 はアリールホウ素ジピリナト配位子全体に分布していることから、**PtBph'**の励起状態は相乗的な三重項 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT/ $^3\text{MLCT}/^3\pi\pi^*$ 励起状態であることを示す。その結果、MLCT と $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の大きな寄与により、**PtBph'**の発光スペクトルはブロードに観測された。励起状態における MLCT 遷移の寄与は、**PtBph, PtBph'**の白金錯体の構造に起因していると考えている。平面四角形型の **PtBph** は、そのジピリナト配位子部分が PtN₄ 平面から 149–151°の角度で配位していることから、白金原子と配位子との軌道間相互作用が起こりにくいことを示している。一方で、歪んだ四面体構造を取る **PtBph'**は、白金原子からホウ素原子まで同一直線状に位置している。そのため、軌道間相互作用が効率良く起きていると考察した。結果として、アリールホウ素置換基を有するホモレプティックジピリナト白金(II)錯体は、白金周りの構造が違う構造異性体を示し、その構造の違いが発光励起状態に影響することを明らかにした。

Figure 15 において、白金周りの構造は同じであり、置換基が異なる **PtBph, PtNph, Ptph** の発光特性を示している。**Ptph** の発光は、典型的なジピリナト金属錯体の燐光を示した。**Ptph** の T₁ は、HOMO → LUMO 遷移と計算された。その遷移は典型的な $^3\pi\pi^*$ 励起状態による発光を支持した。**PtBph** の発光極大波長は、**Ptph** の発光極大波長より僅かに 8 nm 長波長シフトした。**PtBph** の $^3\pi\pi^*$ 励起状態にアリールホウ素置換基部位の三重項 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の寄与が影響しているからである。一方で、**PtNph** の発光は、振動構造を示す **PtBph, Ptph** の発光とは異なり、より長波長側にシフトしたブロードな発光が観測された。この結果から、**PtNph** の発光は CT タイプの発光であることを示す。**PtNph** の T₁ は HOMO-3/HOMO-2 → LUMO/LUMO+1 遷移を示す。しかしながら、これらの遷移は典型的な $^3\pi\pi^*$ 遷移を示す。**PtNph** の S₁ は、HOMO-1 → LUMO を示し、n(N)- $\pi^*(\text{dipyrrinato})$ CT/LMCT 遷移として計算された。そのため、**PtNph** の発光は、三重項 n(N)- $\pi^*(\text{dipyrrinato})$ CT/LMCT 励起状態からの発光であると結論づけた。

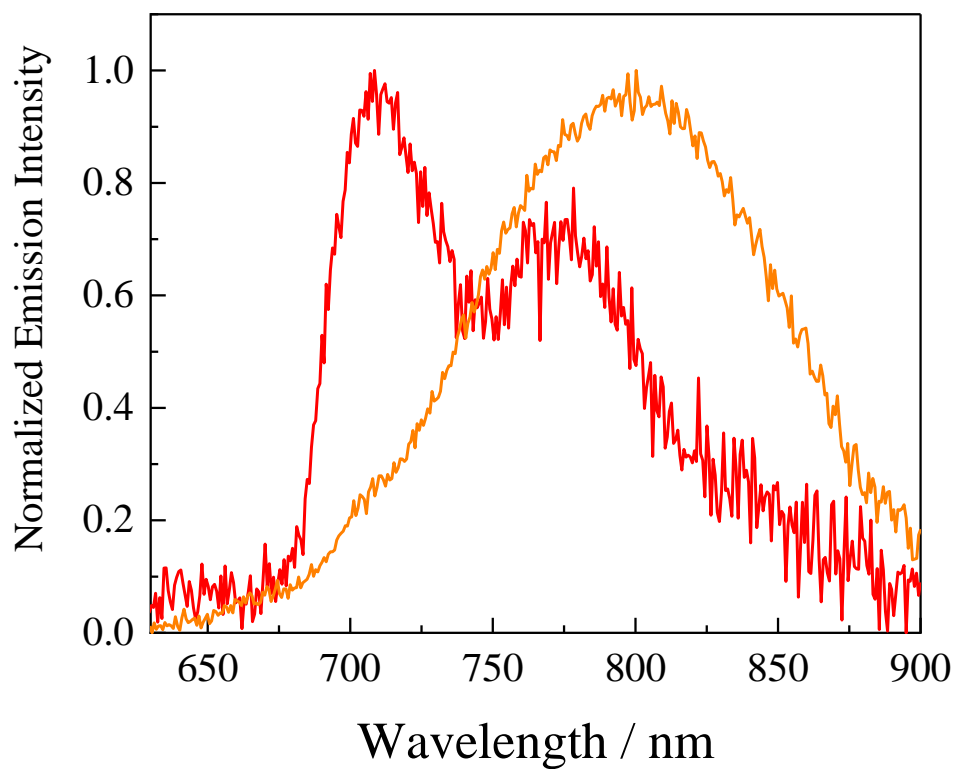


Figure 14. Emission spectra of **PtBph** (red) and **PtBph'** (orange) in toluene.

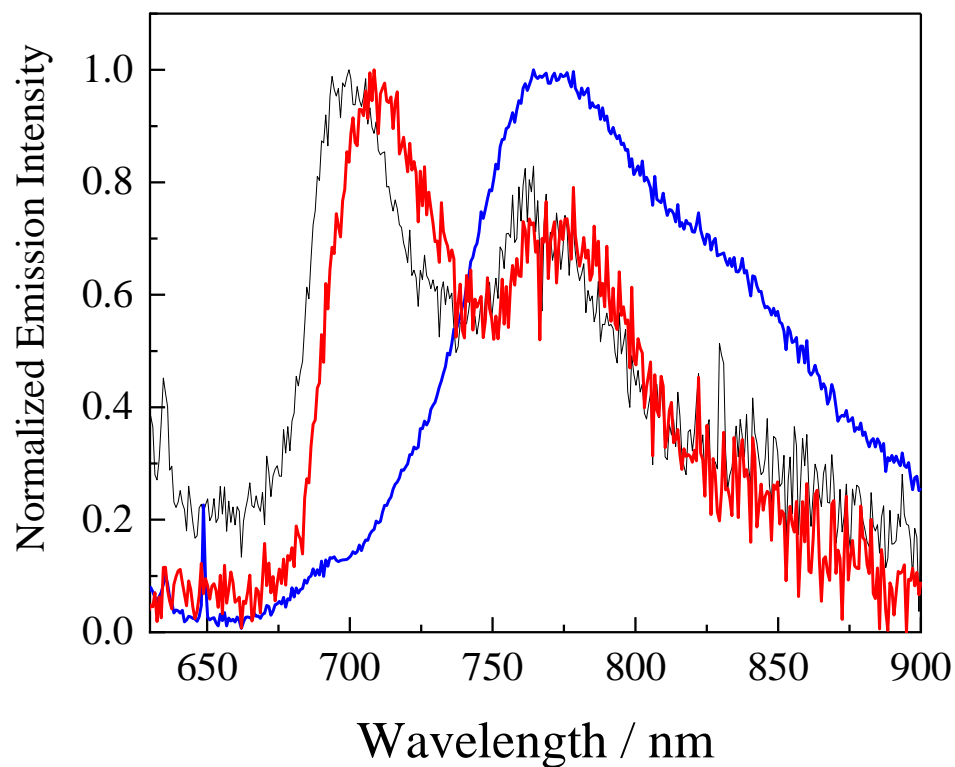


Figure 15. Emission spectra of **PtBph** (red), **PtNph** (blue) and **PtpH** (black) in toluene.

Table 10. Spectroscopic Properties of **PtBph**, **PtBph'**, **PtNph** and **Ptph** in Toluene at 298 K.

Complex	λ_{em} / nm
PtBph	708
PtBph'	800
PtNph	764
Ptph	700

Table 11. Calculated Triplet Excited States of **PtBph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO257 \rightarrow MO259 (42%)	1.7375 eV (713.56 nm)
	MO258 \rightarrow MO260 (58%)	
T2	MO257 \rightarrow MO260 (44%)	1.7456 eV (710.29 nm)
	MO258 \rightarrow MO259 (56%)	
T3	MO256 \rightarrow MO259	2.3412 eV (529.58 nm)

HOMO: MO258, LUMO: MO259

Table 12. Calculated Triplet Excited States of **PtBph'** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO257 \rightarrow MO260 (42%)	1.7260 eV (718.35 nm)
	MO258 \rightarrow MO259 (58%)	
T2	MO257 \rightarrow MO259 (49%)	1.7466 eV (709.86 nm)
	MO258 \rightarrow MO260 (51%)	
T3	MO256 \rightarrow MO259	2.2563 eV (549.51 nm)

HOMO: MO258, LUMO: MO259

Table 13. Calculated Triplet Excited States of **PtNph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO209 \rightarrow MO213 (43%)	1.7757 eV (698.23 nm)
	MO210 \rightarrow MO214 (57%)	
T2	MO209 \rightarrow MO214 (44%)	1.7829 eV (695.42 nm)
	MO210 \rightarrow MO213 (56%)	
T3	MO208 \rightarrow MO213 (21%)	2.3165 eV (535.23 nm)
	MO211 \rightarrow MO214 (79%)	

HOMO: MO212, LUMO: MO213

Table 14. Calculated Triplet Excited States of **Ptph** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO124 \rightarrow MO126	1.7613 eV (703.94 nm)
T2	MO124 \rightarrow MO125	1.7699 eV (700.50 nm)
T3	MO122 \rightarrow MO125	2.3627 eV (524.77 nm)

HOMO: MO124, LUMO: MO125

2-6. PtBhf, PtNhf, Ptphhf の吸収特性

ここでは、ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の吸収特性についてまとめる。各錯体の室温下、トルエン溶液中での吸収スペクトルを測定した。

PtBhf のモル吸光係数

溶液濃度を 2.0×10^{-6} M, 4.0×10^{-6} M, 6.0×10^{-6} M, 8.0×10^{-6} M, 1.0×10^{-5} M に調整し、吸光度を測定した。333, 421, 504 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $0.88 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 1.000、1.000、1.000 であった。

PtNhf のモル吸光係数

溶液濃度を 5.4×10^{-6} M, 1.1×10^{-5} M, 1.6×10^{-5} M, 2.2×10^{-5} M, 2.7×10^{-5} M に調整し、吸光度を測定した。303, 421, 501 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $3.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999、0.999、0.999 であった。

Ptphhf のモル吸光係数

溶液濃度を 5.3×10^{-6} M, 1.1×10^{-5} M, 1.6×10^{-5} M, 2.1×10^{-5} M, 2.7×10^{-5} M に調整し、吸光度を測定した。321, 415, 503 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $0.51 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $0.73 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.998、0.999、0.999 であった。

トルエン溶液中でのジピリナト配位子の置換基が異なるヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の吸収スペクトルを Figure 16 に示す。各種錯体の吸収極大波長(λ_{abs})と対応するモル吸光係数(ϵ)を Table 15 にまとめる。**PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** は TD-DFT 計算(Table 16–21)によって詳細に調査された。Figure 24–26 に **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の Kohn–Sham 分子軌道(MO)を示す。

PtBhf は、320, 420, 500 nm 付近に吸収帯が観測された。これらの吸収帯は TD-DFT 計算 (Table 16–17)によって帰属された。500 nm 付近の吸収帯は、ジピリナト配位子の π 軌道から hfac 配位子の π^* 軌道への LLCT 遷移に帰属された。また、420 nm 付近の吸収帯は白金の d 軌道から hfac 配位子の π^* 軌道への MLCT 遷移と LLCT 遷移、ジピリナト配位子の $\pi\pi^*$ 遷移、 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 遷移の混合遷移に帰属された。320 nm の吸収帯はアリーールホウ素置換基の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 遷移に帰属された。**Ptphhf** の吸収帯も **PtBhf** の 320 nm の吸収帯を除いて、同じ遷移に基づく吸収帯であることが分かった。今回の **PtBhf** は、ホモレプティック **PtBph** と比較してアリーールホウ素置換基による影響があまりないことが明らかになった。実際、500 nm における **PtBhf** の吸光度は **Ptphhf** の吸光度とそれほど大きな差が無いことが分かる。全波長領域において、**PtBhf** はアリーールホウ素置換基の導入によって、遷移双極子モーメントの増大に伴うモル吸光係数の増大を示しているがホモレプティック **PtBph** (Figure 12)と比較したら、その影響がほとんどない。

一方で、**PtNhf** の吸収スペクトルは **PtBhf**, **Ptphhf** の吸収スペクトルと比較して、全波長領域で大きなモル吸光係数を示した。**PtNhf** の各吸収帯の帰属が TD-DFT 計算結果を用いて明らかにした。500 nm の吸収帯はジフェニルアミノ基の $n(\text{N})$ 軌道から白金の $d(e_{2g})$ 軌道と hfac 配位子の π^* 軌道への LMCT/LLCT 遷移であることが分かった。また、420 nm 付近の吸収帯は白金の d 軌道からジピリナト配位子の π^* 軌道への MLCT 遷移とジピリナト配位子の $\pi\pi^*$ 遷移の混合遷移に帰属された。303 nm の顕著な吸収帯は、 $n(\text{N})\text{-}\pi^*(\text{aryl})$ CT に帰属された。以上のことから、**PtNhf** の光励起における遷移双極子モーメントの増大が振動子強度やモル吸光係数を増大させ、ジフェニルアミノ基はホモレプティック/ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体の吸収特性に大きな影響を与えた。

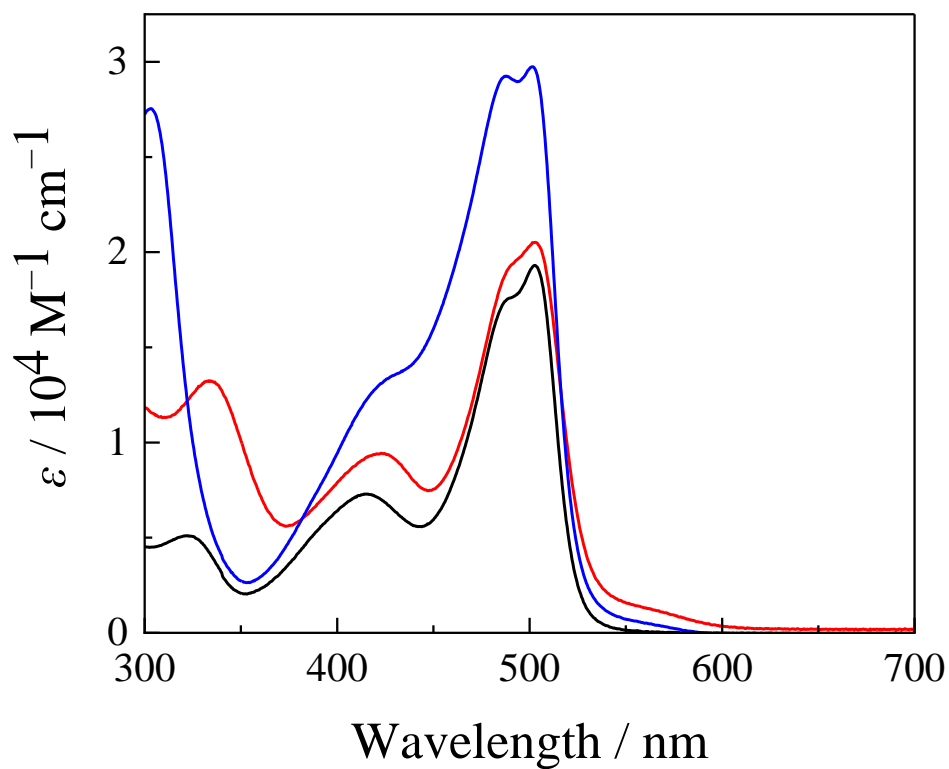


Figure 16. UV–vis absorption spectra of **PtBhf** (red), **PtNhf** (blue) and **Ptphhf** (black) in toluene.

Table 15. Spectroscopic Properties of **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** in Toluene at 298 K.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$
PtBhf	333 (1.2), 421 (0.88), 504 (1.9)	710, 775
PtNhf	303 (2.8), 421 (1.3), 501 (3.0)	694, 760
Ptphhf	321 (0.513), 415 (0.73), 503 (1.9)	696, 765

Table 16. Calculated Excited States of **PtBhf** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO184 → MO185	2.5914 eV (478.45 nm)	0.0024
S2	MO179 → MO186 (21%) MO181 → MO185 (53%) MO184 → MO186 (26%)	2.8525 eV (434.65 nm)	0.0651
S3	MO179 → MO186 (49%) MO184 → MO186 (51%)	2.9170 eV (425.05 nm)	0.0961
S4	MO179 → MO185 (20%) MO181 → MO186 (80%)	3.0251 eV (409.86 nm)	0.1234
S5	MO183 → MO186 (44%) MO183 → MO187 (12%) MO184 → MO186 (33%) MO184 → MO187 (11%)	3.1187 eV (397.55 nm)	0.1252
S6	MO179 → MO185	3.1516 eV (393.41 nm)	0.0716
S7	MO179 → MO186 (35%) MO183 → MO186 (50%) MO183 → MO187 (15%)	3.1547 eV (393.01 nm)	0.1293
S8	MO177 → MO185 (57%) MO182 → MO186 (43%)	3.2409 eV (382.56 nm)	0.0360
S9	MO181 → MO186 (14%) MO182 → MO186 (70%) MO182 → MO187 (16%)	3.2423 eV (382.40 nm)	0.0425
S10	MO183 → MO185	3.3203 eV (373.42 nm)	0.0002

HOMO: MO184, LUMO: MO185

Table 17. Calculated Excited States of **PtNhf** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO161 → MO163	2.3113 eV (536.42 nm)	0.1978
S2	MO161 → MO162	2.4031 eV (515.92 nm)	0.0000
S3	MO160 → MO162	2.5663 eV (483.13 nm)	0.0020
S4	MO158 → MO163 (13%) MO159 → MO162 (71%) MO160 → MO163 (16%)	2.8383 eV (436.83 nm)	0.0259
S5	MO158 → MO163 (51%) MO160 → MO163 (49%)	2.9490 eV (420.43 nm)	0.1369
S6	MO158 → MO162 (34%) MO159 → MO163 (66%)	3.0614 eV (404.99 nm)	0.1419
S7	MO158 → MO162	3.1328 eV (395.77 nm)	0.0207
S8	MO158 → MO163	3.1985 eV (387.63 nm)	0.3098
S9	MO157 → MO162	3.2290 eV (383.98 nm)	0.0003
S10	MO157 → MO163	3.5368 eV (350.56 nm)	0.0023

HOMO: MO161, LUMO: MO162

Table 18. Calculated Excited States of **Ptphhf** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S1	MO117 → MO118	2.5835 eV (479.91 nm)	0.0021
S2	MO115 → MO119 (15%) MO116 → MO118 (67%) MO117 → MO119 (18%)	2.8538 eV (434.45 nm)	0.0338
S3	MO115 → MO119 (52%) MO117 → MO119 (48%)	2.9475 eV (420.64 nm)	0.1278
S4	MO115 → MO118 (27%) MO116 → MO119 (73%)	3.0593 eV (405.27 nm)	0.1224
S5	MO115 → MO118	3.1491 eV (393.71 nm)	0.0355
S6	MO117 → MO119	3.2034 eV (387.04 nm)	0.3392
S7	MO114 → MO118	3.2393 eV (382.75 nm)	0.0004
S8	MO114 → MO119	3.5205 eV (352.18 nm)	0.0018
S9	MO107 → MO120 (15%) MO116 → MO120 (85%)	3.7554 eV (330.15 nm)	0.0007
S10	MO113 → MO119	3.7636 eV (329.43 nm)	0.1371

HOMO: MO117, LUMO: MO118

Table 19. Molecular-Orbital Populations of **PtBhf** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %					
		Pt	Mes ₂ Bph-dipy				hfac
			dipy	ph	B	Mes ₂	
MO188(LUMO+3)	-0.03845	51.43	28.89	0.02	0.00	0.01	19.65
MO187(LUMO+2)	-0.06514	0.33	13.07	25.98	25.59	34.98	0.05
MO186(LUMO+1)	-0.09377	2.35	80.84	11.70	2.26	2.66	0.19
MO185(LUMO)	-0.09470	4.42	0.78	0.00	0.00	0.00	94.80
MO184(HOMO)	-0.21020	0.10	96.48	3.21	0.02	0.15	0.04
MO183(HOMO-1)	-0.22474	0.06	0.29	11.01	1.34	87.29	0.01
MO182(HOMO-2)	-0.22850	2.35	2.66	3.41	1.50	89.19	0.89
MO181(HOMO-3)	-0.22859	45.36	35.40	0.41	0.05	2.93	15.85

Table 20. Molecular-Orbital Populations of **PtNhf** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %					
		Pt	Ndipy				hfac
			dipy	phenyl	nitrogen	phenyl	
MO165(LUMO+3)	-0.02122	0.67	2.25	41.83	0.23	54.95	0.07
MO164(LUMO+2)	-0.03639	51.38	28.89	0.05	0.00	0.02	19.66
MO163(LUMO+1)	-0.08950	2.59	86.70	8.97	0.53	0.97	0.24
MO162(LUMO)	-0.09330	4.44	0.78	0.01	0.00	0.00	94.77
MO161(HOMO)	-0.19143	0.03	5.43	23.03	31.33	40.18	0.00
MO160(HOMO-1)	-0.20792	0.13	96.09	3.70	0.01	0.03	0.04
MO159(HOMO-2)	-0.22632	46.57	37.28	0.23	0.00	0.00	15.92
MO158(HOMO-3)	-0.22932	39.85	56.23	0.91	0.00	0.03	2.98

Table 21. Molecular-Orbital Populations of **Ptphhf** in Toluene.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		Pt	dipy		hfac
			dipy	phenyl	
MO121(LUMO+3)	-0.01361	0.27	14.72	84.89	0.12
MO120(LUMO+2)	-0.03789	51.45	28.85	0.03	19.67
MO119(LUMO+1)	-0.09126	2.62	88.02	9.13	0.23
MO118(LUMO)	-0.09432	4.43	0.78	0.00	94.79
MO117(HOMO)	-0.20955	0.10	96.71	3.15	0.04
MO116(HOMO-1)	-0.22797	46.68	36.87	0.19	16.26
MO115(HOMO-2)	-0.23112	40.15	56.00	0.85	3.00
MO114(HOMO-3)	-0.25159	96.13	2.25	0.01	1.61

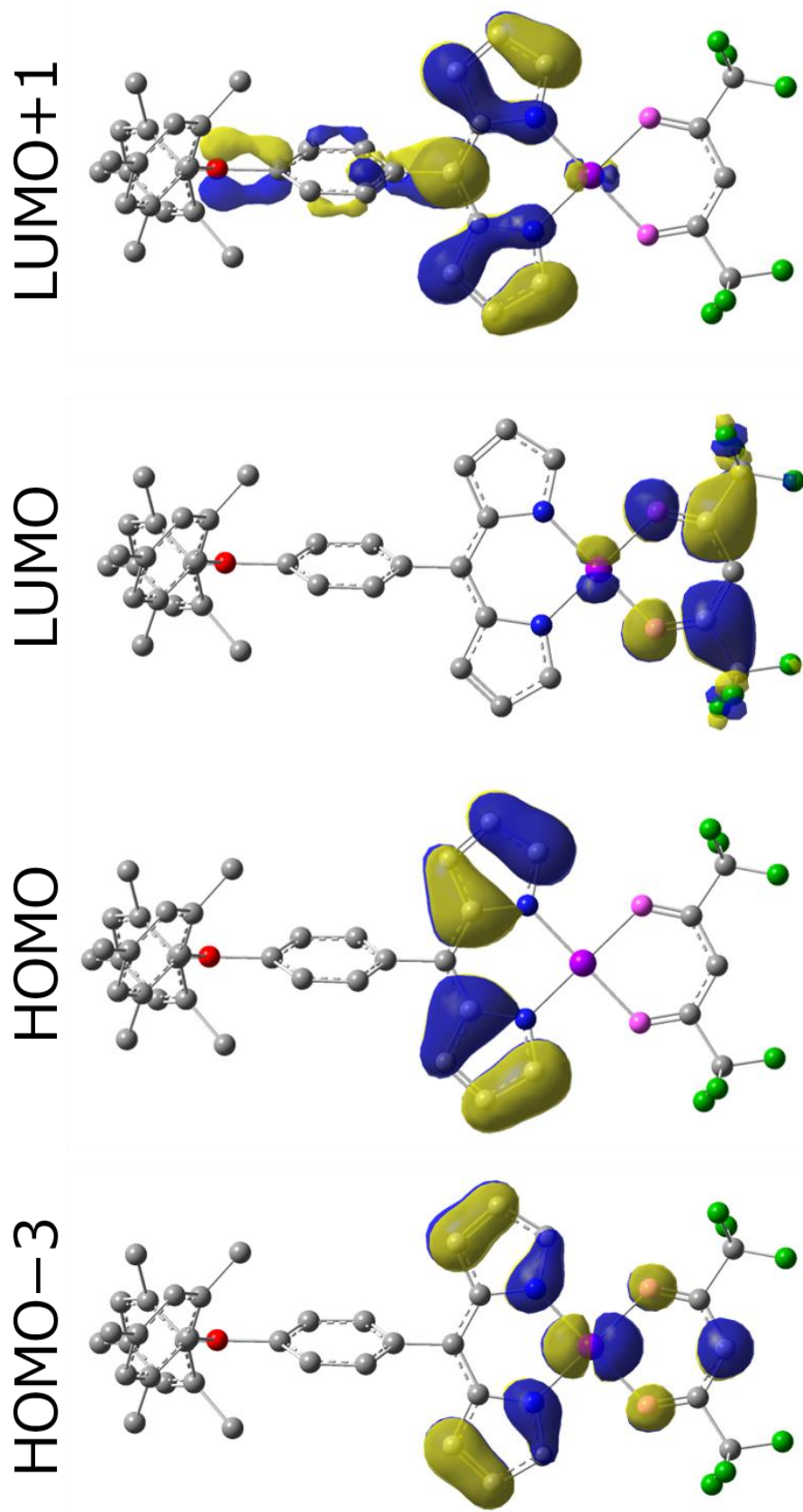


Figure 17. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **PtBhf**.

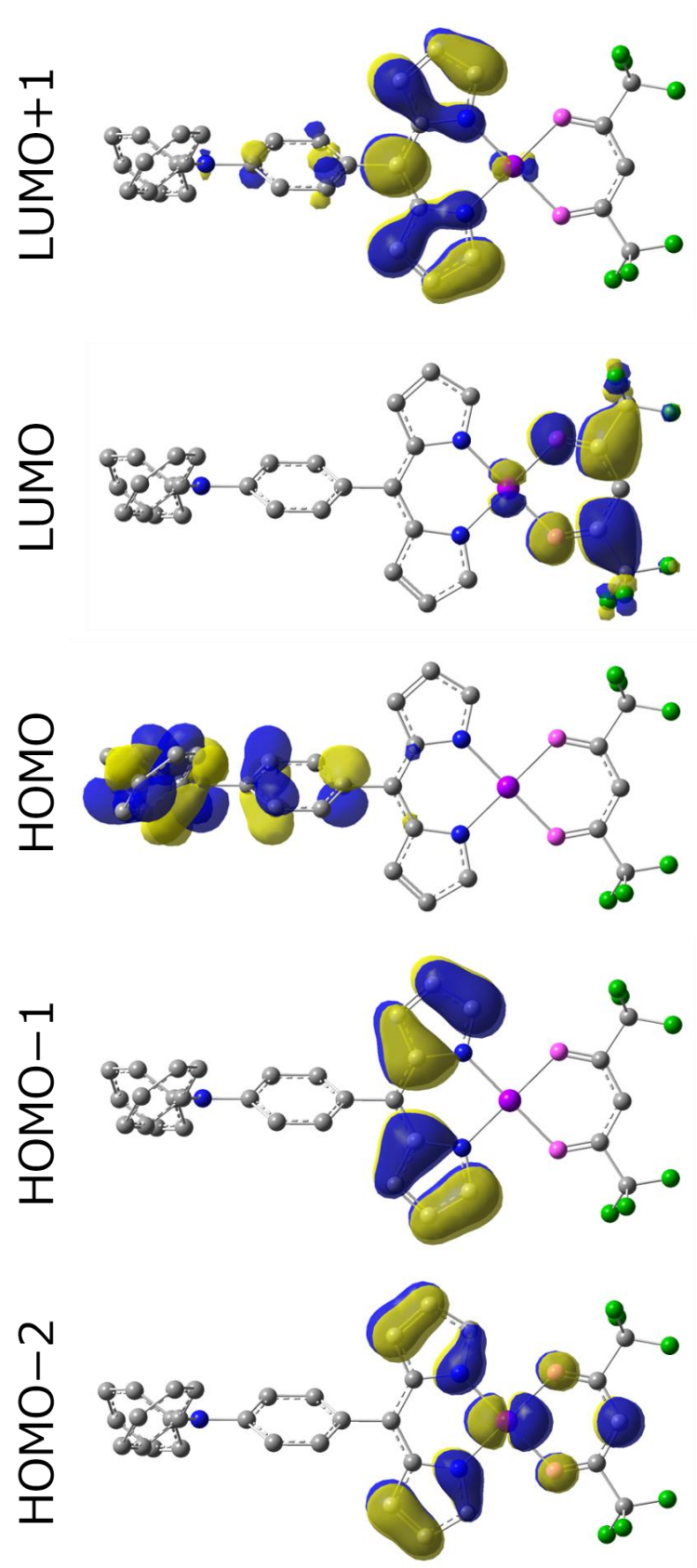


Figure 18. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **PtNhf**.

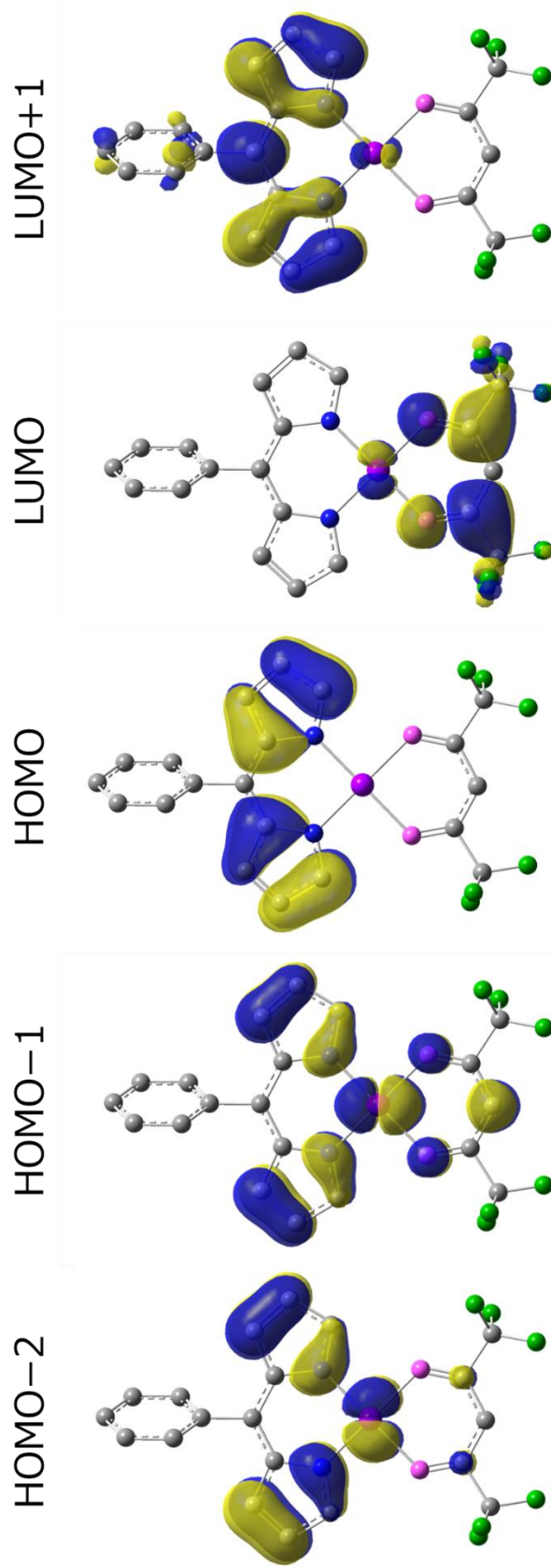


Figure 19. Kohn–Sham Molecular Orbitals of **Ptphhf**.

2-7. PtBhf, PtNhf, Ptphhf の発光特性

ここでは、ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の発光特性についてまとめる。各錯体の室温下、脱気したトルエン溶液中での発光スペクトルを励起波長 532 nm で測定した。トルエン溶液中でのヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の発光スペクトルを Figure 20 示す。また、各錯体の発光極大波長 (λ_{em}) は Table 22 に載せている。残念な事に、全ての錯体は非常に弱い発光を示すため発光量子収率、発光寿命を測定することはできなかった。TD-DFT 計算によって計算された三重項励起状態(T_1)を Table 23–25 に示す。

Figure 20 において、**PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** は振動構造を示す典型的なジピリナト配位子由来の発光を示すことが分かった。TD-DFT 計算によって求められた T_1 において、**PtBhf** の T_1 は HOMO \rightarrow LUMO+1 であり、ジピリナト配位子の π 軌道からジピリナト配位子の π^* 軌道とホウ素原子の p 軌道への ${}^3\pi\pi^*/\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT 励起状態からの発光であることを示した。一方で、**PtNhf**, **Ptphhf** の T_1 はそれぞれ、HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 と HOMO \rightarrow LUMO+1 であり、ジピリナト配位子の π 軌道からジピリナト配位子の π^* 軌道への典型的な ${}^3\pi\pi^*$ 励起状態を示すことが分かった。そのため、その励起状態の違いにおける影響は、それらの発光極大波長に現れた。**PtNhf**, **Ptphhf** の発光極大波長はほとんど変化がないことが分かったが、**PtBhf** の発光極大波長は **PtNhf**, **Ptphhf** の発光極大波長より約 20 nm ほど長波長側にシフトした。この結果は、ホモレプティック **PtBph**, **Ptph** の発光スペクトルでも観測されている。**PtBhf** の ${}^3\pi\pi^*$ 励起状態にアリアルホウ素置換基部位の三重項 $\pi(\text{aryl})-p(\text{B})$ CT の寄与が影響しているから長波長シフトした。以上の事から、ヘテロレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** の発光特性においてアリアルホウ素置換基は、励起状態に寄与し発光波長を長波長シフトしたが、アリアル窒素置換基による影響はなかった。

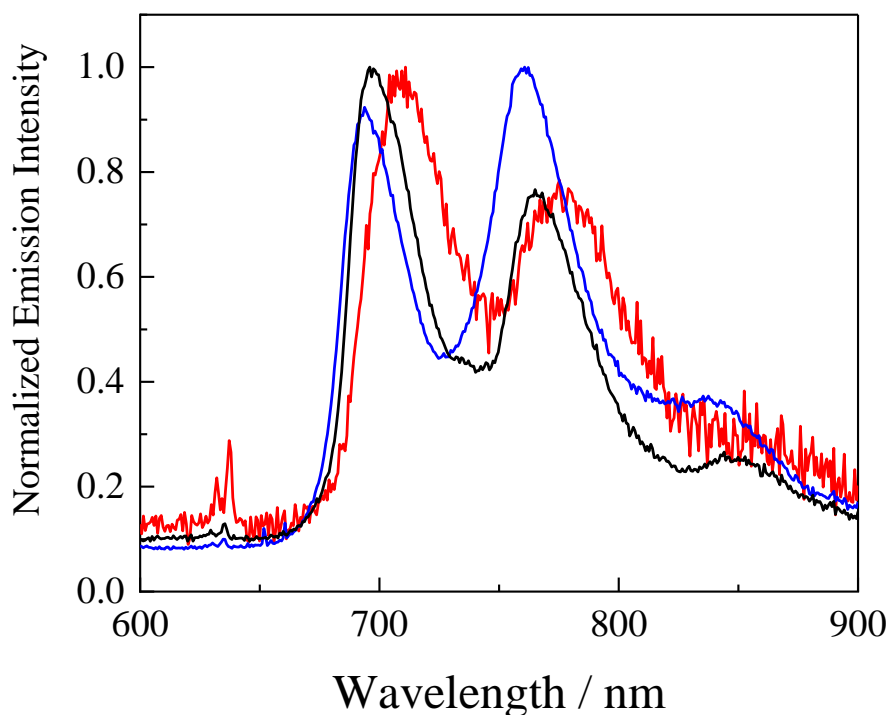


Figure 20. Emission spectra of **PtBhf** (red), **PtNhf** (blue) and **Ptphhf** (black) in toluene.

Table 22. Spectroscopic Properties of **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** in Toluene at 298 K.

Complex	λ_{em} / nm
PtBhf	710, 775
PtNhf	694, 760
Ptphhf	696, 765

Table 23. Calculated Triplet Excited States of **PtBhf** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO184 \rightarrow MO186	1.7284 eV (717.32 nm)
T2	MO181 \rightarrow MO185	2.3247 eV (533.33 nm)
T3	MO174 \rightarrow MO186 (17%) MO181 \rightarrow MO186 (83%)	2.4704 eV (501.87 nm)

HOMO: MO184, LUMO: MO185

Table 24. Calculated Triplet Excited States of **PtNhf** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO160 \rightarrow MO163	1.7689 eV (700.91 nm)
T2	MO161 \rightarrow MO163	2.1741 eV (570.28 nm)
T3	MO159 \rightarrow MO162	2.3133 eV (535.96 nm)

HOMO: MO161, LUMO: MO162

Table 25. Calculated Triplet Excited States of **Ptphhf** in Toluene.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)
T1	MO117 → MO119 (87%)	1.7484 eV (709.14 nm)
	MO117 → MO119 (13%)	
T2	MO116 → MO118	2.3220 eV (533.96 nm)
T3	MO111 → MO119 (17%)	2.4876 eV (498.42 nm)
	MO116 → MO119 (83%)	

HOMO: MO117, LUMO: MO118

2-8. 結論

第二章では、アリールホウ素置換基、アリール窒素置換基、フェニル基を導入したジピリナト配位子を用いたホモレプティックジピリナト白金(II)錯体 **PtBph**, **PtNph**, **Ptph** の合成、構造解析、光物性の調査を報告した。特に、アリールホウ素置換基を有するホモレプティックジピリナト白金(II)錯体は、白金周りの配位構造が異なる構造異性体を形成し、その構造の違いが光物性に影響を与えることを明らかにした。また、アリール窒素置換基を持つ **PtNph** は、ジフェニルアミノ基の分子内電荷遷移に基づく特徴的な発光を示した。さらに、補助配位子として **hfac** 配位子を導入したヘテロレプティックジピリナト白金(II)白金錯体 **PtBhf** は、アリールホウ素置換基の導入により発光波長を **PtNhf**, **Ptphhf** と比較して長波長側にシフトさせた。以上の事から、アリールホウ素置換基の導入により、ジピリナト白金(II)錯体の構造、光物性に影響を与えた。

2-9. 参考文献

- (1) Chassot, L.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2443–2444.
- (2) Huo, S.; Carroll, J.; Vezzu, D. A. K. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 1210–1245.
- (3) Bronner, C.; Baudron, S. A.; Hosseini, M. W.; Strassert, C. A.; Guenet, A.; De Cola, L. *Dalton. Trans.* **2010**, *39*, 180–184.
- (4) Rao, Y. L.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7698–7713.
- (5) Hudson, Z. M.; Zhao, S. Bin; Wang, R. Y.; Wang, S. *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 6131–6137.
- (6) Hudson, Z. M.; Wang, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 4695–4701.
- (7) Hudson, Z. M.; Sun, C.; Helander, M. G.; Chang, Y. L.; Lu, Z. H.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13930–13933.
- (8) Ko, S. B.; Lu, J. S.; Kang, Y.; Wang, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 599–608.
- (9) Wang, X.; Chang, Y. L.; Lu, J. S.; Zhang, T.; Lu, Z. H.; Wang, S. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1911–1927.
- (10) Wang, N.; Hu, M.; Mellerup, S. K.; Wang, X.; Sauriol, F.; Peng, T.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12783–12794.
- (11) Sakuda, E.; Funahashi, A.; Kitamura, N. **2006**, *45*, 10670–10677.
- (12) Belzile, M. N.; Wang, X.; Hudson, Z. M.; Wang, S. *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 13696–13703.
- (13) Rao, Y. L.; Schoenmakers, D.; Chang, Y. L.; Lu, J. S.; Lu, Z. H.; Kang, Y.; Wang, S. *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 11306–11316.
- (14) Guo, A.; Fry, B. E.; Neckers, D. C. *Chem. Mater.* **2002**, *10*, 531–536.
- (15) Rillema, D. P.; Cruz, A. J.; Moore, C.; Siam, K.; Jehan, A.; Base, D.; Nguyen, T.; Huang, W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 596–607.

第三章

分光学的、光物理学的特性におけるアリールホウ素置換基を有する

ジピリナト亜鉛(II)錯体の架橋アリレン基による効果

3-1. 緒言

亜鉛は他の元素と比較して安価で豊富な資源であり高輝度な発光特性を発現可能であるため、希少金属に替わる材料として注目されている。亜鉛(II)錯体は、中心の二価の亜鉛イオンの不活性な d^{10} 電子配置を取るために、一般的に金属イオンの軌道を用いる電荷移動(MLCT、LMCT)を起こすことができない。これは、 d^{10} 電子配置を取る金属原子では、その d 電子を取り去るのに必要なエネルギーが非常に大きいため、閉殻 d^{10} 金属錯体では MLCT 遷移帯が配位子内(LC)遷移帯よりエネルギー的に非常に高いためである。そのため、亜鉛(II)錯体は、一般的に配位子の分子軌道間で起こる LC 遷移を起こす。

Figure 1 に示すようにアリールホウ素置換基をポリピリジル系配位子に導入した亜鉛(II)錯体の報告例はいくつかある。2003年、Wang らはアリールホウ素化合物の三方向に 2,2'-ジピリジルアミノ基を配位子骨格に持つ亜鉛(II)錯体 **1** を報告した^[1]。錯体 **1** の発光特性は UV 光照射下で THF 中 458 nm に強い青色発光を示した。錯形成に伴い、配位子の発光波長($\lambda_f = 427$ nm)からレッドシフトした発光を示し、金属イオンもしくは金属イオンを修飾した非線形光学材料に対する蛍光センサーとしての可能性を与えた。2014年に Lee らはフェニル基をターピリジン配位子の 4 位に導入したターピリジン亜鉛(II)錯体 **2** にアリールホウ素置換基の導入位置をフェニル基のオルト位、メタ位、パラ位と変化させるとパラ位、オルト位、メタ位の順で発光極大波長が短波長シフトし、溶媒効果が小さくなることを示している^[2]。これは $p(B)$ 軌道と π 軌道の相互作用度合いの違いによるものである。また、配位子のみでは $\pi(\text{aryl})-p(B)$ CT 遷移であった最低励起状態が亜鉛に配位することで、 $\pi(\text{Mes})-\pi^*(\text{terpyridine-ethynyl})$ へと変化する事を実験及び計算化学の結果から明らかにした。また、ポリピリジル系配位子ではないが、2014年 Thilagar らはアリールホウ素置換基をポルフィリン環に導入した錯体 **3** を報告した^[3]。錯体 **3** は、

アリールホウ素置換基部位からポルフィリン環にエネルギー移動することで発光を示す。この系では、アリールホウ素置換基部位でフッ化物イオンを、亜鉛ポルフィリンの軸にシアン化物イオンの両方の認識が可能である。

このように、アリールホウ素置換基を導入した錯体群は、配位子の種類や置換基位置に関する研究報告が多い中、アリールホウ素置換基と金属錯体部位を繋ぐリンカー部位に焦点を当てた研究報告は少ない。

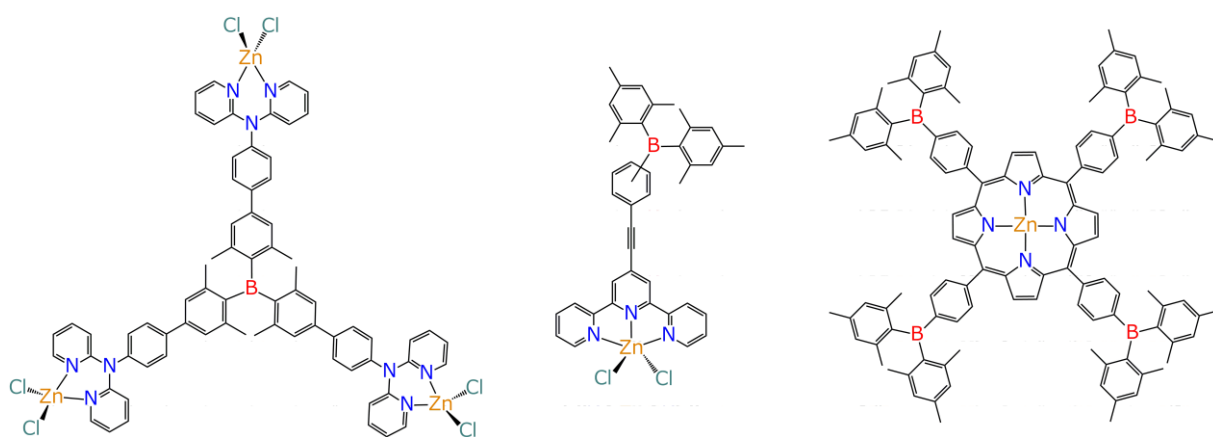


Figure 1. Molecular Structures of Complexes **1** (left), **2** (middle) and **3** (right).

一方で、ジピリナト亜鉛(II)錯体は、最も幅広く調査されている発光性ジピリナト金属錯体の一種である。また、ビスジピリナト亜鉛(II)錯体は、他の金属イオンを用いたジピリナト金属錯体と比較して優れた可視光吸収能と d^{10} 電子配置による $\pi\pi^*(LC)$ 励起状態からの蛍光を示す。2003年、Lindsey らは Figure 2 に示すジピリナト配位子のメソ位に置換基としてフェニル基もしくはメシチル基を導入したビスジピリナト亜鉛(II)錯体 **4, 5** を報告した^[4]。興味深いことに、錯体 **4** はフェニル基の回転振動による失活のためにトルエン溶液中で蛍光量子収率(Φ_f) = 0.01 であるのに対し、錯体 **5** はメシチル基導入による回転抑制のために、 $\Phi_f = 0.36$ を示すことを明らかにした。それ故、単純な置換基変化に鋭敏に反応して、ビスジピリナト亜鉛(II)錯体は光物性を変えることが可能である。

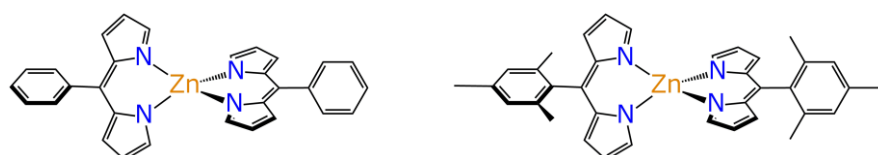


Figure 2. Molecular Structures of Complex **4** (left) and **5** (right).

この結果を境に、ほぼすべてのジピリナト亜鉛(II)錯体の報告例には嵩高い置換基を導入したジピリナト配位子が用いられるようになった。ジピリナト亜鉛(II)錯体の応用例として、2015年坂本らは Figure 3 に示すようにジピリナト配位部位を二つ持つ配位子をジクロロメタン溶液に、酢酸亜鉛を水に溶かした溶液を二層に重ねることで、ビスジピリナト亜鉛(II)錯体からなる一次元配位高分子ナノワイヤ **6** を合成した^[5]。ナノワイヤ **6** は、単結晶 X 線構造解析により、その一次元構造が確認された。その単結晶を超音波処理することでチンダル現象を示す分散液が得られ、原子間顕微鏡 (AFM) を用いて観察することでナノワイヤ **6** の一本一本の長さ(3 μm)、厚さ(0.7 nm)であることを明らかにした。

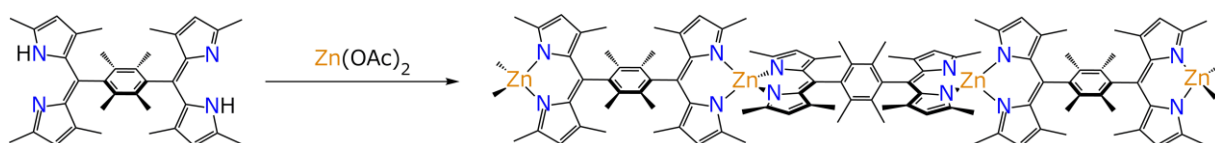


Figure 3. Molecular Structure of Nanowire **6**.

本章では、Figure 4 に示すジピリナト配位子の 5 位にジメシチルボルルフェニル基、ジメシチルボルルデュリル基を持つ新規ビスジピリナト亜鉛(II)錯体 **ZnBph**, **ZnBdu** の合成、分光学的、光物理学的特性の調査に関して報告する。アリールホウ素置換基とジピリナト亜鉛錯体部位との間の架橋アリレン基の違いが、どのように光物性に影響を及ぼすのかを吸収・蛍光スペクトル、蛍光量子収率、蛍光寿命を測定することで明らかにすることを最終目的としている。結果として錯体における架橋フェニレン基とデュリレン基はそれらの蛍光特性とフッ化物イオン結合特性において顕著な違いを与えた。ジピリナト部位と架橋アリレン基、架橋アリレン基とアリールホウ素部位で構成される二面角において **ZnBph** は、**ZnBdu** より小さいことを明らかにし、それにより **ZnBph** の蛍光は励起状態において $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の影響を強く受けていることを、理論計算によって得られた分子構造に基づいて明らかにした。

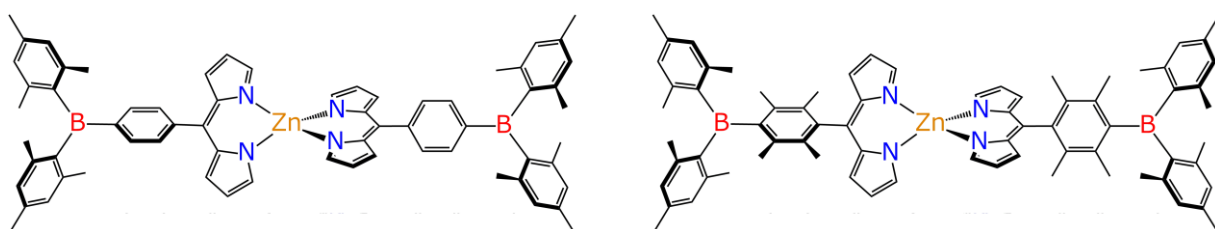
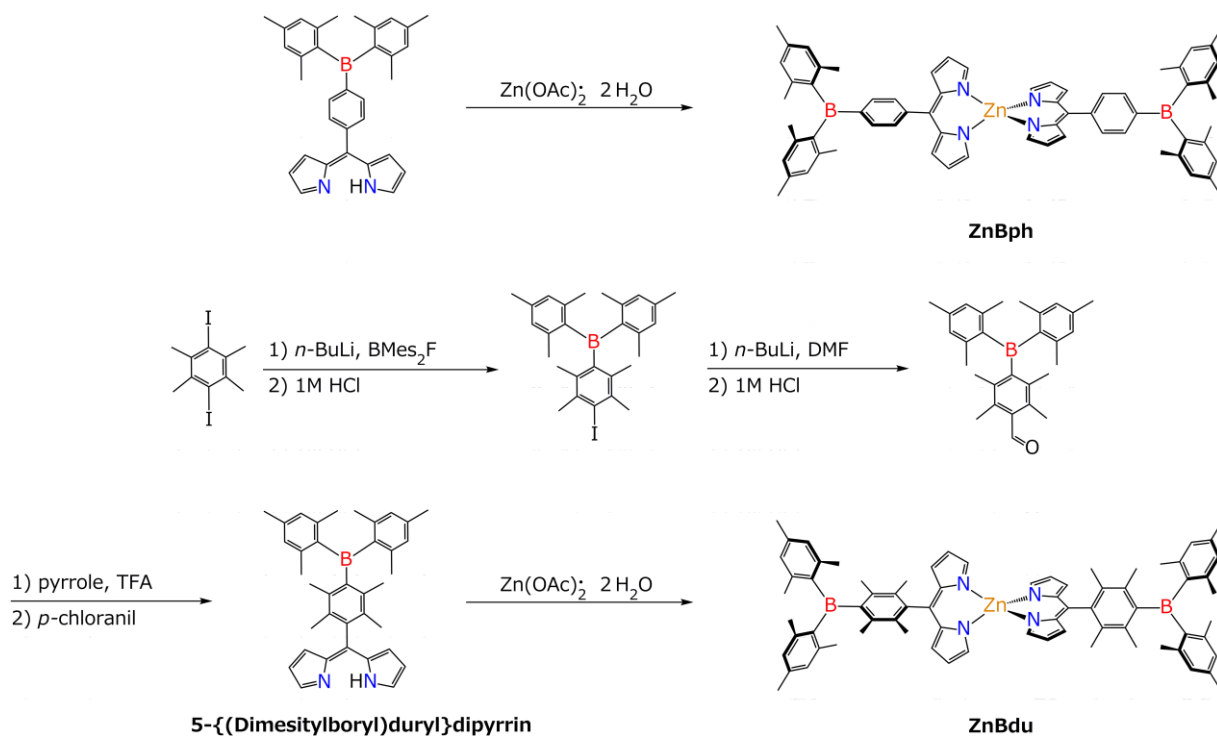


Figure 4. Molecular Structures of **ZnBph** (left) and **ZnBdu** (right).

3-2. アリールホウ素置換基を有するジピリナト亜鉛(II)錯体の合成

アリールホウ素置換基とジピリナト配位子の間に架橋デュリレン基を持つ 5- $\{(Dimesitylboryl)duryl\}$ dipyrrin は、Scheme 1 に従って収率 20%で合成された。新規ビスジピリナト亜鉛(II)錯体 **ZnBph**, **ZnBdu** は、Scheme 1 に従って、室温、ジクロロメタン/メタノール混合溶液中で、対応するジピリナト配位子と酢酸亜鉛・二水和物を混ぜることで、それぞれ収率 45%、61%で合成された。**ZnBph**, **ZnBdu** は $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, HR-FAB-MS, 元素分析で同定された。**ZnBph**, **ZnBdu** の $^1\text{H NMR}$ において、ジピリナト配位子部位の 1, 9 位の四つのプロトンは錯形成に伴い高磁場側にシフトし 7.50–7.54 にシングレットとして観測された。2, 8 位、3, 7 位のプロトンに帰属される二つのダブルレットは 6.38–6.68 に観測された。そのような傾向は他のビスジピリナト亜鉛(II)錯体の結果と良く似ている。



Scheme 1. Synthesis of **ZnBph** and **ZnBdu**.

(Iododuryl)dimesitylborane の合成

反応容器としてシュレンク管を用い、Diiododurene (2.76 g, 7.16 mmol), 超脱水 diethylether 20 mL を加え、Ar gas で充填した。acetone/液体窒素 を用いて反応系を -78°C に冷却した。1.6 M *n*-BuLi (5.2 mL, 8.32 mmol) を加え、1 時間攪拌後、薄く黄色かがった懸濁溶液になった。超脱水 diethylether 20 mL に溶かした Dimesitylfluoroborane (2.11 g, 7.87 mmol)を加えた。加えた直後、溶液の色は黄色の懸濁溶液になった。1M HCl aq. 20 mL を加えクエンチし、diethyl ether で分液抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥したのち、溶媒を減圧留去し、無色固体を得た。ヘキサンを加え、無色固体と桃色溶液に分離し、濾別後、無色固体を回収し、 ^1H NMR により、目的物を同定した。Yield: 59%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.73 (4H, s, *m*-Ar-H of mesityl), 2.43 (6H, s, 2,6- CH_3 of duryl), 2.26 (6H, s, *p*- CH_3 of mesityl), 2.09 (6H, s, 3,5- CH_3 of duryl), 1.94 ppm (12H, s, *o*- CH_3 of mesityl).

(Dimesitylboryl)durylaldehyde の合成

反応容器としてシュレンク管を用い、(iododuryl)dimesitylborane (2.00 g, 4.94 mmol) を超脱水 THF (20 mL) に溶かしたもの入れ、Ar gas で充填した。acetone/液体窒素 を用いて反応系を -78°C に冷却した。1.6 M *n*-BuLi (4.4 mL, 7.0 mmol) を加え、反応系を -78°C に保ったまま 1 時間攪拌した。溶液の色は、濃い橙色を呈した。その後、超脱水 DMF (2.0 mL, 26 mmol) を加えた。加えた直後、溶液の色は黄色に変色した。一晚攪拌後、薄い黄色溶液に変色していた。1 M HCl aq 50 mL を加え、4 時間攪拌した。酢酸エチル/水で分液操作を行い、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥した。溶液をろ過し、溶媒を可能な限り減圧留去し、黄色オイル状物質を得た。カラムクロマトグラフィー(Silica, CH_2Cl_2)を行い、目的物を薄黄色固体として得た。Yield: 65%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.7 (1H, s, CHO), 6.75 (4H, s, *m*-Ar-H of mesityl), 2.31 (6H, s, 2,6- CH_3 of duryl), 2.27 (6H, s, *p*- CH_3 of mesityl), 2.02 (6H, s, 3,5- CH_3 of duryl), 1.95 ppm (12H, s, *o*- CH_3 of mesityl).

5-{(Dimesitylboryl)duryl}dipyrrin の合成

反応容器として遮光した二口フラスコを用い、真空にした後 Ar gas で充填した。dimesitylboryldurylaldehyde (501.4 mg, 1.22 mmol), pyrrole (25 mL) を注入し、30 分間 Ar gas バブリング脱気した。TFA (20 μ L) を加え、室温で 10 分間攪拌した。CH₂Cl₂ (50 mL) と 1 M NaOH aq. (50 mL) で分液操作を行い、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥した。溶液をろ過し、溶媒を可能な限り減圧留去し、褐色のオイル状物質を得た。次いで、CH₂Cl₂ (50 mL)、酸化剤 *p*-chloranil (500 mg, 2.04 mmol) を加え、一晩攪拌した。溶液の色は褐色から濃い黄緑色に変色した。再沈殿 (CH₂Cl₂/*n*-hexane), カラムクロマトグラフィー (Silica, CH₂Cl₂) を行い、黄緑色固体を得た。¹H NMR、FAB-MS により目的物を同定した。Yield: 20%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.66 (2H, s, 1,9-Ar-H of dipyrrin), 6.78 (4H, s, *m*-Ar-H of mesityl), 6.39 (2H, dd, *J* = 1.1, 4.1 Hz, 2,8-Ar-H of dipyrrin), 6.36 (2H, dd, *J* = 1.6, 3.8 Hz, 3,7-Ar-H of dipyrrin), 2.29 (6H, s, *p*-CH₃ of mesityl), 2.05 (6H, s, 3,5-CH₃ of durylene), 2.01 (12H, d, *J* = 7.9 Hz, *o*-CH₃ of mesityl), 1.94 ppm (6H, s, 2,6-CH₃ of durylene). FAB-MS (CH₂Cl₂) *m/z*: 525 ([M+H]⁺).

Bis[5-{4-(Dimesitylboryl)phenyl}dipyrinato]zinc(II) (ZnBph) の合成

反応容器として 100 mL ナスフラスコを用い、Zn(OAc)₂·2H₂O (138.0 mg, 0.63 mmol) を CH₃OH (10 mL) に溶かした溶液と 5-{4-(dimesitylboryl)phenyl}dipyrrin (100 mg, 0.21 mmol) を CH₂Cl₂ (50 mL) に溶かした溶液を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー (Silica, CH₂Cl₂), 再結晶 (CH₂Cl₂/CH₃OH) を行い、橙色固体を得た。¹H NMR、HR-FAB-MS、元素分析により目的物を同定した。Yield: 45%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (4H, d, *J* = 7.6 Hz, 2,6-Ar-H of phenylene), 7.55 (4H, d, *J* = 6.9 Hz, 3,5-Ar-H of phenylene), 7.54 (4H, s, 1,9-Ar-H of dipyrinate), 6.86 (8H, s, *m*-Ar-H of mesityl), 6.68 (4H, d, *J* = 3.8 Hz, 2,8-Ar-H of dipyrinate), 6.38 (4H, d, *J* = 3.8 Hz, 3,7-Ar-H of dipyrinate), 2.33 (12H, s, *p*-CH₃ of mesityl), 2.02 ppm (24H, s, *o*-CH₃ of mesityl). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ : 149.9, 148.6, 146.4, 142.3, 141.8, 140.9, 140.3, 139.0, 134.8, 132.8, 130.4, 128.3, 117.2, 23.5, 21.3 ppm. HR-

FAB-MS (CH_2Cl_2) m/z : calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 999.4687; found, 999.4687. Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{66}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$: C, 77.96; H, 6.64; N, 5.43. Found: C, 77.61; H, 6.63; N, 5.31.

Bis[5-{4-(Dimesitylboryl)duryl}dipyrrinato]zinc(II) (**ZnBdu**)の合成

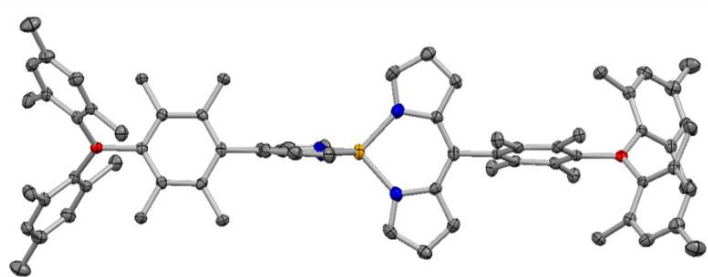
反応容器として 100 mL ナスフラスコを用い、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (158.0 mg, 0.72 mmol)を CH_3OH (10 mL) に溶かした溶液と 5-{4-(dimesitylboryl)duryl}dipyrrin (125 mg, 0.24 mmol) を CH_2Cl_2 (30 mL) に溶かした溶液を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー (Silica, CH_2Cl_2), 再結晶 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$) を行い、黄色固体を得た。 ^1H NMR、HR-FAB-MS、元素分析により目的物を同定した。Yield: 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (4H, s, 1,9-Ar-H of dipyrinate), 6.79 (8H, d, $J = 6.8$ Hz, m -Ar-H of mesityl), 6.57 (4H, d, $J = 4.0$ Hz, 2,8-Ar-H of dipyrinate), 6.38 (4H, d, $J = 4.2$ Hz, 3,7-Ar-H of dipyrinate), 2.30 (12H, s, p - CH_3 of mesityl), 2.10 (12H, s, 2,6- CH_3 of durylene), 2.05 (12H, s, 3,5- CH_3 of durylene), 2.02 ppm (24H, s, o - CH_3 of o -mesityl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ : 150.3, 149.0, 144.6, 141.0, 140.8, 140.3, 139.4, 138.9, 134.9, 132.1, 131.3, 129.0, 128.8, 117.0, 29.7, 23.3, 22.9, 21.2, 19.9, 17.4 ppm. HR-FAB-MS (CH_2Cl_2) m/z : calculated for $\text{C}_{74}\text{H}_{81}\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 1111.5939; found, 1111.5938. Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{74}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$: C, 78.71; H, 7.40; N, 4.90. Found: C, 78.89; H, 7.35; N, 4.77.

3-3. アリールホウ素置換基を有するジピリナト亜鉛(II)錯体の単結晶 X 線構造解析

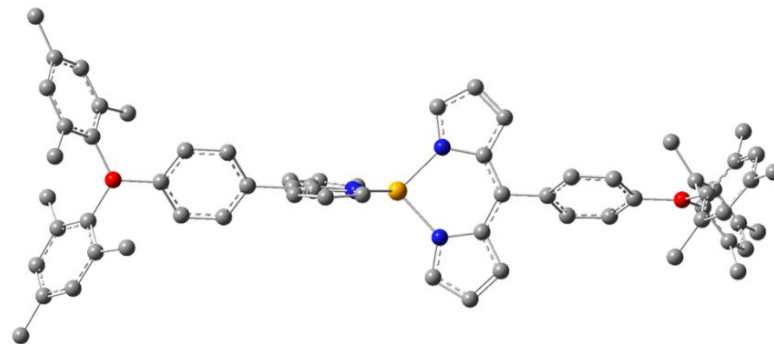
ZnBdu は単結晶 X 線構造解析によって、構造を明らかにしている (Figure 5 (a))。亜鉛原子中心は 90 度の Zn–N₂(dipyrrinato)平面で構成される二面角を持つ四面体構造を取る。Zn–N 結合長は、1.983 Å であり bis(5-phenyldipyrrinato)zinc(II)の結合長(1.973–1.988 Å)と近い値を取った。ジピリナト配位子と架橋デュリレン基との二面角は 77.9°であり、その値は **IrB** (71.1°), **PtB** (80.7°, 68.7°)と近い値を取った。アリールホウ素置換基のホウ素原子は B–C 結合長 1.57–1.58 Å で、C–B–C 角度は 120°であることから平面 sp² 混成を形成した。架橋デュリレン基と BC₃ 平面との二面角は 54.1°であった。

残念な事に **ZnBph** の単結晶が得られなかったので、**ZnBph**、**ZnBdu** の構造は DFT 計算に基づいて比較した。Figure 5 (b),(c)は **ZnBph**、**ZnBdu** の最適化構造を示す。両方の錯体は亜鉛原子を中心に四面体構造を取り、Zn–N 結合長は 2.059–2.063 Å であった。**ZnBph** においてジピリナト配位子部分と架橋フェニレン基との二面角 θ_1 は 64.1–64.3°であり、**ZnBdu** の二面角 89.0–89.2°より小さかった。また、**ZnBph**、**ZnBdu** における架橋アリレン基とアリールホウ素部分との傾斜角 θ_2 はそれぞれ 21.7–25.6°、57.1–57.7°と観測された。これらの角度に基づいて、**ZnBph**、**ZnBdu** における架橋アリレン基を経由してホウ素原子上の空の p 軌道とジピリナト配位子部分の π 軌道との間の共役系を測定するために、 $\cos \theta_1 \times \cos \theta_2$ 値を計算した。その値は、**ZnBph** では 40%、**ZnBdu** では 1%であった。その結果より、**ZnBph** における小さな二面角はジピリナト亜鉛(II)錯体部分とアリールホウ素部分との間の電子的相互作用と、錯体の分光的、光物理学的特性に対してアリールホウ素部位の寄与を増強させることが期待される。それ故、**ZnBph** の分光的、光化学的特性に対してアリールホウ素置換基部位の大きな寄与が期待される。

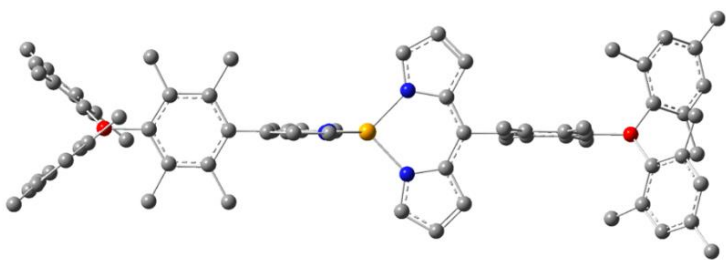
a)



b)



c)



d)

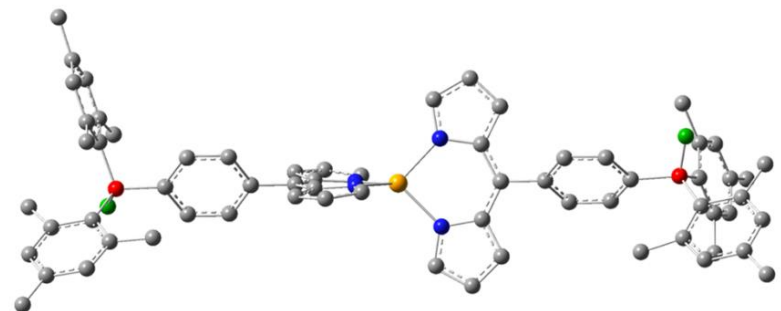


Figure 5. Perspective view of crystal structure for **ZnBdu** (a, 50% probability ellipsoids) and DFT optimized geometries of **ZnBph** (b), **ZnBdu** (c) and **ZnBph·2F⁻** (d): carbon (gray), nitrogen (blue), boron (red), zinc (orange) and fluorine (green). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

3-4. ジピリナト亜鉛(II)錯体の吸収特性

ここでは、ホモレプティックジピリナト白金(II)錯体 **ZnBph**, **ZnBdu** の吸収特性についてまとめる。各錯体の室温下、トルエン溶液中での吸収スペクトルを測定した。

ZnBph のモル吸光係数

溶液濃度を $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。334, 487 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $9.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999, 0.999 であった。

ZnBdu のモル吸光係数

溶液濃度を $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ に調整し、吸光度を測定した。333, 486 nm における吸光度をモル濃度に対してプロットし、その近似直線の傾きよりトルエン溶液中でのモル吸光係数をそれぞれ $4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $13.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。測定波長領域 (300–800 nm) におけるスペクトル形状の濃度依存性は観測されなかった。相関係数はそれぞれ 0.999, 1.000 であった。

トルエン溶液中でのジピリナト亜鉛(II)錯体 **ZnBph**, **ZnBdu** の吸収スペクトルを Figure 6 に、吸収極大波長とモル吸光係数を Table 1 に示す。**ZnBph**, **ZnBdu** は 487 nm 付近に顕著な狭い吸収帯、334 nm 付近に弱く幅広い吸収帯を示した。487 nm 付近の吸収帯はジピリナト配位子特有の典型的な $\pi\pi^*$ 吸収帯であり、334 nm 付近の吸収帯はアリアルホウ素置換基部位の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT に基づく分子内電荷遷移に帰属された。興味深いことに、**ZnBph**, **ZnBdu** の吸収極大波長におけるモル吸光係数(ϵ)はそれぞれ $9.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $13.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、MLCT/ $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT と相乗的相互作用している $\pi\pi^*$ 吸収帯を持つ他のアリアルホウ素置換基を持つジピリナト錯体 **IrB** ($\epsilon = 7.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **PtB** ($\epsilon = 2.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) より大きな値を示した。そのようなモル吸光係数の違いはジピリナト金属錯体における $\pi\pi^*$ 遷移に対して電荷移動特性の導入が、その関連する振動子強度を減少させることを示す。それ故、**ZnBph** の小さなモル吸光係数はジピリナト配位子部位-フェニレン基、フェニレン基-ジメシチルボリル基部分との間の小さな二面角のために配位子全体を通しての π 電子相互作用を示す。これらの結果は、Table 2-5 における TD-DFT 計算によって理論的に支持された。Figure 7-8 は **ZnBph**, **ZnBdu** の Kohn-Sham 分子軌道を示す。TD-DFT 計算と Kohn-Sham 分子軌道の結果から、**ZnBph** は励起状態においてジピリナト配位子部分から配位子全体に電子分布しており、ジピリナト配位子部位の π 軌道からホウ素原子上の空の p 軌道への配位子内電荷遷移(ILCT)を示しているが明らかにされた。それ故、**ZnBph** の最低エネルギー吸収帯は $\pi\pi^*/\text{ILCT}$ の混合遷移として帰属された。一方で、**ZnBdu** は 5-duryldipyrinate 部分における純粋な $\pi\pi^*$ 遷移として帰属された。このような結果の違いは、**ZnBph** のジピリナト配位子部位-フェニレン基、フェニレン基-ジメシチルボリル基部分との間の小さな二面角のために、ジピリナト配位子の π 軌道からホウ素原子上の空の p 軌道への π 共役系の拡張によって引き起こされた。

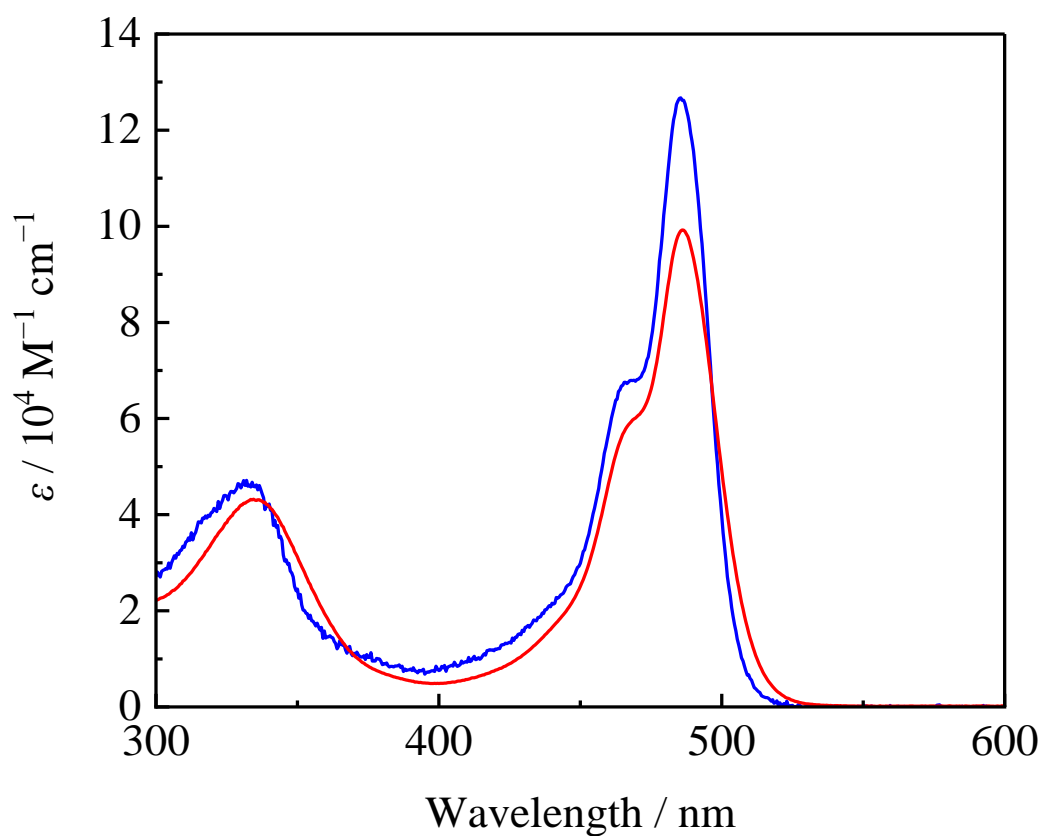


Figure 6. UV–vis absorption spectra of **ZnBph** (red) and **ZnBdu** (blue) in toluene.

Table 1. Spectroscopic and Photophysical Properties of the Dipyrinato Zinc(II) Complexes in Toluene at 298 K.

Complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ZnBph	334 (4.3), 487 (9.2)
ZnBdu	333 (4.4), 486 (13.2)
ZnBph·2F⁻	383 (1.6), 481 (9.4)

Table 2. Calculated Excited States of **ZnBph**.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	MO255 → MO256 (66%) MO255 → MO257 (34%)	2.6473 eV (468.35 nm)	0.0005
S ₂	MO254 → MO257 (47%) MO255 → MO257 (53%)	2.6516 eV (467.59 nm)	0.0004
S ₃	MO254 → MO256 (22%) MO254 → MO257 (38%) MO255 → MO256 (40%)	2.9424 eV (421.37 nm)	0.3013
S ₄	MO254 → MO256 (40%) MO254 → MO259 (12%) MO255 → MO257 (48%)	2.9729 eV (417.04 nm)	0.3694
S ₅	MO253 → MO256 (62%) MO253 → MO257 (38%)	3.2874 eV (377.15 nm)	0.0641
S ₆	MO253 → MO256 (13%) MO254 → MO258 (37%) MO255 → MO256 (9%) MO255 → MO258 (41%)	3.3077 eV (374.84 nm)	0.1594
S ₇	MO252 → MO256 (26%) MO252 → MO259 (18%) MO255 → MO259 (56%)	3.3382 eV (371.42 nm)	0.1662
S ₈	MO252 → MO257 (65%) MO255 → MO259 (35%)	3.3528 eV (369.80 nm)	0.0726
S ₉	MO250 → MO256 (53%) MO250 → MO257 (33%) MO251 → MO256 (14%)	3.3887 eV (365.88 nm)	0.2798
S ₁₀	MO249 → MO257 (12%) MO250 → MO256 (22%) MO250 → MO257 (13%) MO251 → MO257 (53%)	3.3983 eV (364.84 nm)	0.0708

HOMO: MO255, LUMO: MO256

Table 3. Calculated Excited States of **ZnBdu**.

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S ₁	MO287 → MO288	2.7222 eV (455.45 nm)	0.0000
S ₂	MO286 → MO288 (10%) MO286 → MO289 (48%) MO287 → MO289 (42%)	2.7258 eV (454.86 nm)	0.0000
S ₃	MO284 → MO288 (20%) MO286 → MO288 (38%) MO286 → MO289 (21%) MO287 → MO288 (21%)	3.0648 eV (404.54 nm)	0.3419
S ₄	MO286 → MO289	3.0747 eV (403.24 nm)	0.3580

S ₅	MO282 → MO289 (18%) MO284 → MO288 (58%) MO287 → MO289 (24%)	3.2098 eV (386.26 nm)	0.1475
S ₆	MO284 → MO288 (32%) MO285 → MO288 (16%) MO285 → MO289 (35%) MO286 → MO289 (17%)	3.2147 eV (385.68 nm)	0.1858
S ₇	MO280 → MO288 (22%) MO281 → MO288 (13%) MO281 → MO289 (65%)	3.2883 eV (377.05 nm)	0.0007
S ₈	MO280 → MO288	3.2883 eV (377.05 nm)	0.0000
S ₉	MO286 → MO290 (52%) MO287 → MO290 (48%)	3.3230 eV (373.11 nm)	0.0009
S ₁₀	MO287 → MO291	3.3279 eV (372.56 nm)	0.0008

HOMO: MO287, LUMO: MO288

Table 4. Molecular-Orbital Contributions of **ZnBph**.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Contribution / %				
		Zn	Mes ₂ Bph-dipy			
			dipy	ph	B	Mes ₂
259 (LUMO+3)	-0.05902	0.14	17.44	27.27	25.60	29.55
258 (LUMO+2)	-0.06117	0.15	18.32	23.16	24.29	34.08
257 (LUMO+1)	-0.08369	0.49	76.99	14.58	3.83	4.11
256 (LUMO)	-0.08438	0.55	76.78	14.41	3.85	4.41
255 (HOMO)	-0.19805	0.02	96.35	3.54	0.01	0.08
254 (HOMO-1)	-0.19870	0.01	96.68	3.22	0.01	0.08
253 (HOMO-2)	-0.22306	0.00	0.13	11.07	1.36	87.44
252 (HOMO-3)	-0.22428	0.00	0.21	11.02	1.28	87.49

Table 5. Molecular-Orbital Contributions of **ZnBdu**.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Contribution / %				
		Zn	Mes ₂ Bdu-dipy			
			dipy	du	B	Mes ₂
291 (LUMO+3)	-0.05883	0.01	2.00	16.16	30.35	51.48
290 (LUMO+2)	-0.05905	0.01	2.00	16.54	30.27	51.18
289 (LUMO+1)	-0.07798	0.58	90.58	8.79	0.01	0.04
288 (LUMO)	-0.07804	0.59	90.54	8.85	0.00	0.02
287 (HOMO)	-0.19579	0.00	97.29	2.67	0.01	0.03
286 (HOMO-1)	-0.19621	0.00	97.33	2.63	0.01	0.03
285 (HOMO-2)	-0.21959	0.00	3.08	81.43	0.32	15.17
284 (HOMO-3)	-0.21963	0.01	2.88	81.04	0.34	15.73

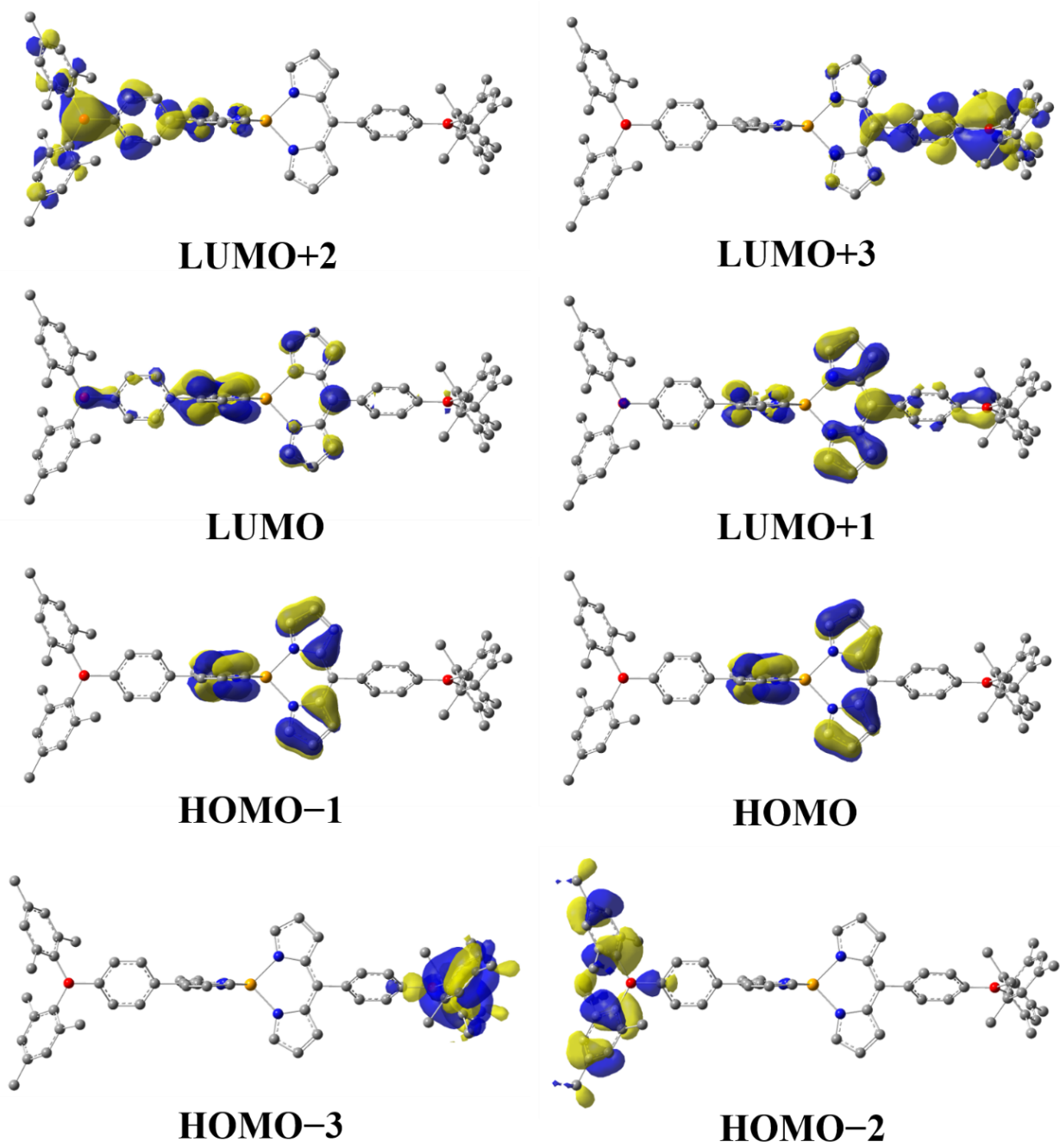


Figure 7. Kohn–Sham Molecular Orbitals of ZnBph.

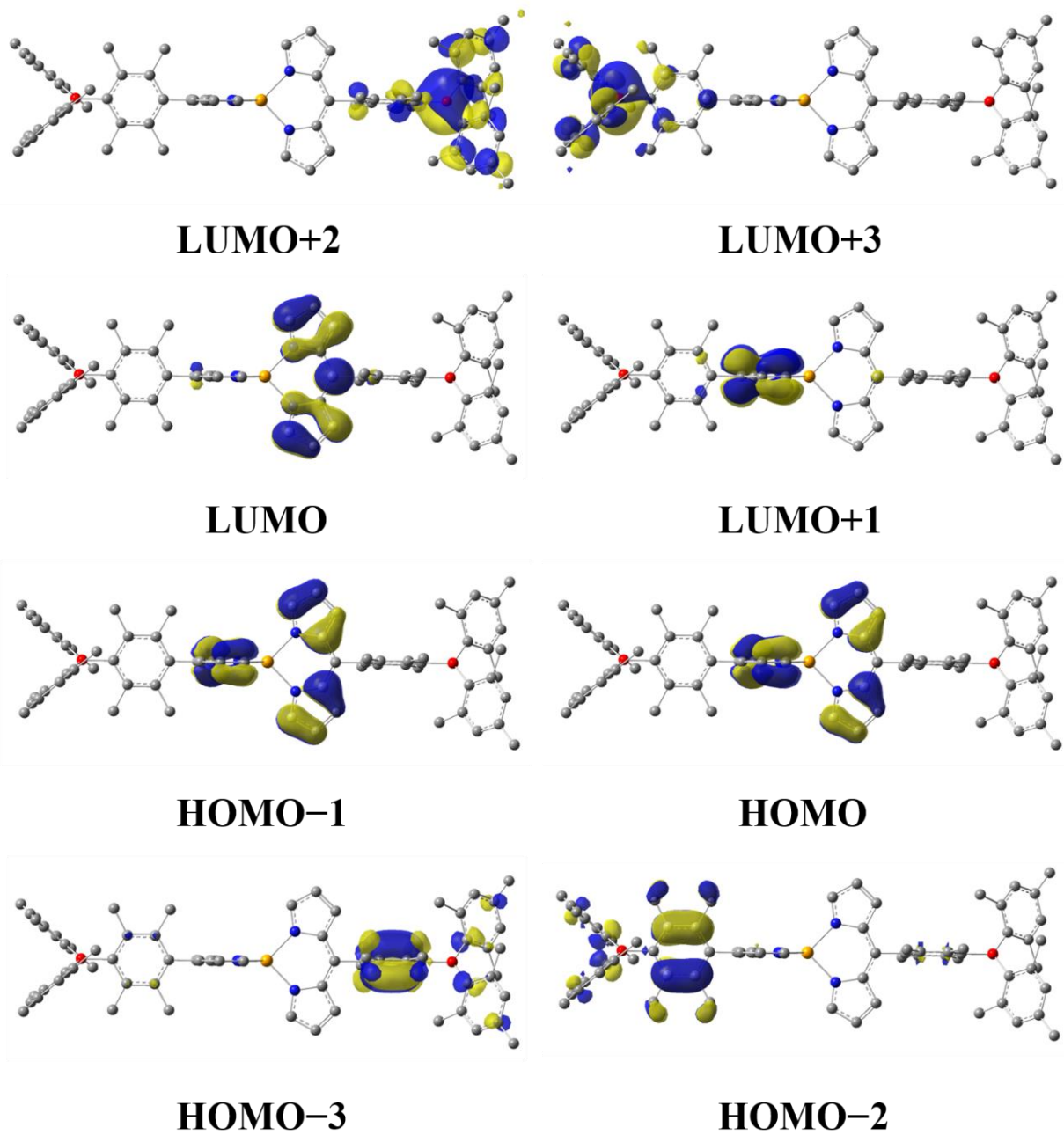


Figure 8. Kohn-Sham Molecular Orbitals of ZnBdu.

3.5. ジピリナト亜鉛(II)錯体の蛍光特性

ZnBph, **ZnBdu** は、LC 吸収帯に対応する 480 nm 励起による緑色蛍光を室温、トルエン溶液中で示した。蛍光スペクトルを Figure 11 に、蛍光特性を Table 6 にまとめる。また、**ZnBph**, **ZnBdu** の蛍光減衰曲線を Figure 12 に示す。**ZnBph** の蛍光 (蛍光量子収率 $\Phi_f = 0.01$) は、**ZnBdu** の蛍光 ($\Phi_f = 0.34$) と比較して顕著に弱かった。これは **ZnBph** の架橋フェニレン基の回転振動による失活が起因している。さらに、**ZnBph** のブロードし低エネルギースペクトル (蛍光極大波長 $\lambda_f = 517$ nm) は **ZnBph** の励起状態が **ZnBdu** ($\lambda_f = 517$ nm) の励起状態とは異なり、より大きな溶媒和による安定化が起きていることを示唆する。これらの **ZnBph** の分光学的データは蛍光性の励起状態に ILCT 特性の寄与を明らかに示している。実際、**ZnBph** の蛍光速度定数 ($k_f = 7.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) は **ZnBdu** の蛍光速度定数 ($k_f = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) より 17 倍小さかった。さらに、**ZnBph** の無蛍光速度定数 ($k_d = 7.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) が **ZnBdu** の無蛍光速度定数 ($k_d = 2.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) より 3 倍大きかった。そのため、励起状態における **ZnBph** の ILCT 特性は基底状態への熱失活を加速させた。**ZnBdu** の蛍光速度定数と無蛍光速度定数が **ZnBdu** の構造特性によって示されたようにジピリナト配位子部分とアリールホウ素部分との間の電子的相互作用の欠如のために bis(5-mesityldipyrrinato)zinc(II)の蛍光速度定数と無蛍光速度定数 ($k_f = 1.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $k_d = 2.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)^[4] とほぼ同等な値を示した。一方で、**ZnBph** の蛍光速度定数と無蛍光速度定数は bis(5-phenyldipyrrinato)zinc(II)の値 ($k_f = 7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ and $k_d = 1.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)^[4] より顕著に低かった。これは励起状態における CT 相互作用による影響によって引き起こされた。結果として、**ZnBph** の蛍光は $\pi\pi^*/\text{ILCT}$ 励起状態であると特徴づけられた。錯体の励起状態における ILCT 特性の寄与はジピリナト部位とアリールボラン部位との間の π 共役系を変化させることによって、うまく変えられることを明らかにした。

Table 6. Spectroscopic and Photophysical Properties of the Dipyrrinato Zinc(II) Complexes in Toluene at 298 K.

Complex	λ_f / nm	Φ_f	τ_f / ns	k_f^a / s^{-1}	k_d^a / s^{-1}
ZnBph	517	0.01	1.3	7.7×10^6	7.6×10^8
ZnBdu	504	0.34	2.7	1.3×10^8	2.4×10^8
ZnBph ·2F ⁻	503	0.02	0.2	1×10^8	5×10^9

^aCalculated by the equation, $\Phi_f = k_f / (k_f + k_d) = k_f \tau_f$.

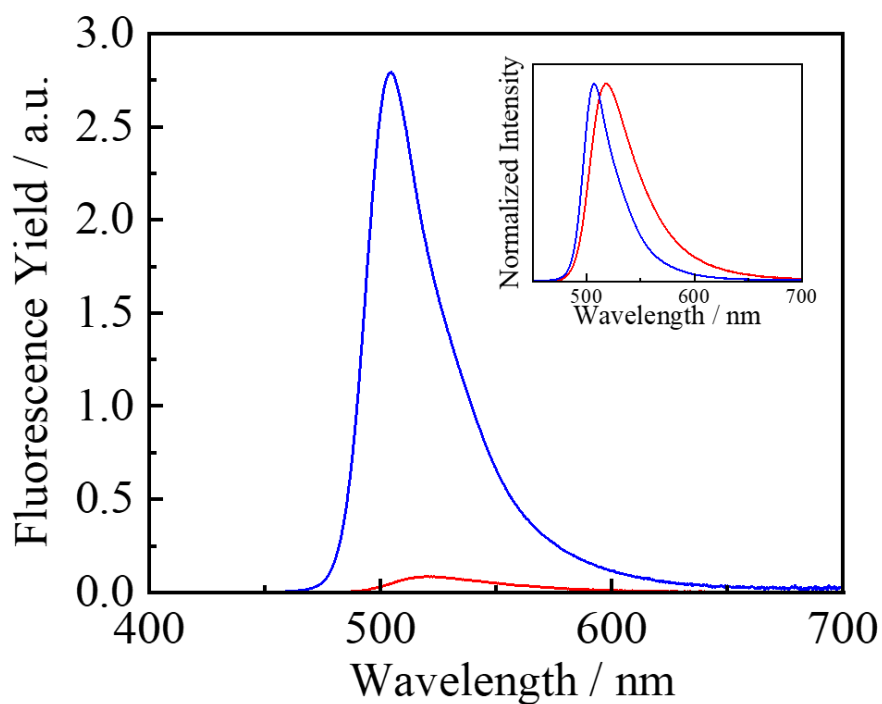


Figure 11. Fluorescence spectra (solid curves) of **ZnBph** (red) and **ZnBdu** (blue) in toluene at 298 K. The integrations of the fluorescence spectra in a wavenumber scale correspond relatively to the fluorescence quantum yields of the complexes. Inset: normalized fluorescence spectra.

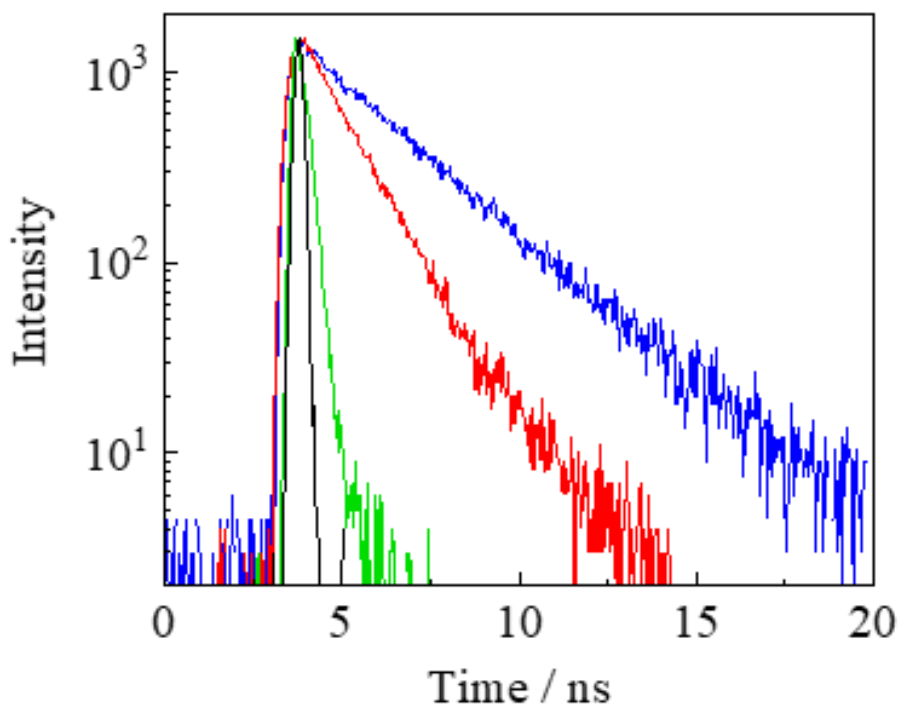


Figure 12. Fluorescence decay profiles of **ZnBph** (red), **ZnBdu** (blue) and **ZnBph·2F⁻** (green) in toluene at 298 K. Black curve represents instrumental response function.

3-6. ZnBph, ZnBdu に対するフッ化物イオン添加効果

Figure 13–14 はトルエン溶液中での TBAF 溶液添加に伴う **ZnBph**, **ZnBdu** の吸収・蛍光スペクトル変化を示す。吸収スペクトルは、縦軸がモル吸光係数に対応するように錯体の全濃度(c_0)、光路長(l)で割ったスペクトルを示す。**ZnBph** へのフッ化物イオン添加に伴い、334 nm 付近の $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 吸収帯が消え、360 nm に等吸収点を持ち 383 nm 付近にブロードな吸収帯が観測された。その分光学的変化はホウ素原子上へのフッ化物イオンの結合に由来し、Figure 15 に示す ^1H NMR 測定によっても、フッ化物イオンがホウ素原子に配位していることが明らかにされた。さらに、 ^1H NMR 測定だけでなく、 ^{11}B , ^{19}F NMR 測定でも支持された。さらに、フッ化物イオンの結合は **ZnBph** の $\pi\pi^*/\text{ILCT}$ 吸収帯の極大波長を 481 nm に短波長シフトさせた。 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 吸収帯の完全な消失と ~480 nm での吸収帯における複雑なスペクトル変化はフッ化物イオンが **ZnBph** に対して一分子配位した付加物を形成し、続いて二分子のフッ化物イオンが配位した付加物 **ZnBph·2F⁻** の形成を示す。**ZnBph·2F⁻** の最適化構造を Figure 5 (d) に示す。それぞれのホウ素原子は四面体構造を有し、ジピリナト配位子部位と架橋フェニレン基との間の二面角(θ_1)は 64.1–64.3° から 56.8–58.7° へと減少した。その構造学的、電子的変化はフッ化物イオンが配位したアリアルホウ素部位からジピリナト配位子部位への効率的な電子供与における最低エネルギー吸収帯の遷移エネルギーを増大させた。Figure 13 に示す **ZnBph** の蛍光スペクトルは TBAF の添加に伴い、高エネルギー側にシフトし、蛍光強度が上昇した。フッ化物イオンの 3.0 当量以上における蛍光極大波長($\lambda_f = 503$ nm)と発光帯の形状は、**ZnBdu** の蛍光スペクトルとほぼ同じであり、加えて **ZnBph·2F⁻** の $k_f = 1 \times 10^8$ s⁻¹ は、**ZnBdu** と同等の値を示した。これらの蛍光特性のために、**ZnBph·2F⁻** の蛍光励起状態が純粋な $\pi\pi^*$ 特性を示す。**ZnBdu** の蛍光より非常に弱い蛍光を示す **ZnBph·2F⁻** ($\Phi_f = 0.02$) はフェニレン環の回転による失活が影響していると考えられた。一方で、**ZnBdu** へのフッ化物イオン添加に伴う吸収・蛍光スペクトル(Figure 14)、 ^1H NMR スペクトル(Figure 16)に示すように、**ZnBdu** へのフッ化物イオンの結合に対する実験的証拠は恐らくデュリレン部分の立体障害のために得られなかった。したがって、アリアルホウ素ジピリナト亜鉛(II)錯体のフッ化物イオン結合親和性は架橋アリレン基によって調整され、フッ化物イオンの結合に伴い、**ZnBph** の励起状態は、 $\pi\pi^*/\text{ILCT}$ から純粋な $\pi\pi^*$ へと変化した。

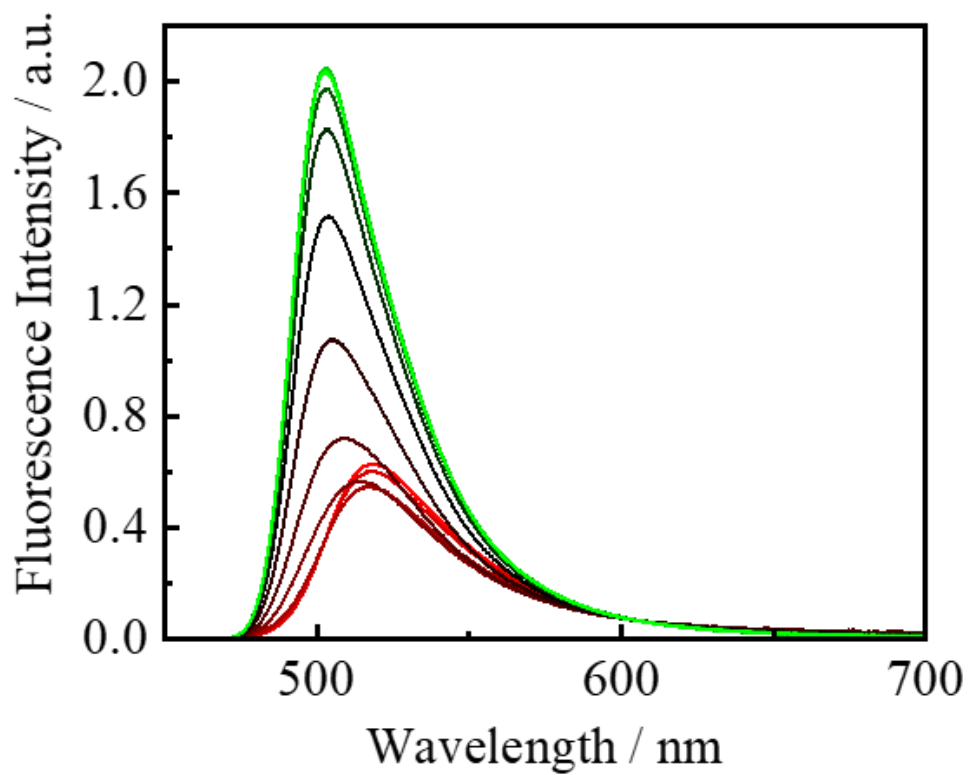
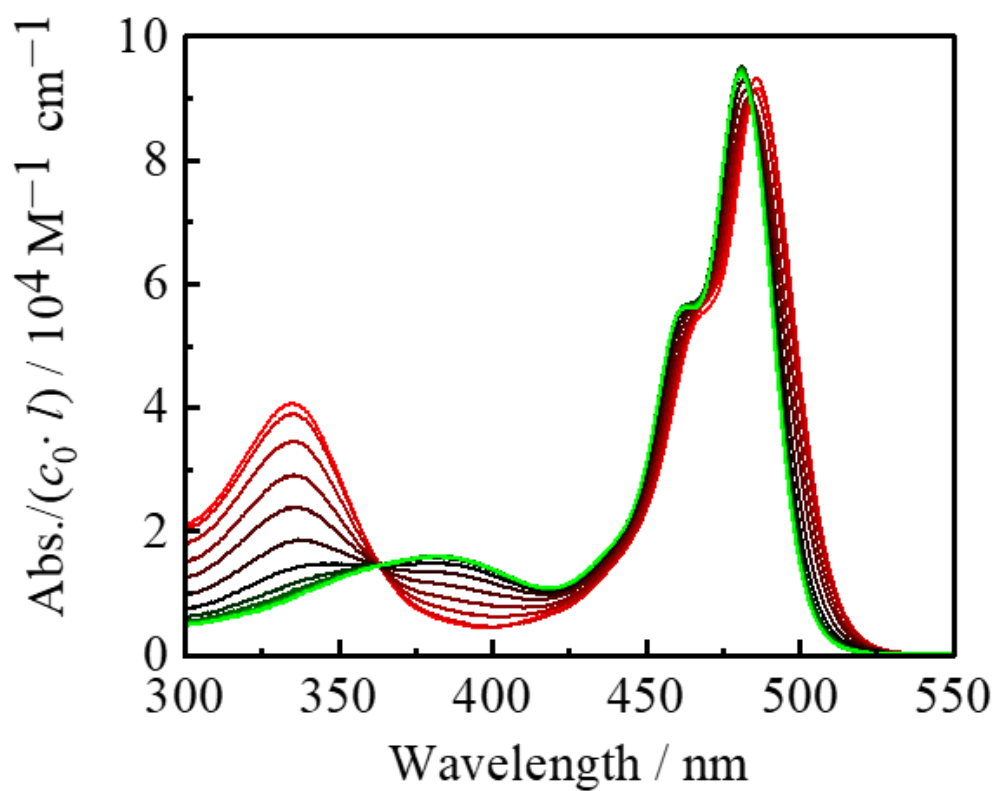


Figure 13. UV-vis absorption (top) and fluorescence (bottom) spectral changes upon an addition of TBAF (0–4.0 equiv.) in toluene of **ZnBph** (red to green).

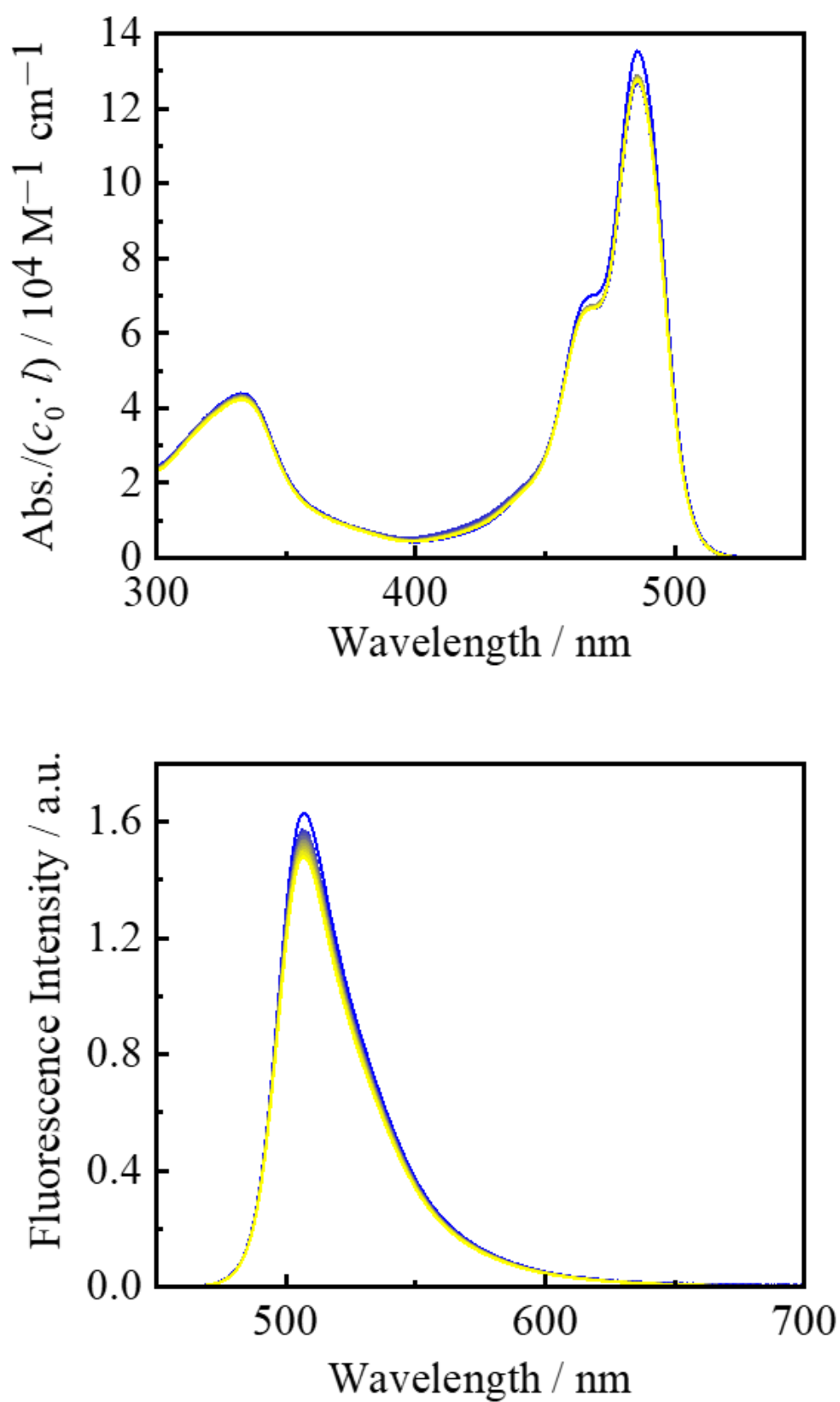


Figure 14. UV-vis absorption (top) and fluorescence (bottom) spectral changes upon an addition of TBAF (0–4.0 equiv.) in toluene of **ZnBdu** (blue to yellow).

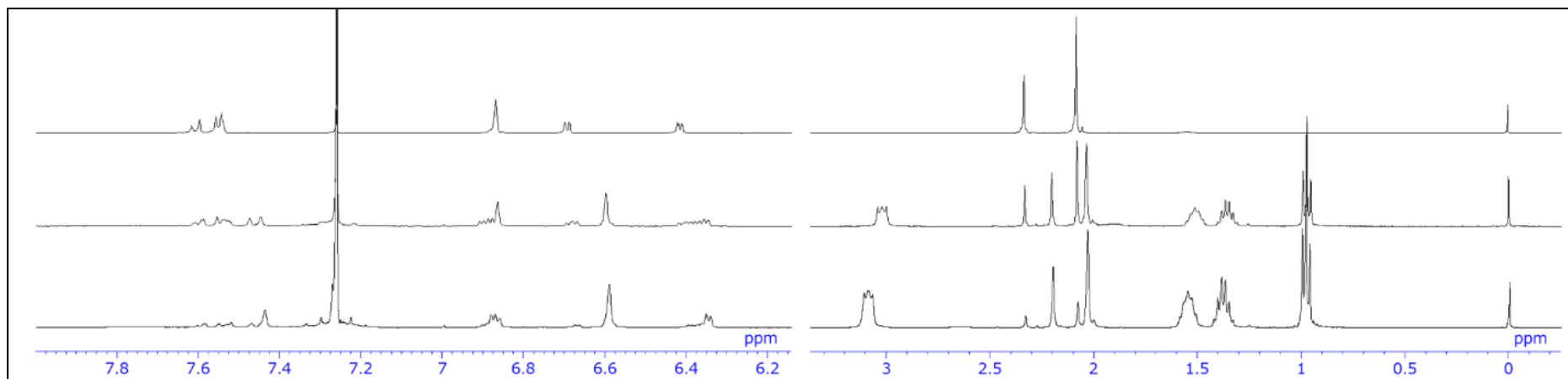


Figure 15. ^1H NMR spectra (400 MHz, CDCl_3) of **ZnBph** in the absence (top) and presence (2 equiv. and 4 equiv.) of TBAF (middle and bottom, respectively).

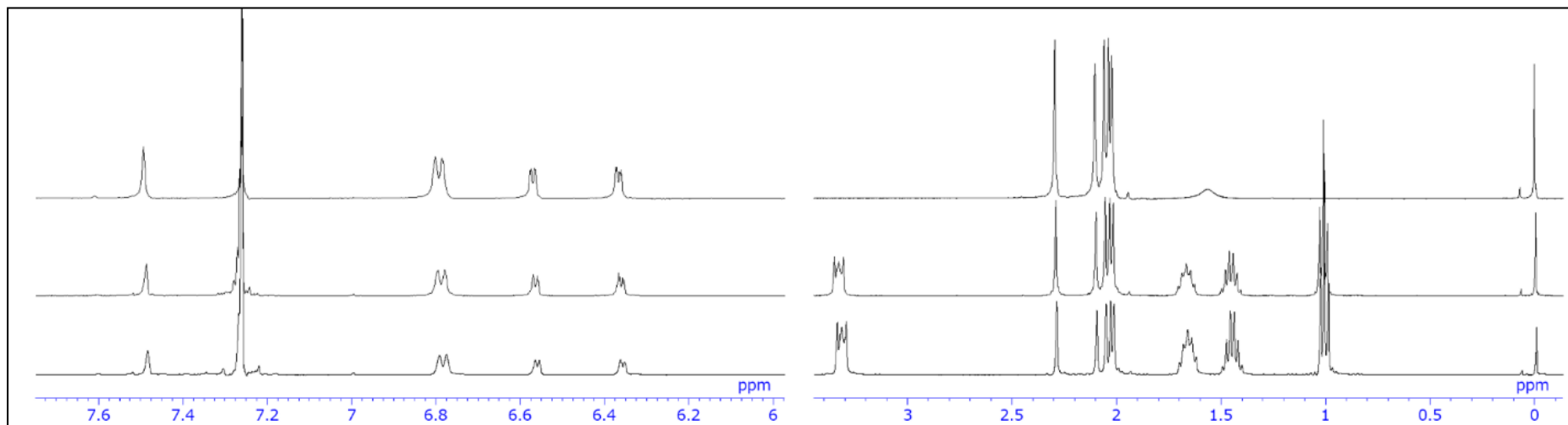


Figure 16. ^1H NMR spectra (400 MHz, CDCl_3) of **ZnBdu** in the absence (top) and presence (2 equiv. and 4 equiv.) of TBAF (middle and bottom, respectively).

3-7. 結論

第三章では、ジピリナト配位子の5位にアリールホウ素置換基を持つ新規ビスジピリナト亜鉛(II)錯体 **ZnBph**, **ZnBdu** における架橋アリレン基の違いが吸収・蛍光特性、フッ化物イオン結合親和性に顕著な変化を与えた。その理論計算は、架橋フェニレン基を持つ **ZnBph** がジピリナト配位子-フェニレン基、フェニレン基-アリールホウ素置換基部位の間の二面角が架橋デュリレン基を持つ **ZnBdu** の二面角より小さいことを支持した。**ZnBph** の小さな二面角は配位子全体における π 共役系を可能にし、電子求引基であるアリールホウ素置換基が錯体の電子的構造に寄与できた。結果として、純粋な $\pi\pi^*$ 励起状態である **ZnBdu** とは異なり、**ZnBph** の励起状態は協同的 $\pi\pi^*/ILCT$ 励起状態であると特徴づけられた。**ZnBph** はフッ化物イオンと結合でき、フッ化物イオンとの結合に伴い、励起状態が $\pi\pi^*/ILCT$ から純粋な $\pi\pi^*$ 励起状態へと変化できた。

3-8. 参考文献

- (1) Jia, W. L.; Song, D.; Wang, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 701–705.
- (2) Lee, Y. H.; Nghia, N. Van; Go, M. J.; Lee, J.; Lee, S. U.; Lee, M. H. *Organometallics* **2014**, *33*, 753–762.
- (3) Swamy, P. C. A.; Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 3616–3624.
- (4) Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Yu, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2664–2665.
- (5) Matsuoka, R.; Toyoda, R.; Sakamoto, R.; Tsuchiya, M.; Hoshiko, K.; Nagayama, T.; Nonoguchi, Y.; Sugimoto, K.; Nishibori, E.; Kawai, T.; et al. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853–2858.
- (6) Yu, L.; Muthukumar, K.; Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Diers, J. R.; Boyle, P. D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629–6647.

第四章

結論・総評・展望

結論

1. アリールボラン/アリールアミノ部位によるジピリナトイリジウム(III)錯体の電子的構造と励起状態特性の制御

ジメシチルボリル基、ジフェニルアミノ基、フェニル基を導入したジピリナト配位子と補助配位子として ppy 配位子を用いたイリジウム(III)錯体 **IrBph**, **IrNph**, **Irph** を合成した。ジピリナト配位子の置換基による電子的特性の影響を受けて、構造が僅かに変化した。光物性調査では、アリールホウ素置換基の電子求引能と励起状態における $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT の寄与により、**IrBph** は CT 特性を持つ三重項励起状態由来の特徴的な発光を示した。一方で、**IrNph**, **Irph** はジピリナト配位子由来の $^3\pi\pi^*$ 励起状態由来の発光を示した。さらに、**IrBph** のフッ化物イオン添加実験では、CT 性の励起状態から $^3\pi\pi^*$ 励起状態へと調整できた。

2. アリールホウ素置換基を有するジピリナト白金(II)錯体の構造異性体:合成、構造解析、分光学的特性

アリールホウ素置換基を有するホモレプティックジピリナト白金(II)錯体の構造異性体 **PtBph**, **PtBph'**の合成、構造解析に成功した。**PtBph**, **PtBph'**は、白金原子周りの構造がそれぞれ平面型か歪んだ四面体型を形成し、それらの構造の違いが発光特性に影響を与えることを明らかにした。具体的には、**PtBph** は白金錯体由来の MLCT 遷移の影響が一切なく、ジピリナト配位子由来の $^3\pi\pi^*/\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT 励起状態からの発光を示し、一方で **PtBph'**は相乗的な三重項 $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)}$ CT/ $^3\text{MLCT}/^3\pi\pi^*$ 励起状態からの発光を示した。また、アリール窒素置換基を持つホモレプティックジピリナト白金(II)

錯体 **PtNph** は典型的な三重項 $n(N)-\pi^*(dipyrrinato)$ CT/LMCT 励起状態からの発光を示した。ヘテロレプティックジピリナト白金(II)白金錯体 **PtBhf**, **PtNhf**, **Ptphhf** では、アリールホウ素置換基の導入により、その発光波長を長波長側にシフトすることができた。

3. 分光学的、光物理学的特性におけるアリールホウ素置換基を有するジピリナト亜鉛(II)錯体の架橋アリレン基による効果

異なる架橋アリレン基 (フェニレン基もしくはデュリレン基) を持つビスジピリナト亜鉛(II)錯体 **ZnBph**, **ZnBdu** の合成に成功した。フェニレン基を持つ **ZnBph** はジピリナト配位子-フェニレン基、フェニレン基-アリールホウ素置換基部位の間の二面角が小さいために、配位子全体における π 共役系を可能にし、協同的 $\pi\pi^*/ILCT$ 励起状態由来の蛍光を示した。一方で、デュリレン基を持つ **ZnBdu** はジピリナト配位子由来の純粋な $\pi\pi^*$ 励起状態由来の蛍光を示した。**ZnBph** はフッ化物イオンと結合でき、フッ化物イオンとの結合に伴い、励起状態が $\pi\pi^*/ILCT$ から純粋な $\pi\pi^*$ 励起状態へと変化できた。

総評・展望

本研究は、アリールホウ素置換基を導入したジピリナト金属錯体の合成、光物性を明らかにした。一般的なジピリナト金属錯体の励起状態は、ジピリナト配位子由来の特徴的な $\pi\pi^*$ 励起状態由来の発光を示し、その励起状態はジピリナト配位子部位の π 軌道の高い HOMO 準位とジピリナト配位子の π^* 軌道の低い LUMO 準位のために、その励起状態に金属錯体の MLCT、LMCT 励起状態などの影響を与えることは容易ではない。今回の研究では、アリールホウ素置換基部位の $\pi(\text{aryl})-p(B)$ CT 励起状態を導入することで、ジピリナト錯体の $\pi\pi^*$ 励起状態に電荷移動特性を導入することを明らかにした。その結果は、吸収・発光スペクトル、TD-DFT 計算によって示された。ア

リールホウ素置換基の $\pi(\text{aryl})\text{-p}(\text{B})$ CT 励起状態を導入することで、吸収特性は向上し、発光極大波長の長波長化を可能にした。しかしながら、これまでに報告されているアリールホウ素置換基を持つ金属錯体とは異なり、発光量子収率、発光寿命における影響はほとんどない。電荷移動特性は、周辺環境 (溶媒、温度、濃度) に鋭敏に反応し、その励起状態が失活することがある。第三章の亜鉛錯体の報告で、ジピリナト配位子部位とアリールホウ素置換基部位の間のリンカー部位によって、発光量子収率に大きく影響が生じることが分かった。架橋フェニレン基を用いた場合、その π 共役系を拡張するために導入したが、その架橋フェニレン基の回転失活によって発光量子収率が非常に小さい値を示した。また、実際の構造では架橋フェニレン基とジピリナト配位子との二面角は約 70° であることから共役系が拡張できると言い難い。そのため、ジピリナト配位子部位とアリールホウ素置換基部位の間の π 共役系の拡張を行いつつ、構造失活による影響を抑制する必要がある。それを解決する一つとして、メソ位の架橋フェニレン基の代わりにジピリナト配位子の窒素原子の隣の炭素部位に架橋メチレン基に変えた新しいアリールホウ素置換基を持つジピリナト配位子を用いた金属錯体を提案する。架橋メチレン基を用いることで、共役系を十分に拡張でき、構造失活が起きにくいと考えられる。問題点としては、金属イオンに配位子する部位付近に嵩高い置換基があることから、既に似たような置換基を持つジピリナト配位子を用いた四面体構造を取る錯体が報告されているが、平面四角形や八面体構造を取る錯体の合成は立体障害の影響によって難しいかもしれない。

ジピリナト配位子は、その骨格上に様々な置換基を導入するが可能であり、その置換基によって容易に光物性を調整できることが可能である。ジピリナト金属錯体の一つである強発光性 BODIPY のフッ化物イオンにも様々な置換基を導入することもできるため、新たに配位部位も導入することができる。今後もジピリナト金属錯体の研究が盛んに行われ、高い可視光吸収能を金属錯体の創出が行われていくことを願う。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始ご指導、ご鞭撻を賜りました長崎大学大学院工学研究科 錯体化学研究室の馬越啓介教授、有川康弘准教授、作田絵里准教授、堀内新之介助教に深く感謝し御礼申し上げます。また、単結晶 X 線構造解析および実験試薬等の発注など実験を円滑に行うためのサポートをして頂きました長岡順子技術専門職員、さらに研究費、学会参加費など事務的な処理等をして頂きました鳥巢恵美事務補佐員のお二人にも深く感謝し御礼申し上げます。機器分析に際し便宜を図っていただきました大濱技官、津田技官、地福技官、岩田技官、また大学講義等でお世話になった先生各位にも感謝し御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、終始御指導、ご鞭撻を賜り、また理論計算等をして頂きました共同研究者の高知工科大学環境理工学群大学院工学研究科の伊藤亮孝講師には、心から深く感謝し御礼申し上げます。

研究に必要な知識や技術を教えていただいた諸先輩方、切磋琢磨した同期、非常に優秀な後輩達に囲まれ、実験のみならず学生生活も楽しいものとなりました。心から感謝し御礼申し上げます。

最後に、日々日頃から私を心身ともに支えてくださりました家族に心から深く感謝し御礼申し上げます。

公表論文

第一章

“Controlling the Electronic and Excited-State Characteristics of Dipyrrinatoiridium(III) Complexes by an Arylborane or an Arylamino Unit”

K. Takaki, E. Sakuda, A. Ito, S. Horiuchi, Y. Arikawa, K. Umakoshi

Inorg. Chem. **2019**, *58*, 14542–14550.

第二章

“Stereoisomers of Homoleptic Dipyrrinatoplatinum(II) Complexes Having Arylborane Charge-transfer Substituents: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Properties”

K. Takaki, E. Sakuda, A. Ito, S. Horiuchi, Y. Arikawa, K. Umakoshi

Chem. Lett. **2020**, *49*, 905-908.

第三章

“Bridging-Arylene Effects on Spectroscopic and Photophysical Properties of Arylborane-Dipyrrinato Zinc(II) Complexes”

K. Takaki, E. Sakuda, A. Ito, S. Horiuchi, Y. Arikawa, K. Umakoshi

RSC Adv. **2021**, *11*, 6259-6267.