

## 論文の内容の要旨

論文題目：電荷移動相互作用を利用した

### 非一次元鎖型発光性テトラシアノ白金(II)錯体の構築

氏名：塩田 大輔

#### 序

発光性遷移金属錯体は、有機 EL デバイスの発光分子材料や外場に応答するセンシング材料として注目されている。そのような発光性遷移金属錯体としてイリジウム錯体や白金錯体などの開発・研究が多い。発光性集積型白金錯体としてはテトラシアノ白金(II)錯体塩が古くから知られている。

本研究のターゲット化合物であるテトラシアノ白金(II)錯体は、溶液中など孤立している場合には発光を示さない。その一方で、アルカリ金属イオンなどとの塩は強い発光を示す。この結晶中ではテトラシアノ白金(II)錯体が一次元に積層する白金一次元鎖構造を有している。この白金一次元鎖構造は、単純化すれば、白金  $5d_{z^2}$  軌道からなる  $d$  バンドと白金  $6p_z$  軌道からなる  $p$  バンド間の  $d-p$  相互作用により安定化されている。一次元鎖型テトラシアノ白金(II)錯体塩の強い発光には、この  $d-p$  相互作用が重要な役割を果たしている。また、テトラシアノ白金錯体については、部分酸化型テトラシアノ白金錯体の研究がこれまで多く報告されており、テトラシアノ白金(II)錯体は酸化されやすい性質、すなわち電子ドナー性を有する。

$d-p$  相互作用は、 $d$  バンドの軌道と  $p$  バンドの軌道が混合することを意味する。 $d$  バンドをドナーバンド、 $p$  バンドをアクセプターバンドとみなせば、 $d-p$  相互作用は同一化学種内での電荷移動相互作用ととらえることができる。アクセプターバンドを形成する化学種として、電子アクセプター性を持つ化学種を用いることができると考えた。アクセプター性カチオンを対カチオンとして用いることでドナー-アクセプター間に電荷移動相互作用が働くことが期待できる。この電荷移動相互作用には、白金一次元鎖といった構造条件は必要とされない。そのため、電荷移動相互作用による発光性テトラシアノ白金(II)錯体が構築できれば、 $d-p$  相互作用に必要な白金一次元鎖構造を解消することができ、結晶構造の自由度を獲得できると考えられる。本研究の目的は、テトラシアノ白金(II)錯体の対カチオンとして電子アクセプター性を有する有機カチオンを用いることで、ドナー-

アクセプター間電荷移動 (DACT) 相互作用による発光性テトラシアノ白金(II)錯体を構築することである。

## 電子アクセプター性対カチオンを用いた発光性テトラシアノ白金(II)錯体の構築

本研究では、まず図 1 に示す平面型アクセプターカチオン、メチルビオロゲン (MV<sup>2+</sup>)、ジクワット (DQ<sup>2+</sup>)、ジヒドロビピリジニウム (H<sub>2</sub>bpy<sup>2+</sup>)、ジヒドロビペリジニウム (H<sub>2</sub>bipip<sup>2+</sup>) を対カチオンとする塩の合成を行った。得られた塩の組成は元素分析により決定した。平面型カチオンを用いた理由は次のことによる。白金一次元鎖構造を有する DACT 錯体塩が発光を示した場合、その発光がどの相互作用に基づく発光であるかを確かめることが困難になるが、平面型カチオンであれば平面型アニオンとクーロン相互作用によりそれらは互いに積層した構造をとり、白金一次元鎖構造を妨げることが期待できる。図 2 に示すように、アクセプター性を持つカチオンとの塩である (MV)[Pt(CN)<sub>4</sub>], (DQ)[Pt(CN)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O, (H<sub>2</sub>bpy)[Pt(CN)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O は、366 nm の紫外光を照射することで発光を示した。単結晶が得られた MV 塩, DQ 塩について単結晶構造解析を行った。図 3 に MV 塩の結晶構造を示す。MV 塩と DQ 塩は、白金原子間に直接的な相互作用を持たず、ドナーとアクセプターが交互に積層する DA カラム構造を形成していた。MV 塩と DQ 塩の単結晶偏光吸収スペクトル (図 4) では、構成成分の吸収帯よりも低エネルギー側に新しい吸収の立ち上がりが見られた。電荷移動吸収帯は構成成分の吸収よりも低エネルギー側に現れることが知られていることから、新しく現れた吸収の立ち上がりは DACT 吸収帯の立ち上がりであるといえる。このことは、結晶中で DACT 相互作用が存在することが示している。DACT 吸収帯領域の励起光により発光を示すことから、この発光は DACT 相互作用に基づく発光である。

H<sub>2</sub>bpy 塩は単結晶が得られておらず、その結晶構造は明らかではない。しかしこれまでに知られている結晶構造の異なる H<sub>2</sub>bpy 塩は、カチオンとアニオンが交互に積層し白金原子間に相互作用を持たない構造をとっていた。このことから、今回得られた H<sub>2</sub>bpy 塩の発光も DACT 相互作用に基づく発光であると考えられる。

対カチオンが電子アクセプター性を持たず、DACT 相互作用による発光は起こらないと考えられる (H<sub>2</sub>bipip)[Pt(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O は、結晶構造解析の結果、MV 塩や DQ 塩と類似のアニオンとカチオンが交互に積層した構造をとることが明らかとなった。単結晶吸収スペクトル (図 4) には、孤立したテトラシアノ白金(II)錯体の吸収端が現れ、DACT 相互作用に基づく吸収帯は見られなかった。また、紫外光照射による発光も見られなかった。

これらのことから、電子アクセプター性を持つ対カチオンを用いることにより、d-p 相互作用ではなく DACT 相互作用に基づく発光性テトラシアノ白金(II)

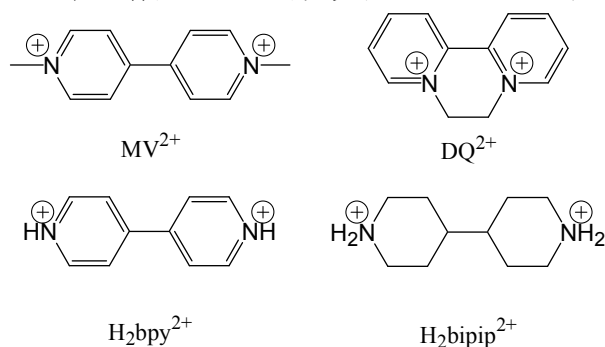


図 1 用いた対カチオン

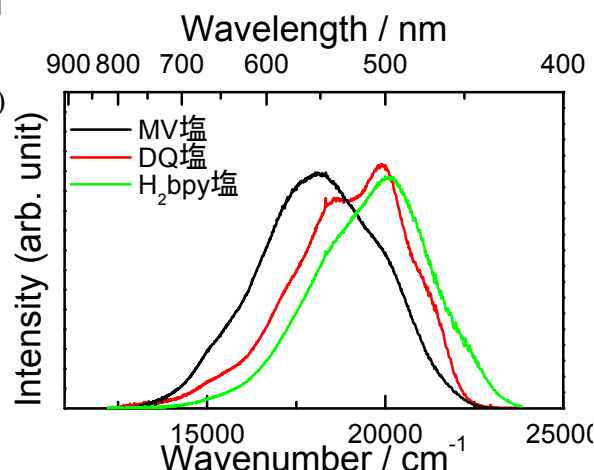


図 2 得られた塩の固体発光スペクトル

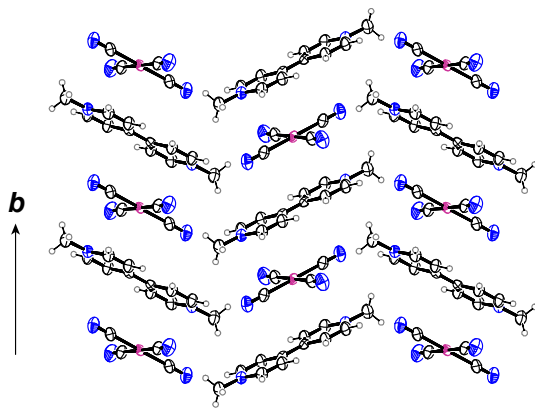


図3 (MV)[Pt(CN)<sub>4</sub>] DA 交互積層構造

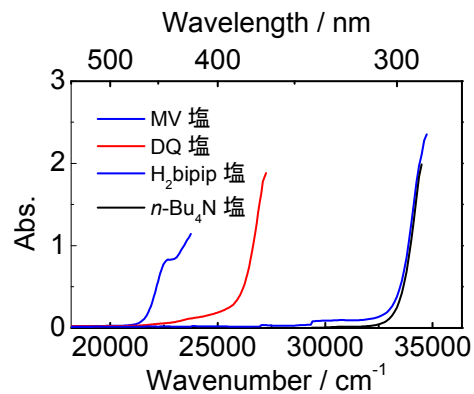


図4 得られた塩の単結晶吸収スペクトル

錯体の構築に成功したといえる。

### DACT 型発光性テトラシアノ白金(II)錯体の構造異方性と光吸収・発光の異方性の相関

(MV)[Pt(CN)<sub>4</sub>]単結晶については、よく外形面の成長した大きな単結晶を作成することに成功した。そこで、(10 $\bar{1}$ ), (001), (101), (010)の各結晶面の偏光分光測定を行った。(10 $\bar{1}$ )面の偏光吸収スペクトル、偏光発光スペクトル、発光強度の励起波長依存性プロットを、それぞれ図5、図6、図7に示す。同様の測定を(001), (101), (010)面でも行った。それらの結果から結晶構造の異方性と DACT 相互作用の異方性についての考察を行った。

各面の偏光吸収スペクトルの測定から、3種類の DACT 吸収端が観測された。吸収端の波数を表1にまとめた。最も低エネルギー側に位置する A 吸収端は、DA カラムの積層方向と平行な偏光吸収スペクトルで観測された。DA カラムの積層方向と垂直な偏光吸収スペクトルでは DACT 吸収端である吸収端 B, C が A 吸収端より高エネルギー側に現れた。この異方性は、DA カラム構造に起

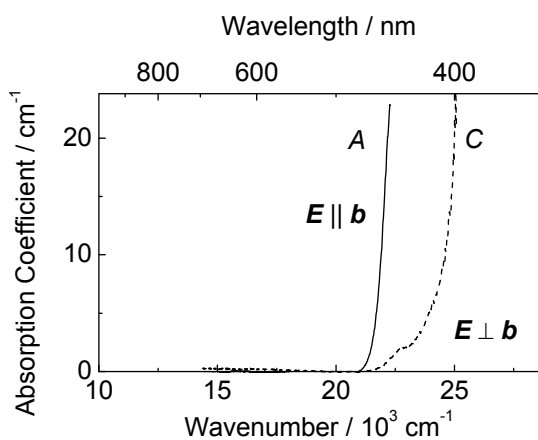


図5 (10 $\bar{1}$ )面の単結晶偏光吸収スペクトル ( $E$ は偏光の電場ベクトル)

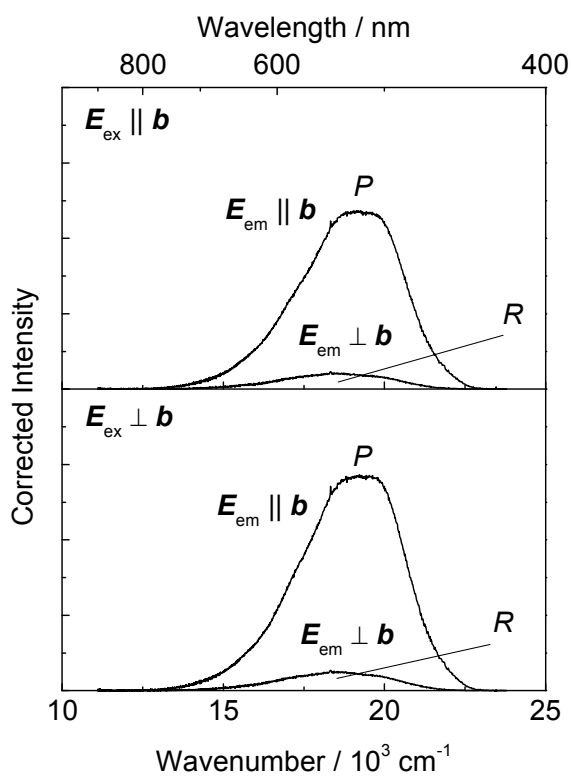


図6 (10 $\bar{1}$ )面の単結晶偏光発光スペクトル ( $E_{ex}$ ,  $E_{em}$  はそれぞれ励起光, 発光の電場ベクトル)

因する、カラムに平行な方向と垂直な方向の DACT 吸収端の異方性、すなわち DACT 相互作用の異方性であるといえる。DA カラムの積層方向と垂直な偏光吸収スペクトルであらわれた DACT 吸収端  $B, C$  は、DA カラムに垂直な(0 1 0)面での偏光吸収スペクトルでも観測された。この吸収端  $B, C$  はアクセプターである  $MV^{2+}$  の分子長軸  $L$  に対して平行および垂直の場合に観測された。偏光の電場ベクトルと  $MV^{2+}$  の分子長軸との関係は、DA カラムに平行な面でも同様の関係にあることから、このカラムに垂直な面で見られる DACT 相互作用の異方性は  $MV^{2+}$  の分子構造に起因する異方性であるといえる。

表 1 顕微分光測定面での吸収端および発光極大の波数

面指数	吸収端 (波数 / $\text{cm}^{-1}$ )		発光帯 (波数 / $\text{cm}^{-1}$ )	
	$E \parallel b$	$E \perp b$	$E_{em} \parallel b$	$E_{em} \perp b$
(1 0 $\bar{1}$ )	A (22,000)	C (25,000)	P (19,200)	R (18,500)
(0 0 1)	A (22,000)	B (24,000)	P (19,200)	Q (18,000)
(1 0 1)	A (22,000)	B (24,000)	P (19,200)	Q (18,000)
	$E \parallel L$	$E \perp L$	$E_{em} \parallel L$	$E_{em} \perp L$
(0 1 0)	B (24,000)	C (25,000)	Q (18,000)	R (18,500)

各面の偏光発光スペクトル測定からも、3種類の DACT 相互作用に基づく発光帯が観測された。それらの発光極大の波数を表 1 にまとめる。これら 3 種類の発光帯のうち、最も強い発光帯  $P$  は DA カラムに平行な電場ベクトルの発光であった。 $P$  帯が観測された面では、DA カラムに垂直な弱い発光帯  $Q, R$  が観測された。この結果は DA カラム構造に起因する DACT 相互作用の異方性を示している。発光帯  $Q, R$  は DA カラムに垂直な面でも観測された。 $MV^{2+}$  の分子長軸  $L$  に対して平行および垂直な偏光の弱い発光帯  $Q, R$  の発光の異方性は、 $MV^{2+}$  の分子構造に起因する DACT 相互作用の異方性を示している。このように、発光の異方性も、DA カラム構造と  $MV^{2+}$  の分子構造の 2 つの構造異方性に起因する DACT 相互作用の異方性を示していた。

各面について、366, 405, 435, 480 nm の励起光による発光強度の励起光依存性を測定した。図 7 に(1 0  $\bar{1}$ )面についての結果を示す。励起光の波長が短くなるにつれて、発光強度が増大した。これは DACT 吸収帯の吸収の立ち上がりと一致しており、この発光が DACT 相互作用による発光であることを示している。他の面でも同様の結果が得られた。DA カラムに平行な強い発光が観測される面においては、366 nm, 405 nm 励起光では、発光強度は励起光の偏光方向と DA カラム方向の角度に依存しなかったが、435 nm 励起光では、発光強度は励起光の偏光方向と DA カラム積層方向の角度に依存する結果となった。この発光強度の依存性は偏光吸収スペクトルに見られる最も低エネルギー側の吸収端が 435 nm よりも低エネルギー側にある DACT 遷移の異方性によるものである。

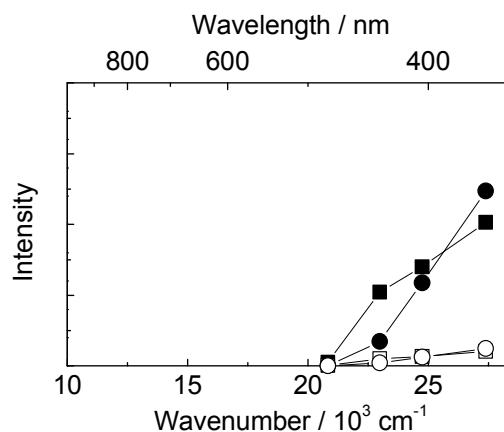


図 7 (1 0  $\bar{1}$ )面 発光強度の励起波長依存性  
 (■:  $E_{ex} \parallel b, E_{em} \parallel b$ ; ●:  $E_{ex} \perp b, E_{em} \parallel b$ ;  
 □:  $E_{ex} \parallel b, E_{em} \perp b$ ; ○:  $E_{ex} \perp b, E_{em} \perp b$ )

## まとめ

以上のことから、本研究の目的である、DACT相互作用を利用した非一次元鎖型発光性テトラシアノ白金(II)錯体の構築に成功した。有機カチオンとの DACT 相互作用による発光を示すテトラシアノ白金(II)錯体塩は本研究の例が初めてである。本研究の成果は、非一次元鎖型発光性テトラシアノ白金(II)錯体系の第一歩であることと同時に、金属原子間相互作用をもつ化合物に対してその相互作用を電荷移動相互作用に置き換えるものづくりの指針となると期待できる。