

学 位 論 文 題 名

π 共役系 3 座配位子をもつ平面 4 配位型白金(II)

錯体の合成，構造および発光挙動の研究

学位論文内容の要旨

遷移金属錯体は一般に発光を示さない。これは金属イオンに由来する d 軌道が無輻射失活の経路を容易に提供してしまうためである。しかしながらいくつかの錯体では発光が観測されており、その中でも特に、 π 共役系配位子である 2,2'-bipyridine などの α -diimine が配位した 6 配位 8 面体構造の Ru(II) や Os(II) 錯体では発光挙動が詳細に研究されている。

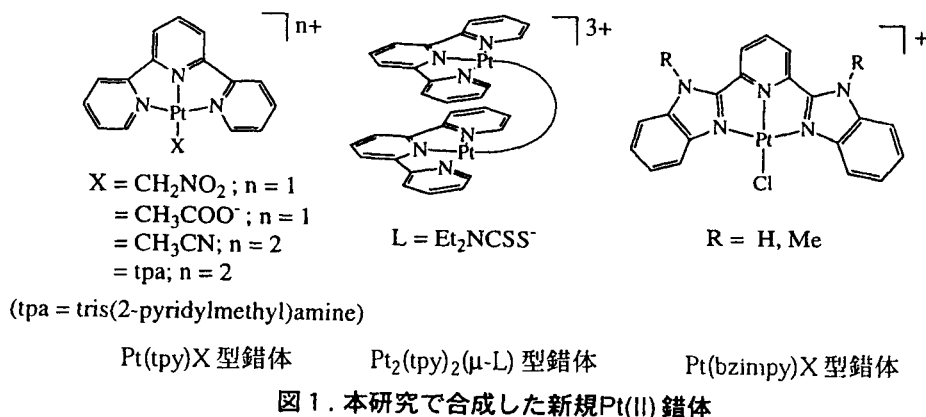
一方、平面 4 配位型錯体においても π 共役系配位子の配位した平面 4 配位型 Pt(II) 錯体などでは発光が報告されており、配位平面の上下に存在する空き配位座の部分で 2 つの Pt^{II} イオンが直接相互作用する Pt $\cdots$ Pt 間相互作用のために複雑な発光挙動を示す。このような金属イオンが直接関わる分子間相互作用は、6 配位 8 面体構造の錯体ではみられないものであり、発光挙動に大きな影響を与えるという点で非常に重要であるが、その詳細は良くわかっていない。分子が発光を示す場合、発光挙動はその分子の電子構造を非常に敏感に反映するため、これらを知る上での良いプローブとなり得る。

π 共役系配位子が配位した Pt(II) 錯体の中でも、2,2':6',2''-terpyridine (tpy) が 3 座キレート配位した Pt(tpy)X 型錯体の発光は多成分で特に複雑である。Pt(tpy)X 型錯体の発光挙動に関する研究は、取りあげられた錯体の種類 (すなわち X の異なる錯体) も少なく、また、相互に比較でき得るデータの蓄積も十分には成されていないので、複雑な発光挙動の解明には程遠い状況にある。そこで本研究では、

1. Pt(tpy)X 型錯体の第 4 配位座に配位している X 配位子を種々に変化させて新規錯体を合成し、発光挙動を比較する。
2. π 共役系配位子を 2,6-bis(benzimidazolyl)pyridine (H₂bzimpy) およびその誘導体に変えて新規 Pt(II) 錯体を合成し発光挙動を調べる。

という 2 つのアプローチで π 共役系配位子が配位した Pt(II) 錯体の分子間相互作用の関わる複雑な発光挙動の解明を行なった。前者では d 軌道のエネルギーを様々に変化させること、また後者では π 共役系の π および π^* 軌道のエネルギーを変化させることを意図した。

合成した錯体は π 共役系 3 座配位子として tpy を含むものが 6 種類、bzimpy を含むものが 2 種類である (図 1)。このうち、5 種類の錯体については、X 線単結晶構造解析を行ない、構造を明らかにした。



新たに合成した錯体について発光挙動を調べた結果、Pt(tpy) 錯体の発光は多成分で複雑であったが、Pt(bzimpy) 錯体の発光挙動は比較的単純であった。中でも 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine (Me_2bzimpy) が配位した $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{bzimpy})\text{Cl}]^+$ の発光挙動は最も単純で、希薄溶液中、室温では分子単独としての Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) state に由来する振動構造を伴った発光が単成分で観測された。錯体の濃度が増加すると分子間相互作用により新たに生成した Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) state からのブロードな発光が長波長側に加わり、2 成分の発光が観測された。また、希薄溶液においてもガラス溶液中、77 K では発光は 2 成分で、短波長側には分子単独としての³(MLCT) 励起状態に由来する発光が、また長波長側には³(MMLCT) 励起状態に由来する発光が観測された (図 2)。

一方、Pt(tpy) 錯体は室温の溶液中で発光を示さず、希薄ガラス溶液中で発光は多成分かつ複雑であった。Pt(tpy)X 型単核錯体の発光は少なくとも 2 成分で、いずれの錯体でも最も短波長側には π 共役系配位子 tpy に由来する Intraligand (IL) state の発光が観測される。さらに長波長側には分子単独としての MLCT state や分子間相互作用により生成した MMLCT state に由来する発光が同時に観測された。第 4 配位座の X 配位子にニトロメチル基のような配位子場の強い配位子が配位すると d 軌道の分裂が大きくなるため、MLCT state や MMLCT state に由来する発光極大は短波長側にシフトして観測された (図 3)。

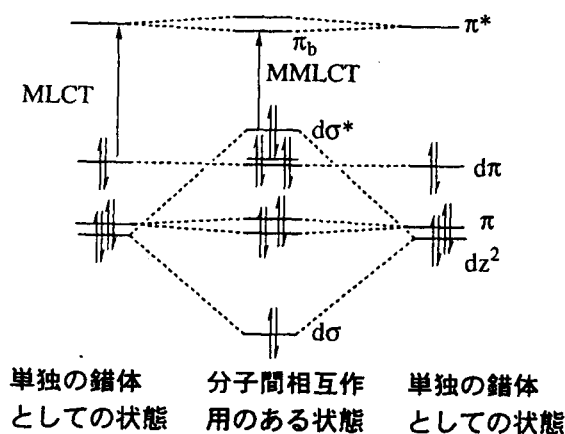


図 2. $[\text{Pt}(\text{bzimpy})\text{Cl}]^+$ の分子軌道

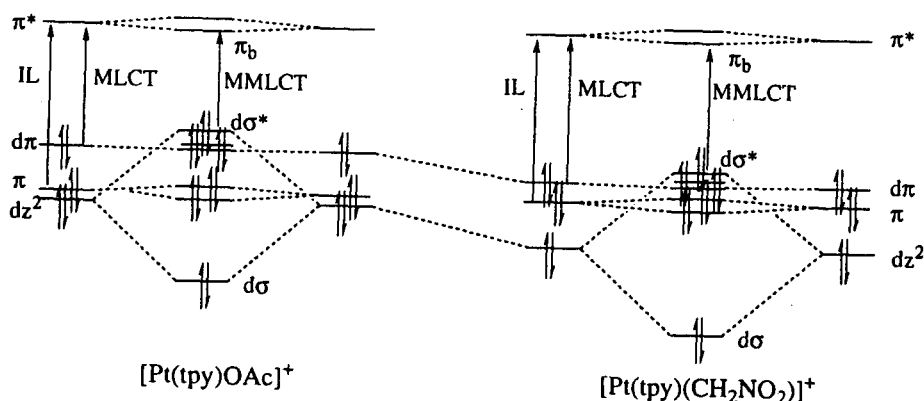


図 3. Pt(tpy)X 型錯体の分子軌道

π 共役系 3 座配位子が配位した平面 4 配位型 Pt(II) 錯体では分子単独の状態としての IL state や MLCT state および分子間相互作用により形成される MMLCT state はすべて発光する励起状態 (emitting state) であり、特に tpy が配位した場合にはこれら励起状態のエネルギー差が小さいために、多成分からなる複雑な発光を示したものである。一方、 pK_a の大きな bzimpy が配位した場合には、d 軌道の分裂が大きく、それぞれの emitting state のエネルギー差が大きくなるため、比較的単純な発光挙動を示したものと解釈される。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	佐々木	陽 一
副 査	教 授	中 村	義 男
副 査	教 授	喜多村	昇
副 査	教 授	市 川	勝

学 位 論 文 題 名

π 共役系 3 座配位子をもつ平面 4 配位型白金(II)

錯体の合成、構造および発光挙動の研究

金属錯体の発光の研究は、基礎的には錯体の電子状態、特に励起状態のそれを詳細に研究する手段として、また応用面では光エネルギーの利用、光触媒反応の開発などに関連して、重要である。錯体の発光挙動に関する研究は、これまでルテニウム(II)のトリス(2,2'-ビピリジン)錯体を代表とする六配位八面体型錯体を対象としたものが多かったが、研究は一段落してその限界も感じられ、新たな錯体系の開拓がまたれる状況にあった。白金(II)に含窒素芳香族配位子が配位した錯体が発光を示すことが見いだされたのは、10年程前であるがその発光挙動は複雑で、説得力のある解釈は提示されていなかった。これは、白金(II)錯体が平面型の立体構造を取り、金属イオン間あるいは配位子間の相互作用を生じやすいので、その相互作用に伴って電子状態が複雑に変化するためである。しかし、このことは逆に電子状態を相互作用によって制御でき、発光挙動をもこれにより制御出来ることを意味している。発光性をいろいろの面に応用するにも、相互作用による制御は望ましい性質と見ることが出来る。このため、白金(II)錯体の複雑な発光挙動の解明が待望される状況にあった。

本学位論文は、白金(II)錯体の配位子の種類を様々に変えることによって、錯体の電子状態を制御するとともに、対イオンの選択による固体状態での錯体間相互作用の制御、溶媒の種類や錯体濃度変化による溶液内での錯体間相互作用の制御、などの手段を駆使して、白金(II)錯体の発光挙動に統一的で説得力のある解釈を与えたものである。

論文の前半では、錯体の合成と、X線構造解析による固体構造の解明が述べられている。著者はまず、従来発光性白金(II)錯体の研究の主たる対象であった、三座配位子、2,2':6,2"-ターピリジン(tpy)を含む錯体について、その第4番目の配位座に異なる配位原子をもつ単座配位子を導入した新錯体7種を合成した。この中には、ニトロメタンが脱プロトンし、炭素で配位した珍しい錯体も含まれているが、この錯体は単に発光性錯体としてだけでなく、合

成化学的にみても価値の高いものである。さらに、本来4座配位子であるトリス(2-ピリジルメチル)アミンが、1個のピリジル基のみで単座配位した錯体も注目される。この錯体は、キレート配位可能な非配位部位で他の金属イオンと相互作用できることで、多角的な応用が期待できるが、このような錯体合成の発想には独創性があり、白金錯体だけでなく、広く錯体化学全般にわたって適用できる合成化学的示唆を与えるものである。

著者はさらに、三座配位子のtrpyの両端のピリジル基をイミダゾリル基に変えた配位子を含む白金(II)の新錯体を合成しているが、この錯体の合成が複雑な発光挙動の解明の決め手となった。この新錯体の発光は、希薄溶液中では単成分となり、これまであいまいだった孤立した錯体の発光がはっきりした。これを基準として、高濃度で相互作用をもつ溶液系、ならびに固体状態で相互作用が明らかに存在する系での発光挙動と比較することにより、相互作用をもつ場合の発光の特徴が明らかとなった。これらの情報をもとにして、従来複雑で問題点の多かったtrpy白金(II)錯体の、発光挙動についても一貫性のある明解な解釈が示されている。以上の研究によって、白金(II)錯体の、発光スペクトルの形状、温度依存性、寿命など、基礎的な情報が、錯体間相互作用の有無、その程度によりどのように変化するかが、系統的に明かにされた。

分子間相互作用は、平面型錯体の大きな特徴であるが、これをどのように制御できるかについても、合成によるアプローチと、固体、溶液状態での相互作用の考察から指針が示されている。発光挙動を制御しそれによる発光過程の変化を明かにした意義は大きく、本研究成果は、平面型錯体の光物理化学的研究、相互作用による発光挙動の制御、触媒反応への応用、など、平面型錯体の特徴を生かした、基礎的、応用的な研究の展開にも重要な知見を提供するものである。

以上のように、本研究では白金(II)平面型錯体の複雑な発光挙動を明らかにするために、鍵となる配位子系をもつ錯体を数種類新たに合成し、それらの固体構造をX線解析により明かにした上で、発光挙動を詳細に調べたものであり、複雑な発光挙動が錯体間の相互作用の程度の違いを反映していることが明かにされ、その各発光成分の帰属も明瞭になされている。本研究は、行きづまっていた感のある白金錯体の発光挙動を系統的に解釈したのみならず、錯体の光化学の新たな局面を切り開いたものであり、この分野および関連分野へ大きく貢献するものである。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認める。