

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

凝集誘起発光特性を示す
白金錯体の配位子設計に関する研究

本田 寛哉

物性・分子工学専攻

目次

第1章 序論

1-1 凝集起因消光(Aggregation-caused quenching, ACQ)	3
1-2 凝集誘起発光(Aggregation-induced emission, AIE)と AIE 発現方法	5
1-3 AIE 化合物の応用例	8
1-4 本研究の配位子設計指針	10
1-5 本研究の目的と論文構成	14
参考文献	16

第2章 嵩高いスルファンニトリル配位子を有する白金錯体の固体状態での発光特性

2-1 緒言	19
2-2 嵩高いスルファンニトリル配位子を二個有するホモレプティック白金錯体の合成と AIE 評価	21
2-3 嵩高いスルファンニトリル配位子を一個有するヘテロレプティック白金錯体の合成と構造解析	25
2-4 嵩高いスルファンニトリル配位子を一個有するヘテロレプティック白金錯体の AIE 評価	31
2-5 結言	41
参考文献	42

第3章 第二級チオアミド基を配位子に有するカチオン性白金錯体の凝集状態での発光挙動

3-1 緒言	45
3-2 第二級チオアミド基を配位子に有するカチオン性白金錯体の合成	48
3-3 新規白金錯体の溶液状態での光学特性	51
3-4 白金錯体の凝集状態での発光挙動	53
3-5 結言	64
参考文献	65

第4章 水中での自己集合型白金錯体の AIE 挙動

4-1 緒言	69
4-2 第二級チオアミド配位子を有する両親媒性白金錯体の合成	75
4-3 両親媒性白金錯体の溶液状態での光学特性	77
4-4 両親媒性白金錯体のミセル評価	78

4-5 両親媒性白金錯体の AIE 発現	80
4-6 両親媒性白金錯体の AIE 活性の向上	82
4-7 結言	87
参考文献	88

第 5 章 総論	89
----------	----

第 6 章 実験項	93
-----------	----

本研究に関する論文および学会発表等
謝辞

第 1 章

序論

本研究では、発光性白金錯体に着目し、固体や凝集状態において強い発光を発現するための配位子設計指針を確立することを目的とした。

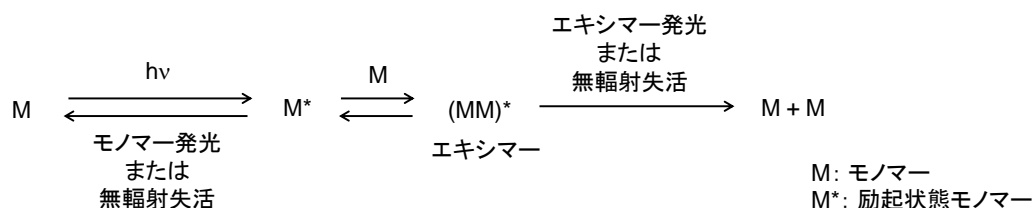
1-1. 凝集起因消光 (Aggregation-Caused Quenching, ACQ)¹⁾

一般的に、平面性の高い発光性化合物は希薄溶液状態では強い発光を示す。一方で、固体や凝集状態においては、その発光効率は低下する。例えば、Figure 1-1-1 に示すペリレン化合物は、溶液状態では強い緑色の発光を示す（写真左側）²⁾。この化合物が凝集した系での発光も調べられている。ペリレン化合物の濃度は一定にして、良溶媒と貧溶媒からなる混合溶液の貧溶媒の割合を徐々に増やすと、貧溶媒の増加によりペリレン化合物の溶解性は低下する。そして、溶液中で分散していたペリレン分子は集まり、凝集状態となる。凝集状態では、溶液状態とは異なり発光は観察されなくなる（写真右側）。このように、凝集状態で発光強度が低下する現象を凝集起因消光 (Aggregation-Caused Quenching, ACQ) という。ACQ 現象が生じる原因は、凝集状態において、平面性の高いペリレンが π - π 相互作用によりエキシマーを形成するためである。



Figure 1-1-1. Aggregation-caused quenching of perylene compound.²⁾

エキシマー形成とは、励起状態の分子と他の基底状態の分子が会合して、励起二量体を形成することである (Scheme 1-1-1)³⁾。励起二量体は、 π - π 相互作用により形成されることが多いため、平面性の高い分子において観測される。また、エキシマーからの発光をエキシマー発光といい、単量体の発光よりも長波長側に見られ、発光スペクトル測定からエキシマー形成の存在を確認できる。



Scheme 1-1-1³⁾

本研究で対象としている発光性白金錯体も ACQ 現象が起こることが知られている。Figure 1-1-2 に示すような平面性の高い発光性白金錯体は、溶液状態での発光量子収率 ϕ は 0.02-0.86 であり、強い発光を示す⁴⁾。しかし、このような平面性の高い白金錯体は、高濃度溶液下や固体状態においては π - π 相互作用に起因するエキシマー形成により発光効率は著しく低下し、ACQ 現象が生じる。

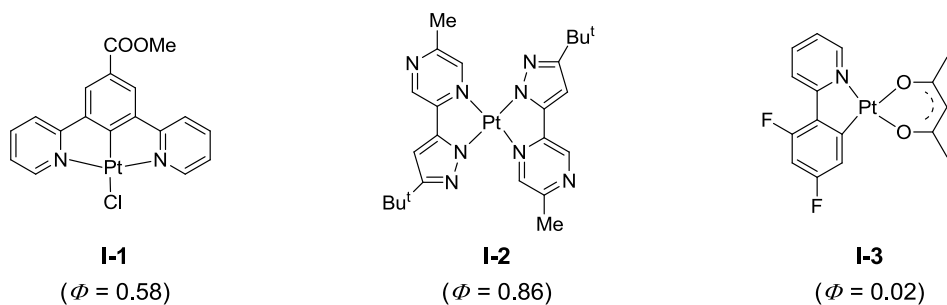


Figure 1-1-2. Luminescent Pt complexes.⁴⁾

例えば、錯体 **I-1** は π - π 相互作用によりエキシマー発光を示す^{4a)}。Figure 1-1-3a に示すように、錯体 **I-1** の平面性は高いことがわかる。また、三座配位子の面間距離は 3.40 Å であり π - π 相互作用が存在しており、エキシマーを形成しやすい。発光スペクトルでは溶液濃度が 1×10^{-6} M (量子収率測定時) のときと異なり、 1×10^{-4} M の高濃度条件下においては 700 nm に新たなブロードな発光バンドが観測される(Figure 1-1-3b)。この 700 nm の発光はエキシマー形成に由来するものである。

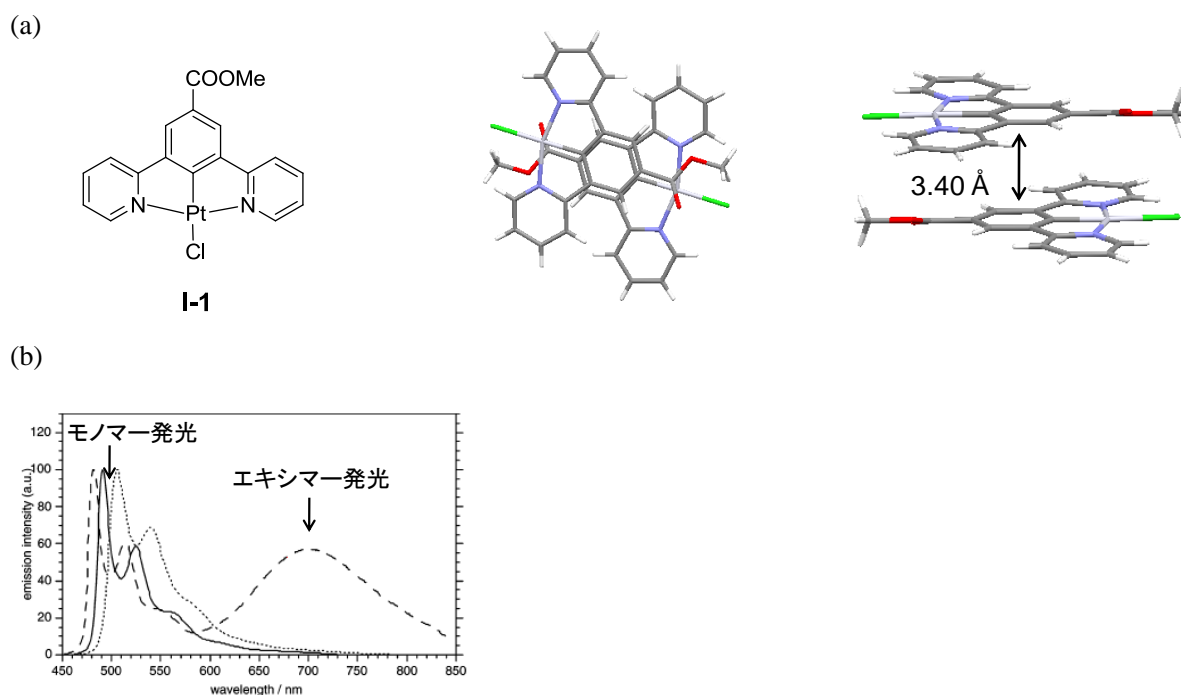


Figure 1-1-3. Packing diagram (a) and excimer emission (dichloromethane, 1.0×10^{-4} M) (b) of complex **I-1**.^{4a)}

錯体 **I-2** は溶液状態での発光量子収率は 0.86 と強い発光を示す^{4b)}。しかし、スピスコートで作成したフィルムの発光量子収率は 0.0001 以下であり、溶液状態よりも著しく低下する。また、Figure 1-1-4 に示すような錯体 **I-3** を含むポリマーは、m:n:o の比率が 10:1:10 である場合、発光効率は高い^{4c)}。一方で、ポリマーの基本骨格中に含まれる白金錯体の割合を増やすと、デバイスの発光効率は低下することが報告されている。

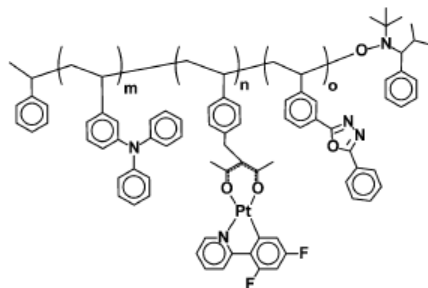


Figure 1-1-4. Structure of polymer with **I-3**.^{4c)}

1-2. 凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission, AIE) と AIE 発現方法⁵⁻⁸⁾

Tang らは 2001 年に、ACQ とは逆に固体や凝集状態で強い発光を示す現象を報告している⁵⁾。Figure 1-2-1 に示すように、溶液状態での Hexaphenylsilole (HPS) の発光は観察されない (写真左側)。しかし、良溶媒と貧溶媒からなる混合溶液の貧溶媒の割合を徐々に増やして凝集状態にすると、青色の強い発光が観測される (写真右側)。このように、溶液状態よりも凝集状態の方が強い発光を示す現象を凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission, AIE) という。

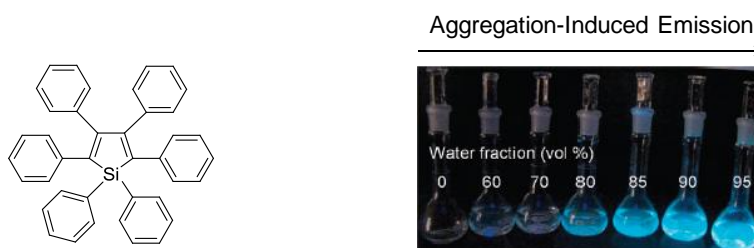


Figure 1-2-1. Aggregation-induced emission of HPS.^{5b)}

この研究を契機に、白金錯体も含めて、今日までに多くの AIE 化合物と AIE 発現要因に関する研究が行われている⁵⁻⁸⁾。AIE の発現方法は大きく分けると次の 3 種類に分けることができる。

- ① 分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制^{5,6)}
- ② 水素結合の活用⁷⁾
- ③ 金属間相互作用の活用⁸⁾

有機化合物の AIE の発現方法は①または②であるのに対して、白金錯体の AIE の発現方法は③がほとんどである。この 3 種類の AIE 発現方法について詳しく述べる。

① 分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制^{5,6)}

エキシマーは分子の平面性が高く、 π - π 相互作用が存在すると形成しやすい。そして、固体や凝集状態において、エキシマーを形成すると発光効率は低下する(ACQ)。この ACQ が生じるのを防ぐためには、嵩高い置換基を導入して分子の平面性を崩すことが挙げられる。前述した AIE を発現する HPS は、6 つの芳香環により平面性が低く、エキシマーを形成しない(Figure 1-2-2)^{5b)}。HPS は、溶液状態では芳香環の回転運動に起因する無輻射失活によりほとんど発光を示さない。分子運動により、励起エネルギーを熱として消費するからである。一方で凝集状態や固体状態においては、分子同士が近接しているため芳香環の回転運動が抑制される。したがって、HPS はエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制により AIE を発現する。

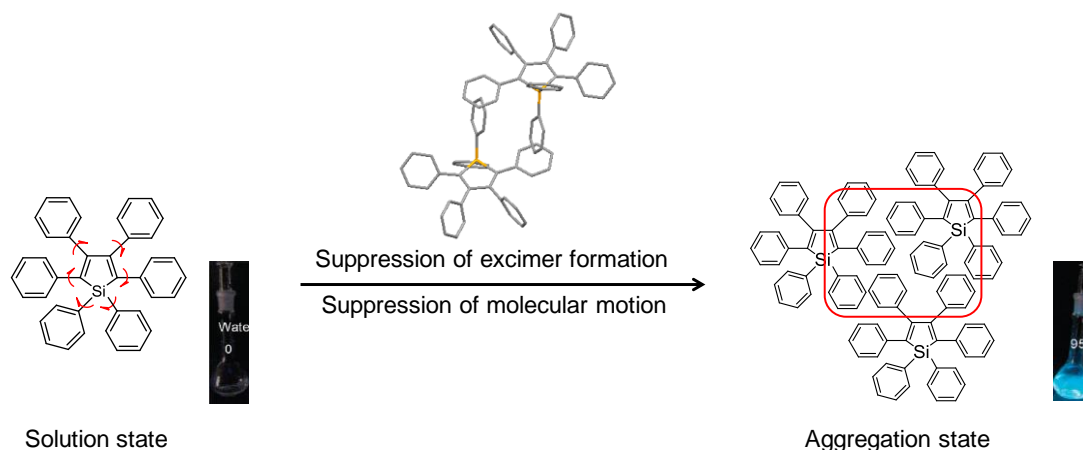


Figure 1-2-2. AIE activity mechanism 1.^{5b)}

② 水素結合の活用⁷⁾

Figure 1-2-3 に示す化合物は、溶液状態では芳香環の回転運動やカルボキシル基の回転運動および分子振動により発光強度は弱くなる。一方で固体状態では発光強度は増大し、AIE を発現する^{7a)}。AIE 発現要因は次の通りである。

- (i) 置換基の芳香環によるエキシマー形成の抑制(①の発現要因)
- (ii) 固体状態での物理的な芳香環の回転運動の抑制(①の発現要因)
- (iii) 分子間水素結合(O-H \cdots O)と分子内水素結合(N-H \cdots O)形成によるアミノ基およびカルボキシル基の回転運動抑制と分子振動抑制

このように水素結合は AIE 発現に関与しているのがわかる。AIE 化合物間の水素結合は、溶液状態よりも固体や凝集状態の方が形成しやすいため、AIE 発現に適した分子間相互作用である。

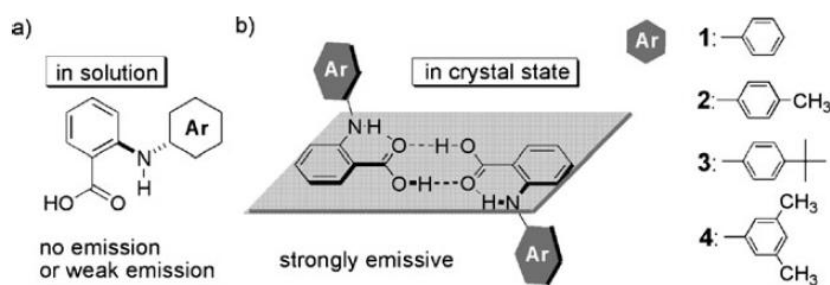


Figure 1-2-3. AIE activity mechanism 2.^{7a)}

③ 金属間相互作用の活用⁸⁾

本研究で対象としている白金錯体も AIE を発現するものが報告されている。Figure 1-2-4 に示す白金錯体は、acetonitrile/diethyl ether 混合溶液中において貧溶媒である diethyl ether の増大に伴い凝集体を形成する^{8a)}。凝集状態においては、acetonitrile 溶液中よりも錯体の発光強度が増大する。この白金錯体の AIE 発現の要因は、金属間相互作用によるものである。金属間相互作用により溶液状態(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)とは異なる電子遷移(metal-metal-to-ligand charge transfer, MMLCT)から発光することで、凝集および固体状態で強い発光を示す。また、MMLCT 由来の発光は MLCT よりもエネルギーギャップが小さいため、白金錯体は赤色～近赤外領域の発光を示す傾向がある⁸⁾。

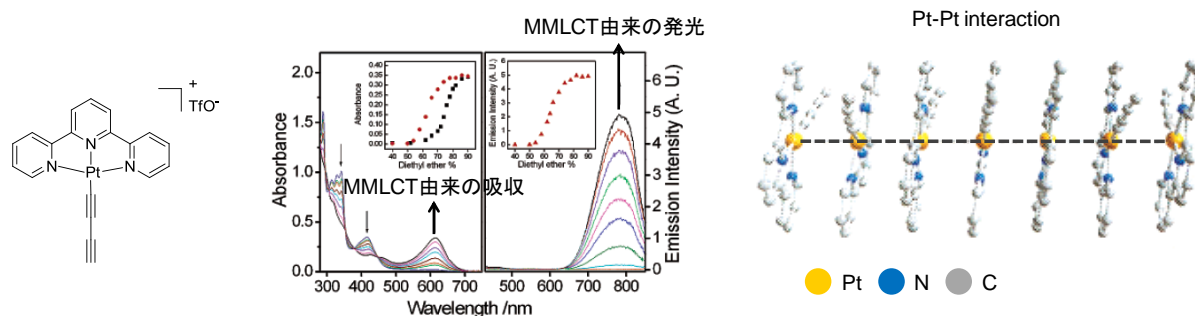


Figure 1-2-4. AIE activity mechanism 3.^{8a)}

白金錯体における AIE の発現方法の多くは金属間相互作用(MMLCT)であり、赤色～近赤外領域の発光を示す傾向がある。そのため、AIE の発現方法として、①「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」や、②「水素結合の活用」を配位子の設計に取り入れた白金錯体に関する研究は、AIE 活性な新しい白金錯体の提供が期待できる。さらに、MMLCT よりもエネルギーギャップが大きい π - π^* や MLCT 由来の発光により、赤色だけでなく、赤色よりも短波長の発光を示すことも可能となる(Figure 1-2-5)。このことにより、様々な分野での AIE 発光材料への応用が期待できるようになる。

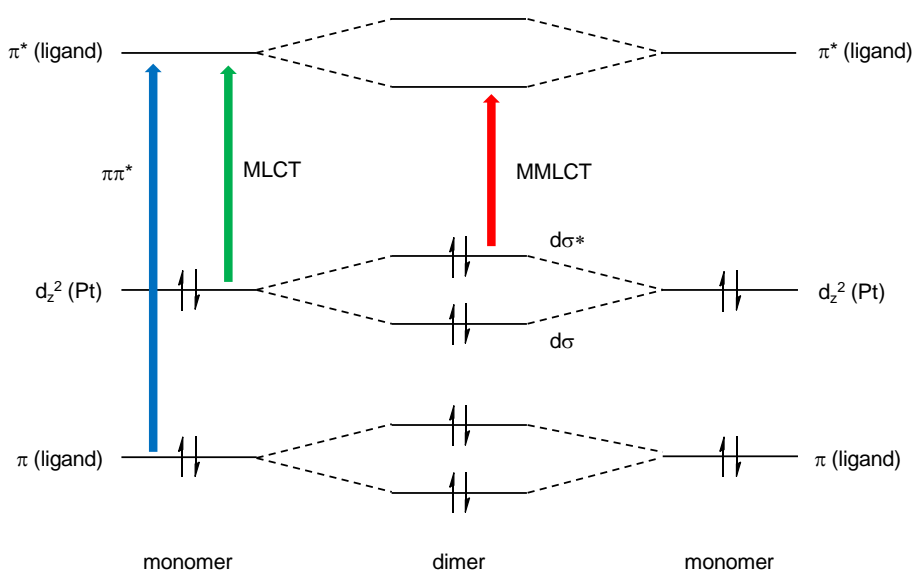


Figure 1-2-5. Pattern diagram of molecular orbital of Pt(II) complex.⁹⁾

1-3. AIE 化合物の応用例

AIE 特性を活用した発光材料は、有機発光デバイスやバイオ科学、環境・食品分野への応用が期待されている。例えば、Figure 1-3-1 に示す AIE 化合物 **I-4** および **I-5** を発光層のドーピング材料とした有機発光ダイオード(organic light-emitting diodes, OLEDs)が開発されている^{10a,b)}。これらのデバイスの外部発光効率 η_{EL} は 3.17% (**I-4**)および 4.95% (**I-5**)であり、理論限界値(5%)に近い値を示した。一方で、平面性が高く AIE 非活性な **I-6** は、分子の凝集により 0.5%と著しく発光効率は低い^{10c)}。このように発光層にドーピングした際に、AIE 化合物は分子同士が凝集して発光効率が低下する(ACQ)問題を解決する手段として有効であることが実証されている。すなわち、AIE 化合物は OLEDs への応用が可能である。

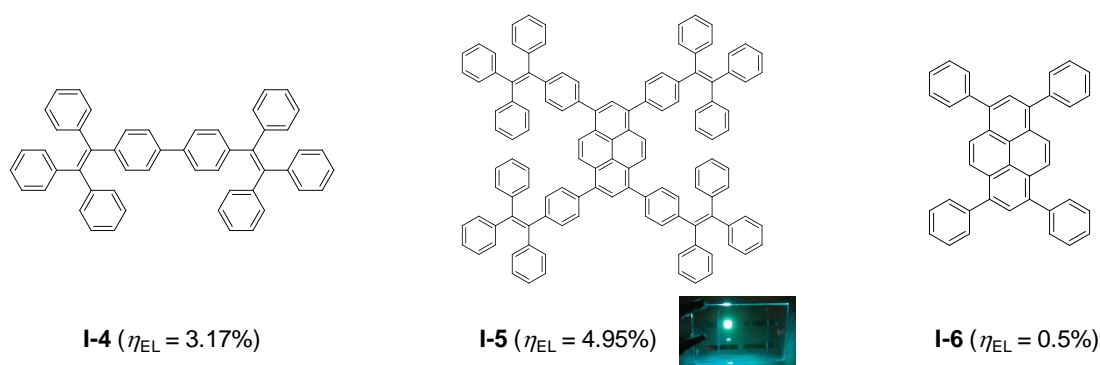


Figure 1-3-1. Application of AIE active compounds to OLEDs.¹⁰⁾

また、タンパク質が凝集や分散する現象を発光で可視化することもでき、バイオ科学分野への応用も期待されている。例えば、スルホン化したAIE活性なtetraphenylethene誘導体(**I-7**)を用いて、変性剤 guanidinehydrochloride (GdnHCl)に対する人血清アルブミンのコンフォメーション変化に関する研究が行われている(Figure 1-3-2)¹¹⁾。変性剤添加前のアルブミン鎖が折りたたまれている状態では、**I-7** はアルブミン鎖の内部に取り込まれ凝集状態となる。よって、**I-7** はAIE 活性となり強い発光を示す。一方で、変性剤を多量に添加するとアルブミンの折りたたみ構造は崩れ、**I-7** は分散状態となるため発光強度は低下する。

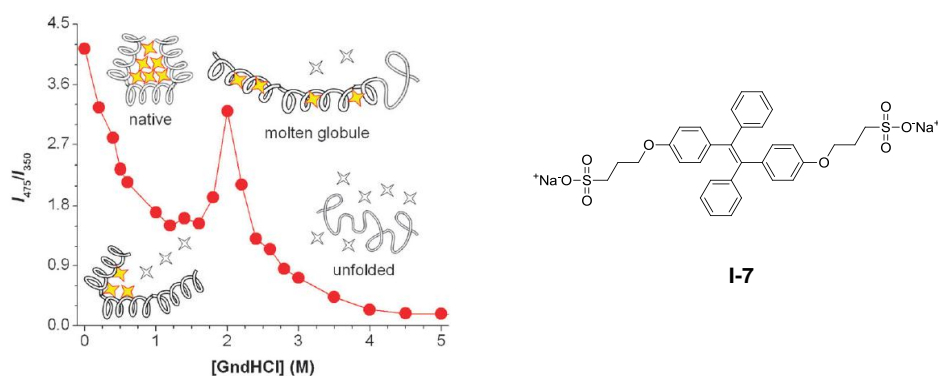


Figure 1-3-2. Application of AIE active compound to bioscience.¹¹⁾

さらに、食品中に含まれる微量のメラミンの検出を目的に、AIE 活性な tetraphenylethene (TPE) にシアマル酸を導入した誘導体が開発された (Figure 1-3-3)¹²⁾。メラミンを添加する前は、TPE 誘導体は分散状態であり、発光強度は弱い。一方で、メラミン存在下では、メラミンとシアマル酸の水素結合形成により、分子が集合して凝集状態となる。この凝集状態では、分子運動が抑制されるためAIE 活性となり、強い発光を示す。すなわち、シアマル酸を有する TPE 誘導体の AIE 発現は、メラミンを検出する AIE 型の発光センサーとして作用する。

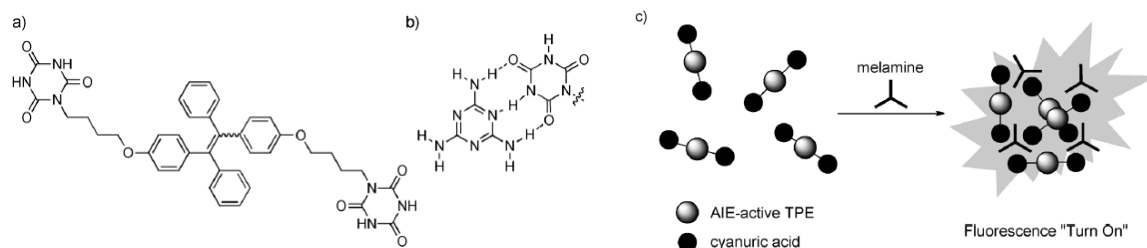


Figure 1-3-3. Application of AIE active compound to food science.¹²⁾

1-4. 本研究の配位子設計指針

以上の背景から、1-2 で述べた 3 種類の AIE 発現方法のうち、③「金属間相互作用の活用」ではなく、①「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」と②「水素結合の活用」を白金錯体の配位子に用いることでも AIE を発現できると考えた。そこで本研究では、白金錯体の AIE 発現のための配位子設計指針として二つの指針を考えた。

配位子設計指針①：芳香環置換基に基づく嵩高い配位子設計によるエキシマー形成の抑制と、配位子の分子運動の抑制による AIE の発現

配位子設計指針②：配位子の水素結合を活用した AIE の発現

この二つの配位子設計指針に適した配位子について以下に述べる。

配位子設計指針①

「芳香環置換基に基づく嵩高い配位子設計によるエキシマー形成の抑制と、配位子の分子運動の抑制による AIE の発現」

配位子設計指針①に適した配位子として、Figure 1-4-1 に示すスルファンニトリル配位子、*N,N*-bis[(nitrilo(diphenyl)- λ^6 -sulfanyl)](diphenyl)- λ^6 -sulfanediimide (ndsdsd)に着目した¹³⁾。スルファンニトリル化合物とは $S\equiv N$ 結合を有する化合物のことを指す。X 線構造解析の結果が示すように ndsdsd はフェニル基を 6 つ持っているため、嵩高い構造をしている(Figure 1-4-1)。

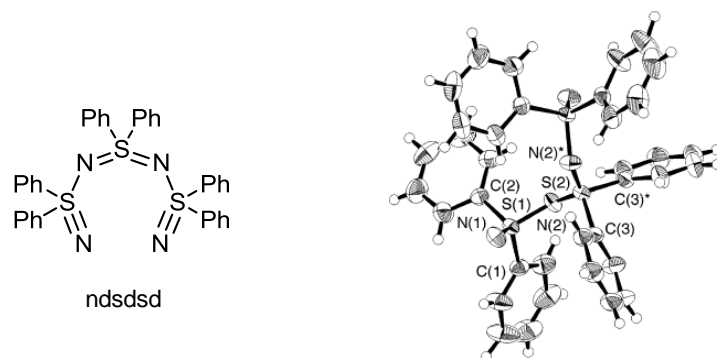
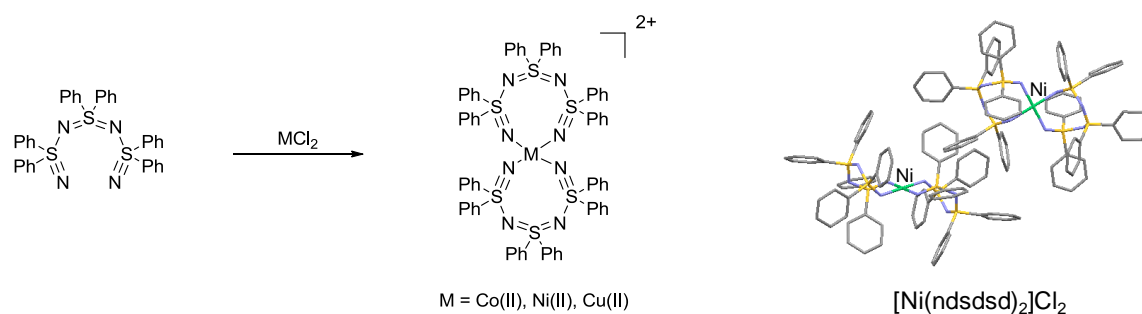


Figure 1-4-1. Structure of ndsdsd.¹³⁾

Ndsdsd 配位子からなる Co(II), Ni(II), Cu(II)錯体の合成および X 線構造解析が行われている (Scheme 1-4-1)¹⁴⁾。X 線構造解析より, ndsdsd 配位子の両末端の窒素原子は中心金属に二座配位することがわかった。また, 芳香環により嵩高い構造をしているため, 分子間に π - π 相互作用が存在しないことも明らかとなった。したがって, ndsdsd 配位子の導入は固体状態におけるエキシマー形成を防ぐことができる。また, 溶液状態では芳香環の回転運動により発光は弱くなるが, 固体状態では回転運動が抑制されるため AIE の発現が期待できる。すなわち, ndsdsd 配位子は設計指針①「芳香環置換基に基づく嵩高い配位子設計によるエキシマー形成の抑制と, 配位子の分子運動の抑制による AIE の発現」に適切な配位子だと考えられる。



Scheme 1-4-1¹⁴⁾

配位子設計指針②

「配位子の水素結合を活用した AIE の発現」

配位子設計指針②に適した配位子として, Figure 1-4-2 に示す第二級チオアミド配位子に着目した¹⁵⁾。チオアミドとは, カルボン酸アミドのカルボニル酸素を硫黄原子に置き換えたものである。

また、第二級チオアミドとは窒素原子上の置換基の一つが水素原子であるものを指す。第二級チオアミド基の特徴として、イミノ-チオール, アミノ-チオン互変異性を示すことが挙げられる。

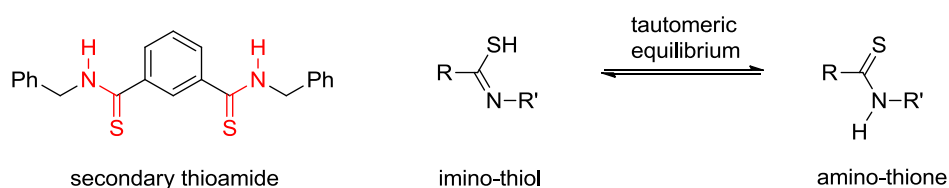


Figure 1-4-2. Secondary thioamide.¹⁵⁾

当研究室では、チオアミド基の配位能に着目し、配位子にチオアミド基を有するりん光性 SCS ピンサー型金属錯体を報告している^{7b,15,16)}。特に近年では、配位子に第二級チオアミド基を持つ白金やパラジウム錯体が第二級チオアミド基の特性を活かした発光挙動を示すことを明らかにした^{7b,15)}。例えば、Figure 1-4-3 に示す錯体 **1** は室温下、溶液状態では発光を示さない^{15a,b)}。しかし、水素結合アクセプターであるアミド基を有する polyvinyl pyrrolidone (PVP) ポリマーマトリックス中においては、錯体 **1** の発光強度は増大した。一方で、水素結合アクセプター部位がないポリマー polystyrene (PS) を用いた系では発光強度は増大しなかった。しかし、クロロアニオンが存在する PS マトリックス中では、錯体 **1** は発光強度の増大とブルーシフトを示した(Figure 1-4-4)^{15b)}。チオアミド基と PVP のアミド基は水素結合を形成しているかを考察するために、再結晶溶媒 *N*-methylpyrrolidone (NMP) から単結晶を作成し、錯体 **1** の X 線構造解析が行われた。Figure 1-4-5 に示すように、第二級チオアミド基と NMP は水素結合を形成していることが明らかになった。以上の結果から、発光強度の増大要因は、第二級チオアミド基とポリマーまたはクロロアニオンとの水素結合によるものだと考えられる。

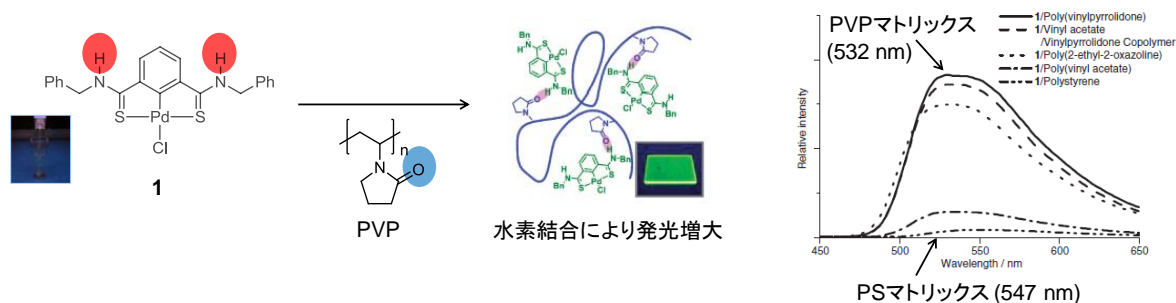


Figure 1-4-3. Enhanced emission of secondary thioamide-based Pd complex **1**.^{15a,b)}

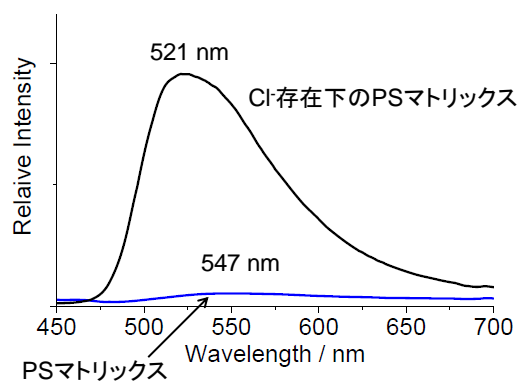


Figure 1-4-4. Emission spectra of secondary thioamide-based Pd complex **1** in PS matrix with and without chloride anion.^{15b)}

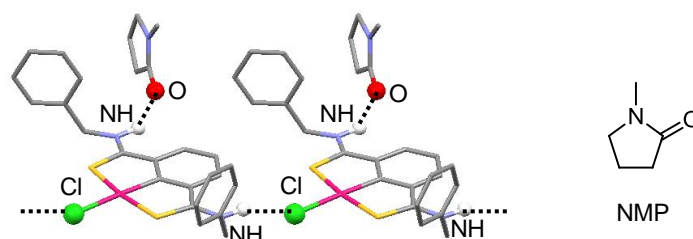


Figure 1-4-5. Hydrogen-bonding interactions of secondary thioamide-based Pd complex **1**.^{15a,b)}

これらの水素結合による発光増強の要因は本論文執筆中の現在、詳細はわからないが次のように考察している。第二級チオアミドはイミノチオール、アミノチオン互変異性を示す(Figure 1-4-2)。すなわち、錯体 **1** が水素結合を形成すると N-H の酸性度が高くなるため、C-N 結合の二重結合性が増す。その結果、チオアミド基の剛直性が増大することで、熱による無放射失活が抑制され錯体 **1** の発光強度が増大したと示唆される(Figure 1-4-6)。また、発光波長のブルーシフトから観測できるように(Figures 1-4-3 and 1-4-4), C-N 結合の二重結合性が増すことでチオアミド基の電子状態は変化する。したがって、この電子状態の変化によって錯体 **1** の発光強度が増大した可能性も考えられる。

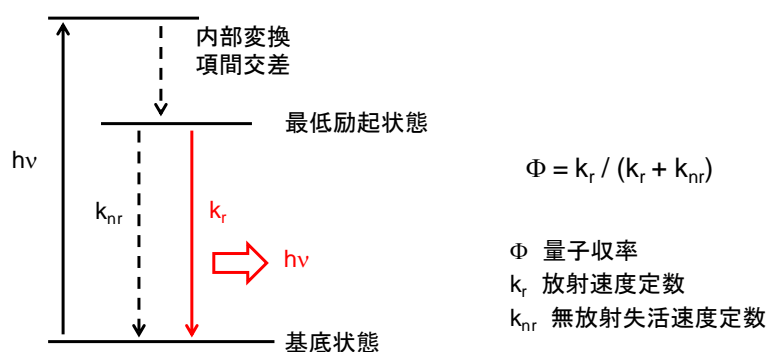


Figure 1-4-6.⁹⁾

以上のように、第二級チオアミド基の水素結合は錯体の発光強度を増大させることができる。したがって、第二級チオアミド配位子は設計指針②「配位子の水素結合を活用した AIE の発現」に適切な配位子だと考えられる。

1-5. 本研究の目的と論文構成

1-2 で述べたように、従来の白金錯体の AIE 発現は主に金属間相互作用に由来するものであり、赤色～近赤外領域の発光を示す。しかし、有機化合物の AIE の発現方法である①「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」と、②「水素結合の活用」を白金錯体の配位子に用いることでも AIE の発現が可能だと考えた。そこで本研究では、配位子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制や配位子での水素結合形成により、AIE を発現する白金錯体の配位子設計指針を提案することを目指した。本研究が達成されれば、従来の金属間相互作用(MMLCT 由来の発光)による AIE の発現方法と異なるだけでなく、エネルギーギャップがより大きい π - π^* や MLCT 由来の発光を示すことが可能となる。そのため、提案した設計指針は、錯体の発光を赤色だけでなく、赤色よりも短波長の発光色にすることが可能となり、その新規性は高く、発光材料の分野での利用につながる知見を提供できる。

本論文は主に三つの部分で構成されている(Figure 1-5-1)。

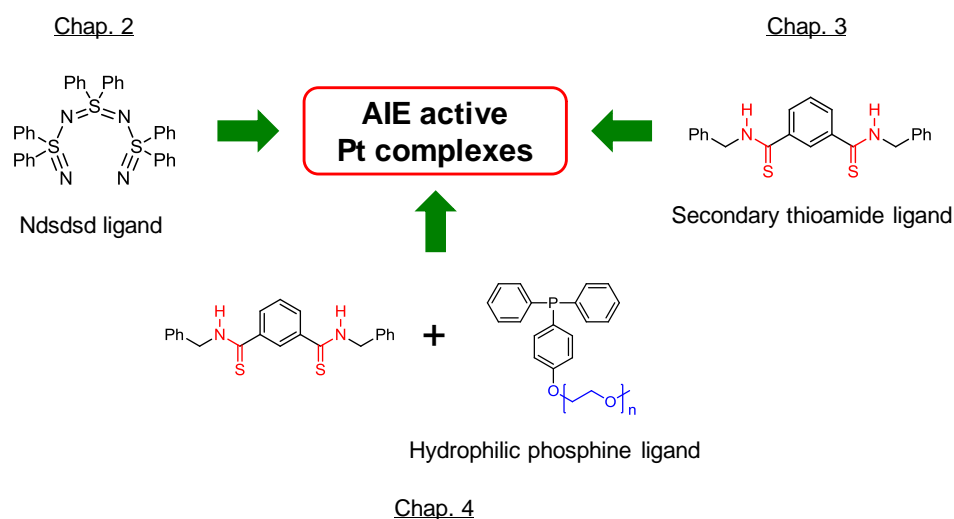


Figure 1-5-1.

第2章では、嵩高い配位子 **ndsdsd** を用いた白金錯体の合成と固体状態での **AIE** 発現を評価した。**Ndsdsd** 配位子と平面性が高いアセトニトリル配位子との比較を行い、固体状態での **AIE** 発現に対する **ndsdsd** 配位子の嵩高さの有用性を検討した。

第3章では第二級チオアミド基の水素結合や、カチオン錯体とカウンターアニオン間のイオン間相互作用を活用して、凝集状態での第二級チオアミド錯体の **AIE** 発現を評価した。第二級チオアミド錯体と対照錯体である第三級チオアミド錯体の溶液状態と凝集状態での発光挙動について調査し、**AIE** 発現に対する第二級チオアミド配位子の水素結合の有用性を検討した。

第4章では **AIE** 挙動を活用した発光センサーへの応用を念頭に置いて、第3章で合成した **AIE** 活性な錯体に親水性の **poly(ethylene oxide)**鎖を導入し、両親媒性錯体の合成を行った。第3章では溶液に貧溶媒を加えて錯体分子を凝集させていた。一方で第4章では、水中において疎水性相互作用により錯体分子を自己集合させて、ミセル形成による **AIE** の発現を目指した。また、添加剤によるミセルの **AIE** 挙動への効果について検討した。

第5章では、本研究の成果をまとめ、今後の展望について述べる。

参考文献

1. M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.
2. Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
3. 又賀昇 光化学序説, 共立出版, **1975**.
4. a) J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609.
b) S.-Y. Chang, J. Kavitha, S.-W. Li, C.-S. Hsu, Y. Chi, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, G.-H. Lee, A. J. Carty, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 137. c) P. T. Furuta, L. Deng, S. Garon, M. E. Thompson, M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15388.
5. a) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740. b) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332.
6. J. Shi, N. Chang, C. Li, J. Mei, C. Deng, X. Luo, Z. Liu, Z. Bo, Y. Q. Dong, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10675.
7. a) T. Zhou, F. Li, Y. Fan, W. Song, X. Mu, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 3199. b) J. Kuwabara, Y. Ogawa, A. Taketoshi, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1289.
8. a) V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506. b) V. W.-W. Yam, K. H.-Y. Chan, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4535. c) W. Lu, Y. Chen, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7621.
9. 佐々木陽一, 石谷治 編著, 金属錯体の光化学, 三共出版, **2007**.
10. a) Z. Zhao, S. Chen, X. Shen, F. Mahtab, Y. Yu, P. Lu, J. W. Y. Lam, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 686. b) Z. Zhao, S. Chen, J. W. Y. Lam, P. Lu, Y. Zhong, K. S. Wong, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2221. c) T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 074506.
11. Y. Hong, C. Feng, Y. Yu, J. Liu, J. W. Y. Lam, K. Q. Luo, B. Z. Tang, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 7035.
12. T. Sanji, M. Nakamura, S. Kawamata, M. Tanaka, S. Itagaki, T. Gunji, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15254.
13. T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8653.
14. T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Akasaka, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2540.
15. a) Y. Ogawa, A. Taketoshi, J. Kuwabara, K. Okamoto, T. Fukuda, T. Kanbara, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 385. b) 小川泰幸, 筑波大学修士論文, **2011**. c) K. Okamoto, T. Yamamoto, M. Akita, A. Wada, T. Kanbara, *Organometallics* **2009**, *28*, 3307. d) 岡本健, 東京工業大学博士論文, **2007**. e) K. Okamoto, T. Kanbara, T. Yamamoto, A. Wada, *Organometallics* **2006**, *25*, 4026.
16. a) T. Kanbara, K. Okada, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1860. b) M. Akaiwa, T. Kanbara, H. Fukumoto, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4192.

第 2 章

嵩高いスルファンニトリル配位子を
有する白金錯体の固体状態での発光特性

第1章ではAIEの発現方法として、①「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」¹⁾、②「水素結合の活用」²⁾、③「金属間相互作用の活用」³⁾の3種類が挙げられていることを述べた。本章では発現方法の①を参考にし、配位子設計指針として、芳香環により嵩高い配位子を活用して、エキシマー形成の抑制と分子運動の抑制による白金錯体のAIE発現について検討した結果を述べる。

2-1. 緒言

第1章の1-2で述べたように、従来の白金錯体のAIEの発現方法は③の金属間相互作用を活用したものが多く、発現方法が①や②の例はほとんどない。一方で最近、藤井らは芳香環により嵩高い構造をした *N,N*-bis[(nitrilo(diphenyl)- λ^6 -sulfanyl)](diphenyl)- λ^6 -sulfanediimide (ndsdsd) 配位子を有するパラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})_2]\text{Cl}_2$ が金属間相互作用とは異なる要因でAIEを発現したと報告している(Figure 2-1-1)⁴⁾。この錯体は室温下、溶液状態ではndsdsd配位子の芳香環の回転運動により発光を示さない。一方で、固体状態では芳香環の回転運動は抑制される。また、X線構造解析により、ndsdsd配位子は芳香環を持ち嵩高いため、固体状態において分子間での π - π 相互作用によるエキシマーを形成しないことを明らかにしている。この嵩高さの効果により、中心金属周りが平面型のパラジウム錯体でも固体状態でAIEを発現したと考察している。

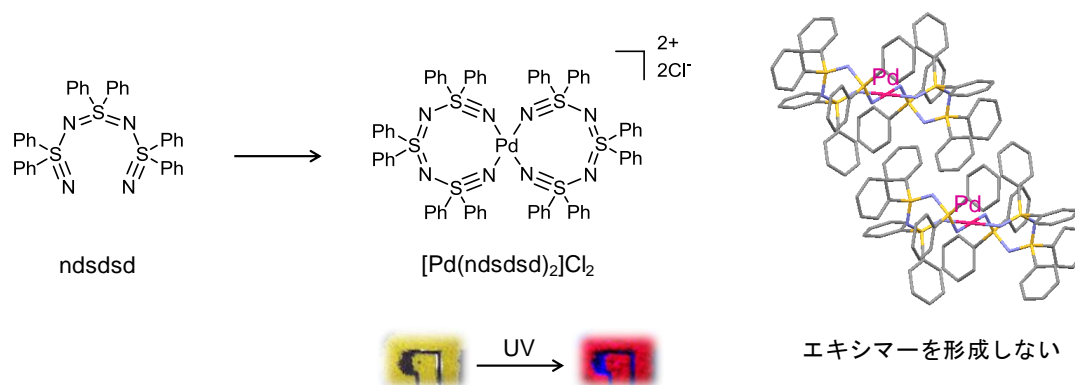


Figure 2-1-1.⁴⁾

上述したように、AIEの発現方法の一つに、分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制が挙げられている¹⁾。そこで本章では、ndsdsd配位子の芳香環による嵩高さに着目し、エキシマー形成の抑制と分子運動の抑制に由来したAIEの発現を目指して、白金錯体の分子設計を行った(Figure 2-1-2)。分子設計のポイントは、錯体のエキシマー形成を抑制するためにndsdsd配位子を用いることである。したがって、AIE発現に対するndsdsd配位子によるエキシマー形成の抑制の効果を検討するために、ndsdsd配位子の代わりに平面性の高いアセトニトリル配位子を

用いた対照錯体を合成し、**ndsdsd** 錯体のスタッキングおよび発光特性との比較を行った (Figure 2-1-3)。しかし、パラジウムのアセトニトリル錯体は室温下では溶液および固体状態で発光しないため、比較が行えない^{5a)}。そこで、一般的にパラジウム錯体よりも発光効率が高いことで知られている白金錯体を用いることにした⁵⁾。本章では、アセトニトリル錯体との比較を通じて、白金錯体の **AIE** 発現に **ndsdsd** 配位子の嵩高さは有用であることを明らかにし、配位子設計指針①「芳香環置換基に基づく嵩高い配位子設計によるエキシマー形成の抑制と、配位子の分子運動の抑制による **AIE** の発現」を確立することを目的とした。

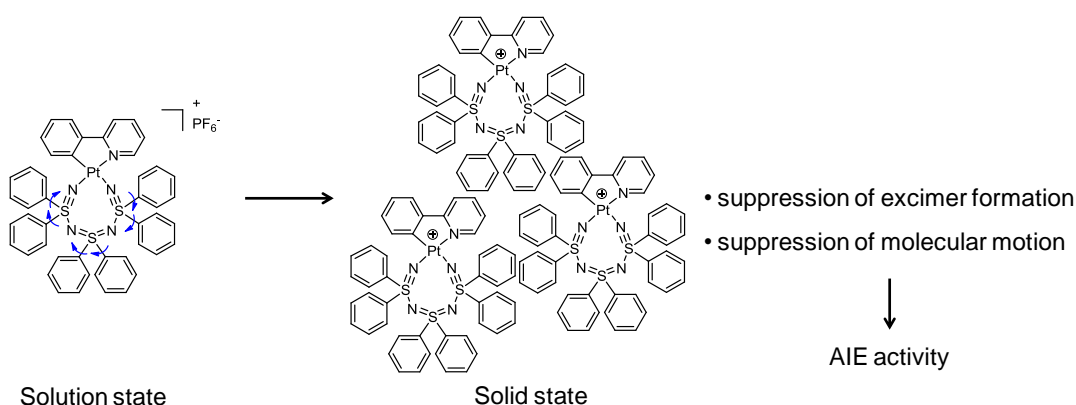


Figure 2-1-2.

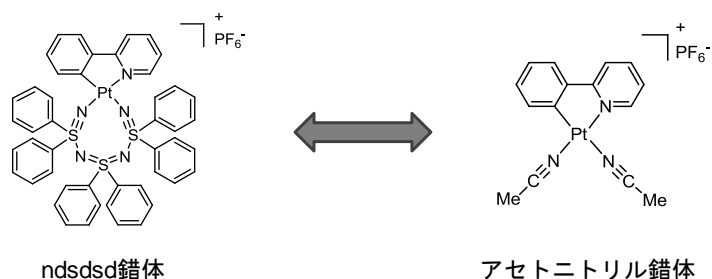


Figure 2-1-3.

2-2 節では、**ndsdsd** 配位子を二個有する白金錯体の合成と光学特性について述べる。

2-3 節では、**ndsdsd** 配位子を一個有する白金錯体および対照錯体であるアセトニトリル錯体の合成と構造解析について述べる。

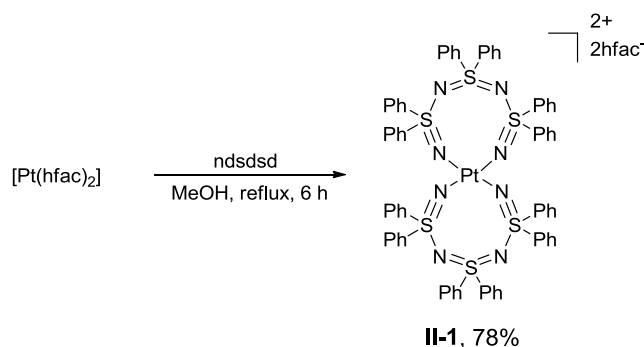
2-4 節では、2-3 節で合成した錯体の固体状態での **AIE** 発現を評価して、**ndsdsd** 配位子の嵩高さの効果を検討した結果について述べる。

2-5 節では、本章の結言を述べる。

2-2. 嵩高いスルファンニトリル配位子を二個有するホモレプティック白金錯体の合成と AIE 評価

2-2-1. ndsdsd 配位子を二個有するホモレプティック錯体[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)の合成と構造解析

緒言で述べたパラジウム錯体[Pd(ndsdsd)₂]Cl₂はAIEを発現するため、白金錯体においてもndsdsd配位子を二つ有するホモレプティック錯体のAIE発現が期待できる。そこで本節では、ホモレプティック白金錯体の合成とAIE発現を評価した。合成した錯体[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)は、ndsdsd⁶⁾と[Pt(hfac)₂]⁷⁾ (hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato)との反応から収率78%で得た(Scheme 2-2-1)。錯体**II-1**は¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR スペクトルおよび元素分析から同定した。¹H NMR スペクトルでは、配位子ndsdsdとカウンターアニオンhfac⁻のシグナルをそれぞれ確認できた(Figure 2-2-1)。



Scheme 2-2-1

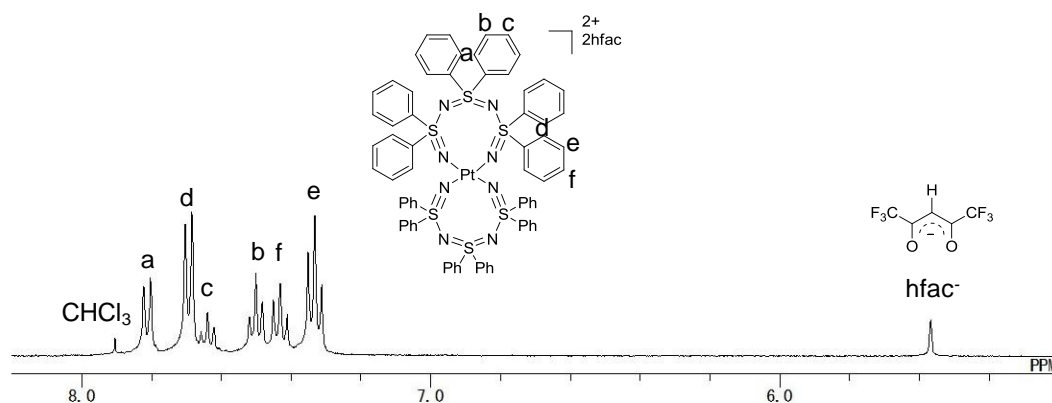


Figure 2-2-1. ¹H NMR (400 MHz) spectrum of [Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**) in MeOD-*d*₄.

[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)のアセトニトリル溶液にジエチルエーテルの蒸気をゆっくり拡散させることで黄白色の単結晶を得た。X 線構造解析を行い、その構造を明らかにした(Figure 2-2-2)。

[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)の白金原子に、ndsdsd 配位子の両末端の窒素原子が配位した平面四配位型の錯体であることが確認できた。主な結合長と結合角を Table 2-2-1 に示す。対応する結合長と結合角を[Pd(ndsdsd)₂]Cl₂ と比較したところほぼ同じであり、中心金属およびカウンターアニオンによる構造への影響はないことがわかった⁴⁾。また、[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)の ndsdsd 配位子の母体骨格の結合長は自由配位子状態の結合長と同程度であるため、錯化しても N≡S-N=S=N-S≡N の結合次数は維持されていることも確認できた^{4,6)}。

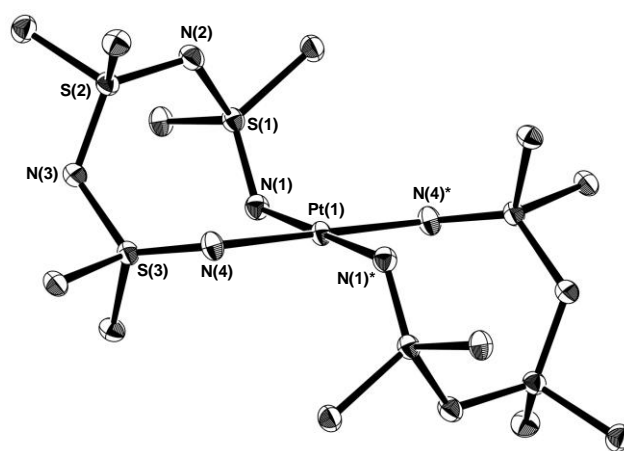


Figure 2-2-2. ORTEP drawing of [Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**) [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), hexafluoroacetylacetonato anions, and solvent molecules are omitted for clarity].

Table 2-2-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**) and [Pd(ndsdsd)₂]Cl₂

	II-1	[Pd(ndsdsd) ₂]Cl ₂		II-1	[Pd(ndsdsd) ₂]Cl ₂
Pt(1)-N(1)	2.0322(13)	2.037(2)	S(2)-N(2)	1.5584(17)	1.559(2)
Pt(1)-N(4)	2.0189(16)	2.034(2)	S(2)-N(3)	1.5502(16)	1.554(2)
S(1)-N(1)	1.4860(15)	1.476(2)	S(3)-N(3)	1.6654(14)	1.669(2)
S(1)-N(2)	1.6516(16)	1.647(2)	S(3)-N(4)	1.4820(14)	1.481(2)
N(1)-Pt(1)-N(4)	90.78(6)	91.18(9)	N(1)-Pt(1)-N(4)*	89.22(6)	88.82(9)

2-2-2. ホモレプティック錯体[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)の AIE 評価

AIE 評価にあたり、初めに、溶液状態での光学特性を調べた。[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)のアセトニトリル溶液中での吸収スペクトルを Figure 2-2-3 に示す。既報の[Pd(ndsdsd)₂]Cl₂を参考にすると、280 nm 以下の強い吸収は ndsdsd 配位子内の π - π^* 遷移由来である。350 nm 以降の吸収は白金から ndsdsd 配位子への MLCT だと考えられる⁴⁾。

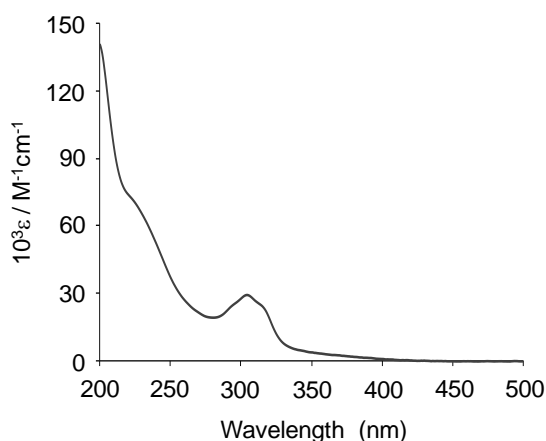


Figure 2-2-3. Absorption spectrum of [Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**) in acetonitrile (1×10^{-5} M).

溶液状態の発光スペクトルを測定したところ、[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)は室温では発光しなかったが、77 K の低温下でブロードな発光を示した(Figure 2-2-4)。一般的に、配位子内の π - π^* 遷移由来の発光の場合、特に低温下での発光スペクトルには振動構造が見られる⁸⁾。一方で、[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)の発光スペクトルはブロードであることと自由配位子状態の ndsdsd は発光しないことから、[Pd(ndsdsd)₂]Cl₂と同様に MLCT 由来の発光だと考えられる^{4b)}。

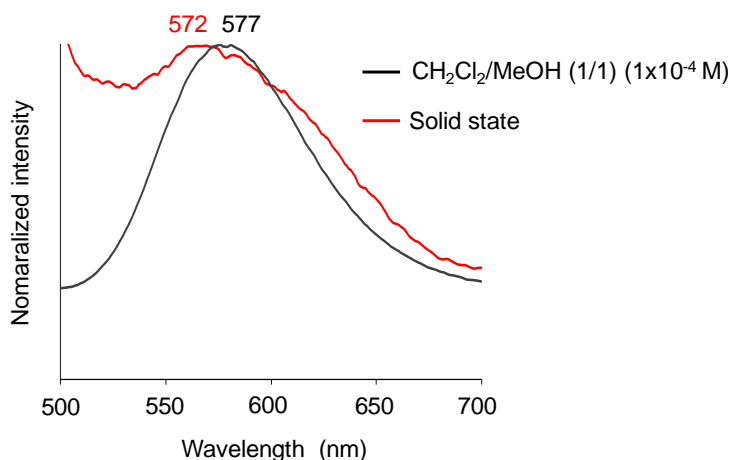


Figure 2-2-4. Emission spectra of [Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**) in dichloromethane/methanol (1/1) (1×10^{-4} M) and solid state at 77 K.

次に、固体状態での発光スペクトルを測定したところ、 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})_2]\text{Cl}_2$ と異なり $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2](\text{hfac})_2$ (**II-1**)は室温下では発光しなかった。 $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2](\text{hfac})_2$ (**II-1**)のスタッキングを調べ、固体状態で発光しなかった要因がエキシマー形成によるものかを検証した(Figure 2-2-5)。最も近接しているフェニル基の面間距離は 3.56 \AA であるが、フェニル基の面同士の重なりはほとんどなかった。すなわち、分子間の π - π 相互作用はなく、室温の固体状態で発光しなかった要因はエキシマー形成によるものではないことが明らかとなった。

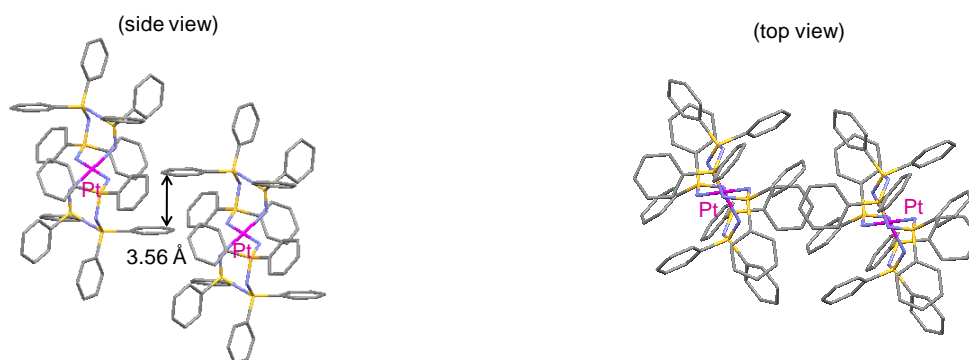


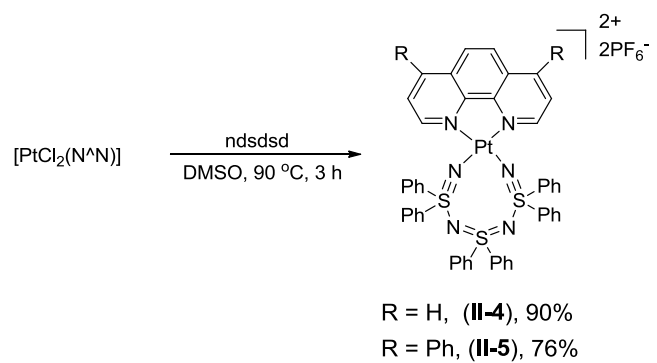
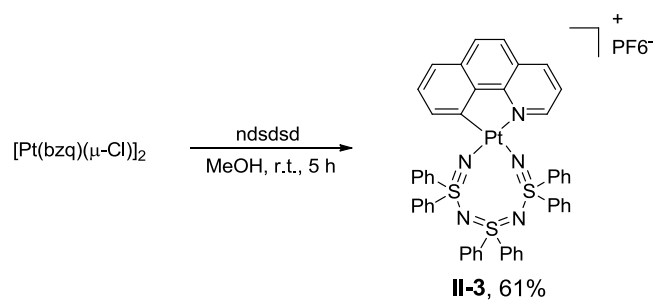
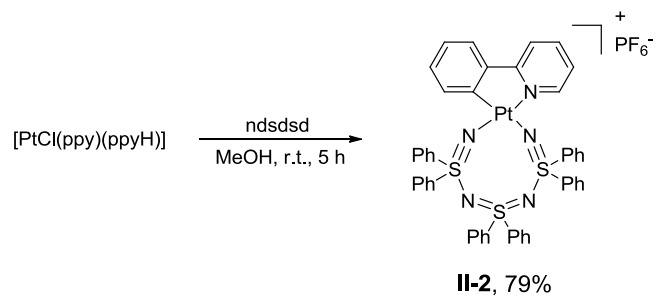
Figure 2-2-5. Packing diagram of $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2](\text{hfac})_2$ (**II-1**). Hydrogen atoms, hexafluoroacetylacetonato anions, and solvent molecules are omitted for clarity.

また、 $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2](\text{hfac})_2$ (**II-1**)は 77 K の低温下では固体状態でも溶液状態(77 K)と同様な発光スペクトルであり、MLCT 由来の発光を示した(Figure 2-2-4)。したがって、 $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2](\text{hfac})_2$ (**II-1**)が室温の固体状態で発光を示さなかった要因はエキシマー形成以外によるものだと考えられる。パラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})_2]\text{X}_2$ においては、 Cl^- 以外のカウンターアニオン種($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , AcO^-)の固体状態での発光が調べられている⁴⁾。各錯体とも異なるアニオンサイズや結晶溶媒分子の存在により、異なるパッキングをしているがエキシマーを形成しないことを確認している。しかし Cl^- 以外のパラジウム錯体の室温での発光は、ほとんどまたは全く観測されなかった。パラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})_2]\text{X}_2$ は異なるカウンターアニオンを用いても発光波長は同じであるため、同じ発光起源(MLCT 準位)で発光していると推測されるが、本論文執筆中の現在、カウンターアニオンによる発光強度変化の要因は不明である。一般的に、固体状態で強い発光を示すためにはエキシマー形成の抑制だけでなく、励起状態での分子振動の抑制も重要である⁸⁾。パラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{ndsdsd})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , AcO^-)の結果も考慮にいれると、 $[\text{Pt}(\text{ndsdsd})_2](\text{hfac})_2$ (**II-1**)は置換基に6個の芳香環を持つndsdsd配位子を2個用いており、分子振動が起こる可能性が高かったのではないかと考えられる。そこでAIEの発現を目指して、固体状態でも分子振動しやすいndsdsd配位子を1個にして、2個目のndsdsd配位子の代わりとして平面性および剛直性が高い配位子(2-phenylpyridine や 1,10-phenanthroline)を用いたヘテロレプティック錯体**II-2-5**の合成を行うことにした。また、ndsdsd配位子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制効果を検証するための対照錯

体としてアセトニトリル錯体 **II-6** も合成し、各錯体の AIE 発現を評価した。

2-3. 嵩高いスルファンニトリル配位子を一個有するヘテロレプティック白金錯体の合成と構造解析

既知の方法で原料錯体 $[\text{PtCl}(\text{ppy})(\text{Hppy})]$ ($\text{ppy} = 2\text{-phenylpyridine}$)⁹, $[\text{Pt}(\text{bzq})(\mu\text{-Cl})]_2$ ($\text{bzq} = \text{benzo}[h]\text{quinoline}$)^{5a}, $[\text{PtCl}_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ [$\text{N}^{\wedge}\text{N} = 1,10\text{-phenanthroline (phen), 4,7-diphenylphenanthroline (bathophen)}$]¹⁰)を合成した。各原料錯体と ndsdsd とを反応させ、 ndsdsd 配位子を一つ有するヘテロレプティック錯体 $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ [$\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$ (**II-2**), bzq (**II-3**)]と $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ [$\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{phen}$ (**II-4**), bathophen (**II-5**)]の合成を行った(Scheme 2-3-1)。合成した各錯体は ^1H および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル、元素分析により同定した。代表例として、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)と $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の ^1H NMR スペクトルを Figure 2-3-1 に示す。 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)では、 ndsdsd と ppy 配位子のシグナルが確認できた。また、 ppy 配位子の a のプロトンは白金とカップリングしていた($J_{\text{Pt-H}} = 39.8 \text{ Hz}$)。 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)では ndsdsd と phen 配位子のシグナルが確認できた。



Scheme 2-3-1

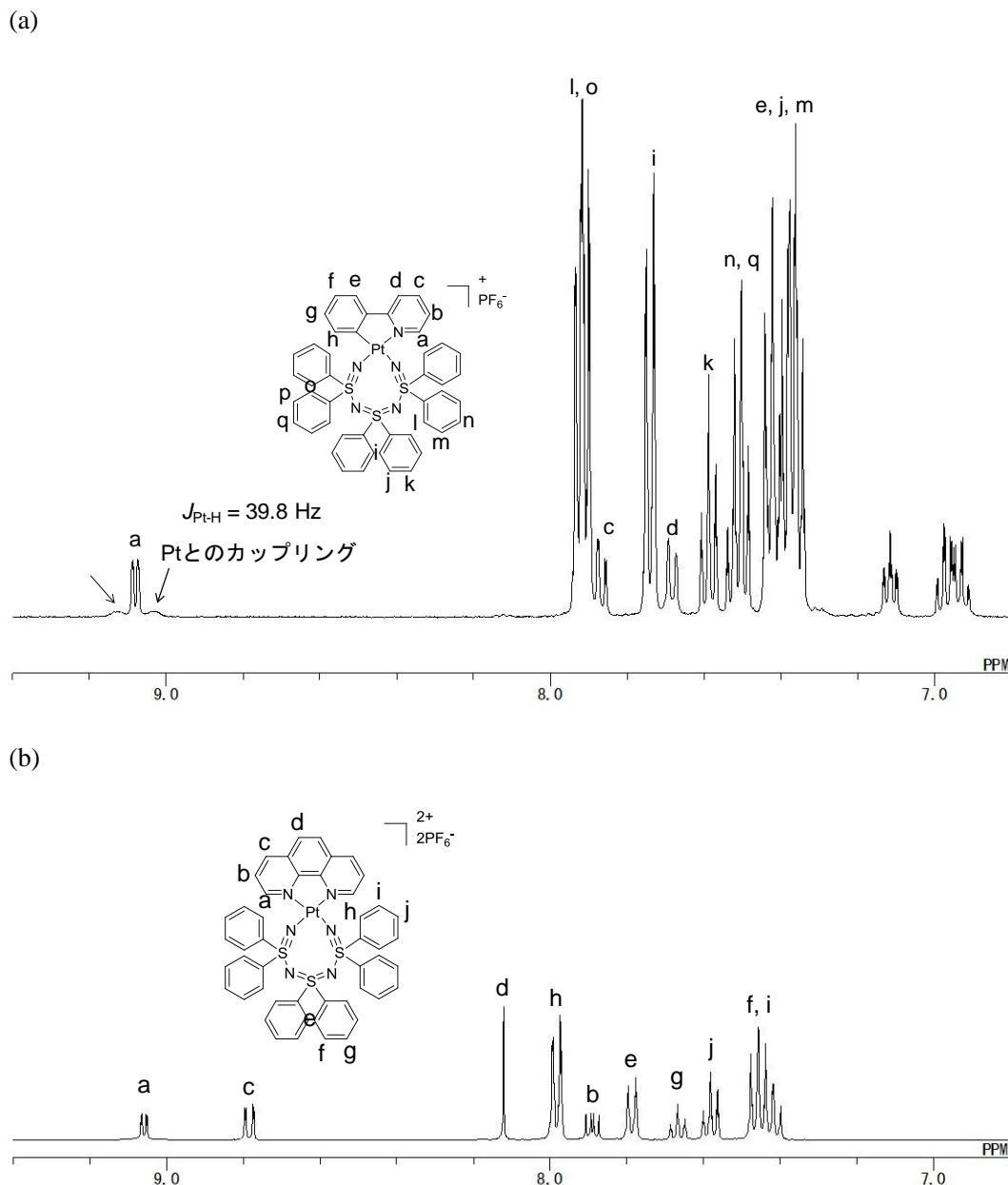
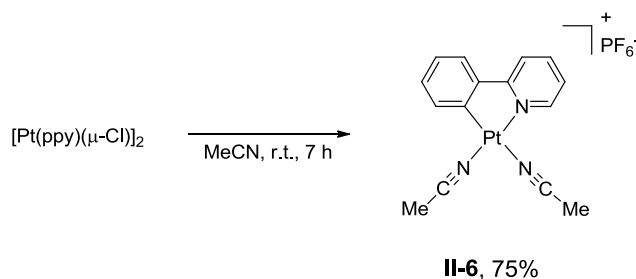


Figure 2-3-1. ^1H NMR (400 MHz) spectra of (a) $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**) and (b) $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**) in CD_3CN .

エキシマー形成の抑制に ndsdsd 配位子の嵩高さの有用性を検討するために、対照錯体としてアセトニトリル錯体 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**)^{5a)}の合成を行った (Scheme 2-3-2)。 ^1H NMR スペクトルは既報の $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{ClO}_4$ を参考に帰属した(Figure 2-3-2)^{5a)}。また、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)と同様に、ppy 配位子の a のプロトンは白金とカップリングしていた($J_{\text{Pt-H}} = 46.4 \text{ Hz}$)。カップリング定数を比較すると、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**) ($J_{\text{Pt-H}} = 39.8 \text{ Hz}$)の方が $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) ($J_{\text{Pt-H}} = 46.4 \text{ Hz}$)より小さかった。したがって、 CD_3CN 溶液中では MeCN 配位子よりも ndsdsd 配位子の方がトランス影響は強いことがわかった。



Scheme 2-3-2

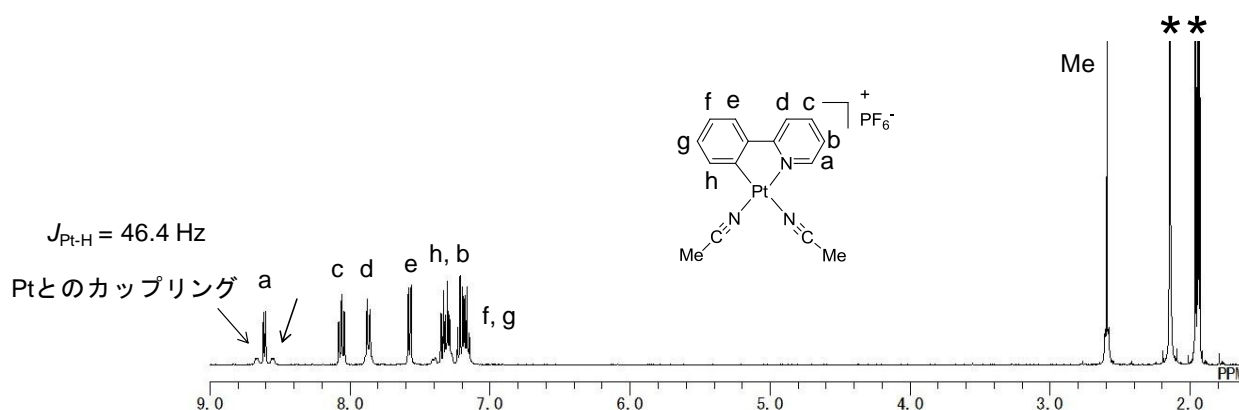


Figure 2-3-2. ^1H NMR (400 MHz) spectrum of $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) in CD_3CN (* indicates signals from the solvent).

$[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)の ndsdsd 配位子の代わりに MeCN 配位子、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)の ppy 配位子の代わりに phen 配位子を用いることで、白金周りの構造に影響がでるかを X 線構造解析から調査した。 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)の単結晶は得られなかったため、代わりとしてカウンターアニオンが ClO_4^- である $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ (**II-2-ClO₄**)の単結晶を作成した。 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ (**II-2-ClO₄**), $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**), $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**)の単結晶はそれぞれ、アセトニトリル溶液にジエチルエーテルの蒸気をゆっくり拡散させて作成した。

まず初めに、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ (**II-2-ClO₄**)と $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**)との比較を行った (Figures 2-3-3 and 2-3-4, Tables 2-3-1 and 2-3-2)。各錯体の白金原子には、ppy 配位子の炭素原子と窒素原子、ndsdsd 配位子の両末端の窒素原子または MeCN 配位子の窒素原子が配位した平面四配位型の錯体であることが確認できた。白金周りの結合長はほぼ同じであるが、結合角 $\text{N}(1)\text{-Pt}(1)\text{-C}(1)$ は $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ (**II-2-ClO₄**)の方が約 5 度歪んでいた。 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$ (**II-2-ClO₄**)の結合角 $\text{N}(1)\text{-Pt}(1)\text{-C}(1)$ と $\text{N}(4)\text{-Pt}(1)\text{-N}(5)$ は、 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**) (Figure 2-3-5, Table 2-3-3)の $\text{N}(4)\text{-Pt}(1)\text{-N}(5)$ と $\text{N}(1)\text{-Pt}(1)\text{-N}(6)$ とほぼ同じであった。したがって、白金周りの歪みは ndsdsd 配位子が白金に二座配位したことに起因するものだと考えられる。次に、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{ClO}_4$

(**II-2-ClO₄**)と[Pt(phen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-4**)の比較を行った。[Pt(phen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-4**)の白金原子には、phen 配位子の窒素原子、ndsdsd 配位子の両末端の窒素原子が配位した平面四配位型の錯体であることが確認できた。Ndsdsd 側の Pt-N の結合長を比較すると、[Pt(ppy)(ndsdsd)]ClO₄ (**II-2-ClO₄**)の Pt(1)-N(1)は ppy 配位子の炭素原子のトランス影響により、[Pt(phen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-4**)よりも 0.07 Å ほど長くなっていた(Tables 2-3-1 and 2-3-3)。また、各 ndsdsd 錯体内の ndsdsd 配位子の母体骨格の結合長は、[Pt(ndsdsd)₂](hfac)₂ (**II-1**)と同様に、自由配位子状態の結合長と同程度であるため、錯化しても N≡S-N=S=N-S≡N の結合次数は維持されていることが確認できた^{4,6}。

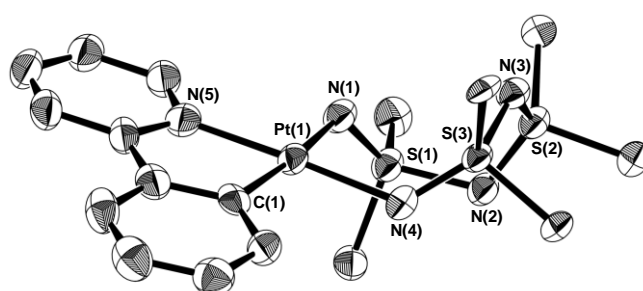


Figure 2-3-3. ORTEP drawing of [Pt(ppy)(ndsdsd)]ClO₄ (**II-2-ClO₄**) [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), perchlorate anion and solvent molecules are omitted for clarity]

Table 2-3-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Pt(ppy)(ndsdsd)]ClO₄ (**II-2-ClO₄**)

Pt(1)-N(1)	2.092(4)	Pt(1)-N(4)	2.051(4)	Pt(1)-N(5)	1.998(5)
Pt(1)-C(1)	1.987(5)	S(1)-N(1)	1.474(5)	S(1)-N(2)	1.671(5)
S(2)-N(2)	1.568(4)	S(2)-N(3)	1.549(5)	S(3)-N(3)	1.666(4)
S(3)-N(4)	1.483(4)				
N(1)-Pt(1)-N(4)	92.47(19)	N(1)-Pt(1)-N(5)	92.1(2)	N1-Pt(1)-C(1)	172.1(2)
N(4)-Pt(1)-C(1)	94.8(2)	N(4)-Pt(1)-N(5)	175.47(19)	N(5)-Pt(1)-C(1)	80.6(2)

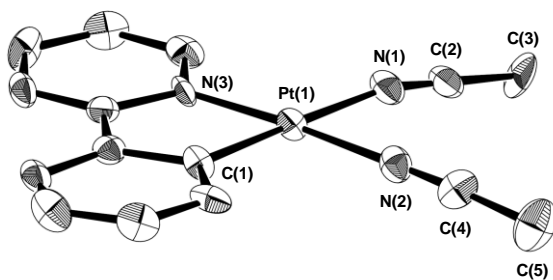


Figure 2-3-4. ORTEP drawing of [Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (**II-6**) [50% probability thermal ellipsoids; H atoms and hexafluorophosphate anion are omitted for clarity].

Table 2-3-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (**II-6**)

Pt(1)-N(1)	2.072(10)	Pt(1)-N(2)	2.008(19)	Pt(1)-N(3)	1.976(9)
Pt(1)-C(1)	1.976(10)	C(2)-N(1)	1.129(16)	C(4)-N(2)	1.138(16)
N(1)-Pt(1)-N(2)	86.7(3)	N(1)-Pt(1)-N(3)	97.2(3)	N1-Pt(1)-C(1)	177.6(4)
N(2)-Pt(1)-C(1)	94.6(4)	N(2)-Pt(1)-N(3)	175.7(3)	N(3)-Pt(1)-C(1)	81.4(4)

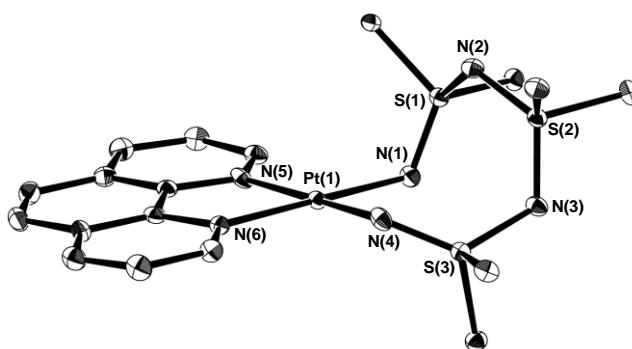


Figure 2-3-5. ORTEP drawing of [Pt(phen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-4**) [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C_α atoms of the phenyl rings), hexafluorophosphate anions and solvent molecules are omitted for clarity].

Table 2-3-3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Pt(phen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-4**)

Pt(1)-N(1)	2.033(2)	Pt(1)-N(4)	1.995(3)	Pt(1)-N(5)	2.013(3)
Pt(1)-N(6)	2.013(3)	S(1)-N(1)	1.494(3)	S(1)-N(2)	1.665(3)
S(2)-N(2)	1.571(3)	S(2)-N(3)	1.564(3)	S(3)-N(3)	1.665(3)
S(3)-N(4)	1.502(3)				
N(1)-Pt(1)-N(4)	92.28(12)	N(1)-Pt(1)-N(5)	94.11(12)	N(1)-Pt(1)-N(6)	175.11(12)
N(4)-Pt(1)-N(6)	92.30(12)	N(4)-Pt(1)-N(5)	173.00(11)	N(5)-Pt(1)-N(6)	81.41(12)

2-4. 嵩高いスルファンニトリル配位子を一個有するヘテロレプティック白金錯体の AIE 評価

2-4-1. $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**) と $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) との比較

本節では、2-3 で合成した錯体が固体状態で AIE を発現するかを調べた。まず初めに、固体状態でのエキシマー形成の抑制に対する ndsdsd 配位子の芳香環による嵩高さの有用性を検証するために、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**) と $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) の比較を行った (Figure 2-4-1)。

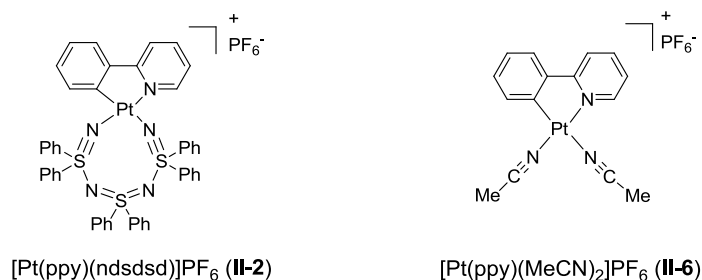


Figure 2-4-1.

(i) 溶液状態での光学特性の比較

配位子 ndsdsd と MeCN との違いによる溶液状態での光学特性への影響を調べるために、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**) と $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) の溶液状態での吸収および発光スペクトルを測定した。アセトニトリル溶液中での各錯体の吸収スペクトルを Figure 2-4-2 に示す。文献^{4,5a)}を参考にすると、325 nm 以下の吸収は ppy および ndsdsd 配位子内の π - π^* 遷移由来である。また、325-420 nm にかけての吸収は白金から ppy 配位子への MLCT 遷移由来だと考えられる。

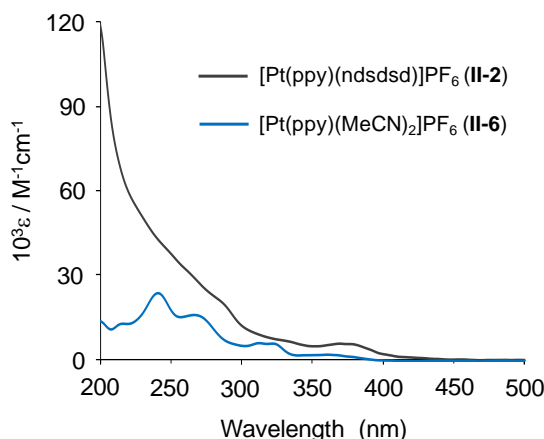


Figure 2-4-2. Absorption spectra of $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**) and $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) in acetonitrile (1×10^{-5} M).

次に、溶液状態での発光スペクトルを室温下と 77 K の低温下で測定した(Figures 2-4-3 and 2-4-4)。なお、[Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (II-6)は 77 K のときも文献^{5a)}通りにアセトニトリル溶液で測定した。Figure 2-4-4 に示すように、[Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (II-6)の室温での発光波長は 478, 512, 543 nm であり、振動構造が見られた(1389, 1115 cm⁻¹)。この結果は[Pt(ppy)(MeCN)₂](ClO₄)の文献値と良い一致を示しており、白金から ppy 配位子への MLCT と ppy 配位子内のπ-π*遷移由来の発光であることが確認できた^{5a)}。77 K においては、1×10⁻⁵ M のときの[Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (II-6)は室温下と同様な発光スペクトル(振動構造は 1433, 1115 cm⁻¹)を示し、発光起源は同じであることがわかった。一方で、1×10⁻⁴ M のときの発光波長はレッドシフトし、645 nm にブロードなスペクトルを示した。このブロードな発光は[Pt(ppy)(MeCN)₂](ClO₄)と同様にエキシマー形成に由来する発光だと考えられる^{5a)}。

[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)も室温と 77 K 下での発光が観測できた(Figure 2-4-3)。77 K での[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)の発光波長は 485, 520, 554 nm で[Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (II-6)の 1×10⁻⁵ M のときと同じような振動構造(1388, 1180 cm⁻¹)が見られた。したがって、[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)の発光も白金から ppy 配位子への MLCT と ppy 配位子内のπ-π*遷移由来であり、ndsdsd 配位子は発光に直接関与していないと考えられる。[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)の室温下での発光は、77 K での発光波長とほぼ同じであるが、振動構造は弱く、ブロードニングしていた。室温下でのスペクトルのブロードニングは、MLCT 遷移による錯体の基底状態と励起状態での双極子モーメントの変化に伴う溶媒分子の再配列が、77 K の低温時よりも起こりやすいためである¹¹⁾。したがって、室温下での[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)の発光はブロードニングしているが、77 K のときの発光波長とほぼ同じであることから、77 K のときと同じ発光起源で発光していると考えられる。室温下での発光を[Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (II-6)と比べると、[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)の発光には 23 nm のレッドシフトとブロードニングが見られた。¹H NMR スペクトル(Figures 2-3-1(a) and 2-3-2)で述べたように、ndsdsd 配位子の方が MeCN 配位子よりもトランス影響は強い。トランス影響の強い ndsdsd 配位子の方が白金に強く相互作用するため、HOMO の電子軌道のエネルギー準位が上昇し、[Pt(ppy)(ndsdsd)](PF₆) (II-2)の発光にレッドシフトとブロードニングが生じたと考えている。

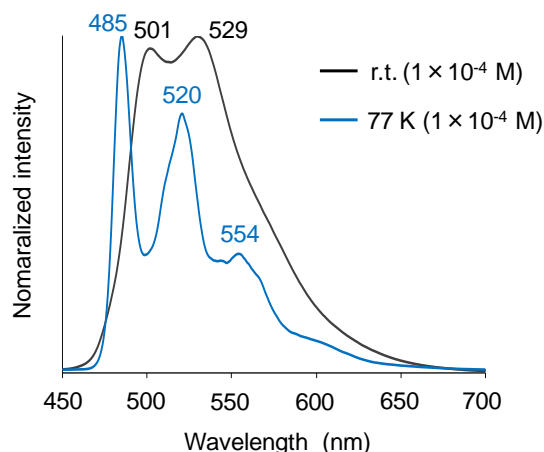


Figure 2-4-3. Emission spectra of [Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**) in acetonitrile (r.t.) and CH₂Cl₂/MeOH (1/1) (77 K).

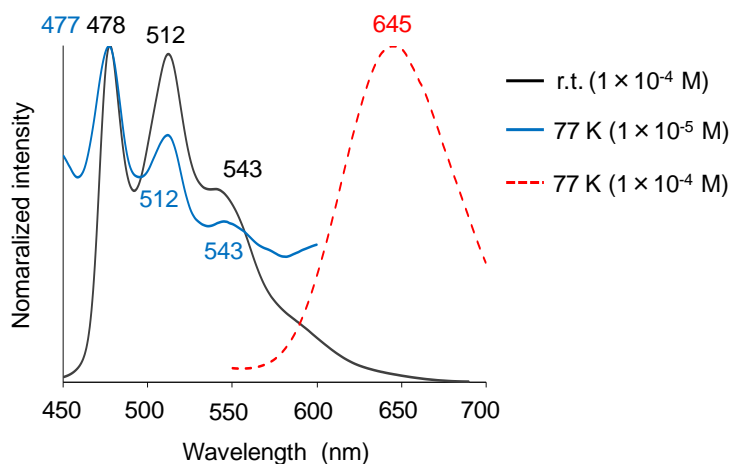


Figure 2-4-4. Emission spectra of [Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**) in acetonitrile.

(ii) 固体状態での発光特性の比較

[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)と[Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**)は溶液状態では、白金から ppy 配位子への MLCT と ppy 配位子内の π - π^* 遷移由来で発光し、ndsdsd 配位子と MeCN 配位子は直接発光に関与していないことが明らかとなった。次に、ndsdsd 配位子と MeCN 配位子の嵩高さの違いによる固体状態での発光特性への影響を調べるために、[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)と[Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**)の固体状態での発光スペクトルを室温下で測定した(Figure 2-4-5)。**[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)**の固体状態での発光波長 527 nm は、アセトニトリル溶液中での発光波長 501, 529 nm とほぼ同じであった。よって、分子間での π - π 相互作用や金属間相互作用はなく、固体状態の発光起源は溶液状態と同じであることがわかった。一方で**[Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**)**は、アセトニトリル溶液中での発光波長は 478, 512, 543 nm であるのに対して、固体状態では 582 nm と約 100 nm レッドシフトしていた。固体状態の発光がレッドシフトした要因は、 π - π 相互作用に起因したエキシマー発光によ

るものだと考えられる^{5a)}。したがって、[Pt(ppy)(MeCN)₂]₂PF₆ (**II-6**)はエキシマー形成により溶液状態と比べて固体状態の発光効率は低下している可能性が高い。

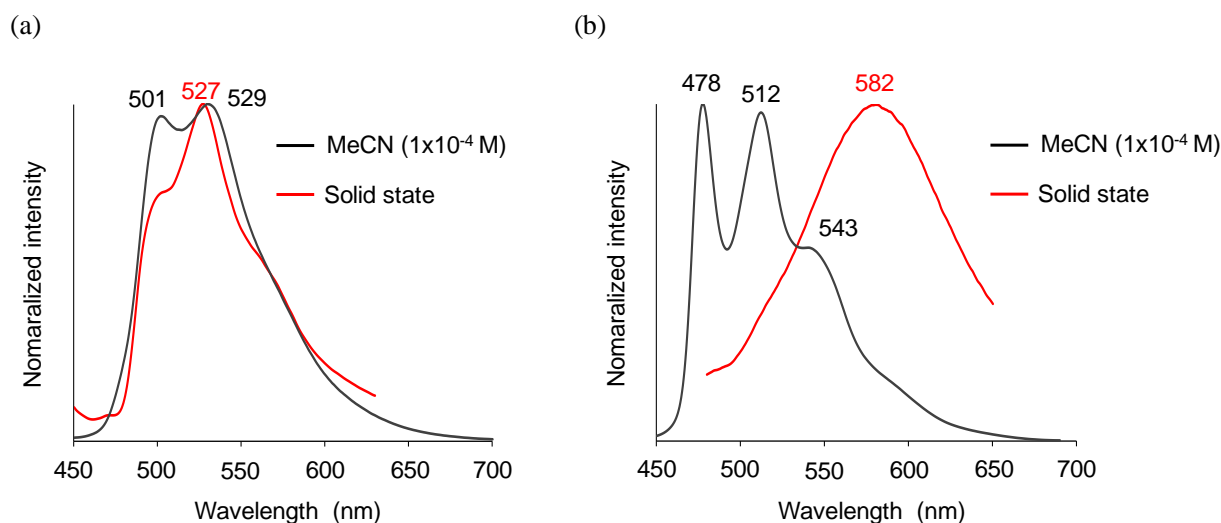


Figure 2-4-5. Emission spectra of [Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**) (a) and [Pt(ppy)(MeCN)₂]₂PF₆ (**II-6**) (b) at r.t..

(iii) 量子収率の比較

[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)と[Pt(ppy)(MeCN)₂]₂PF₆ (**II-6**)のアセトニトリル溶液中(1×10⁻⁴ M)と固体状態の室温下での量子収率を比較した。[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)のアセトニトリル溶液中の量子収率 Φ は0.001> Φ であるのに対して、固体状態では0.012と発光効率は高かった。溶液と固体状態での発光起源は同じであることと、溶液よりも固体状態の方が発光効率は高いことから、[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)はエキシマーを形成せずに、AIEを発現したと言える。対照錯体である[Pt(ppy)(MeCN)₂]₂PF₆ (**II-6**)はアセトニトリル溶液中では、 $\Phi = 0.094$ と強い発光を示した。一方で、固体状態では0.001> Φ であり、発光効率は著しく低下していることがわかった。Figure 2-4-5(b)に見られるように、固体状態の発光波長が溶液状態よりもレッドシフトしていることと、固体状態での発光効率が溶液状態よりも低いことから、[Pt(ppy)(MeCN)₂]₂PF₆ (**II-6**)は固体状態でエキシマーを形成している可能性が高い^{5a)}。その結果、[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)と異なり、[Pt(ppy)(MeCN)₂]₂PF₆ (**II-6**)はAIEを発現しなかったと考えられる。

(iv) エキシマー形成の有無の確認

77 K の低温下での固体状態の発光スペクトル測定(Figure 2-4-6)と X 線構造解析(Figures 2-4-7 and 2-4-8)を行い, AIE を発現した[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)はエキシマーを形成していないことと, AIE を発現しなかった[Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**)はエキシマーを形成していることを検証した。

エキシマー発光は低温にするとレッドシフトするため, 発光波長からエキシマー形成の有無が確認できる^{5a)}。Figure 2-4-6(b)に示すように, [Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**)の室温下の発光波長は 582 nm であるのに対して, 77 K の発光波長は 605 nm と 23 nm レッドシフトしていた。したがって, [Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**)は固体状態においてエキシマーを形成していることがわかった^{5a)}。一方で, AIE を発現した[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)の 77 K の固体状態での発光波長は 503, 540 nm であり, 室温下の 527 nm とほぼ同じであった(Figure 2-4-6(a))。このことから, [Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)はエキシマーを形成していないことが確認できた。

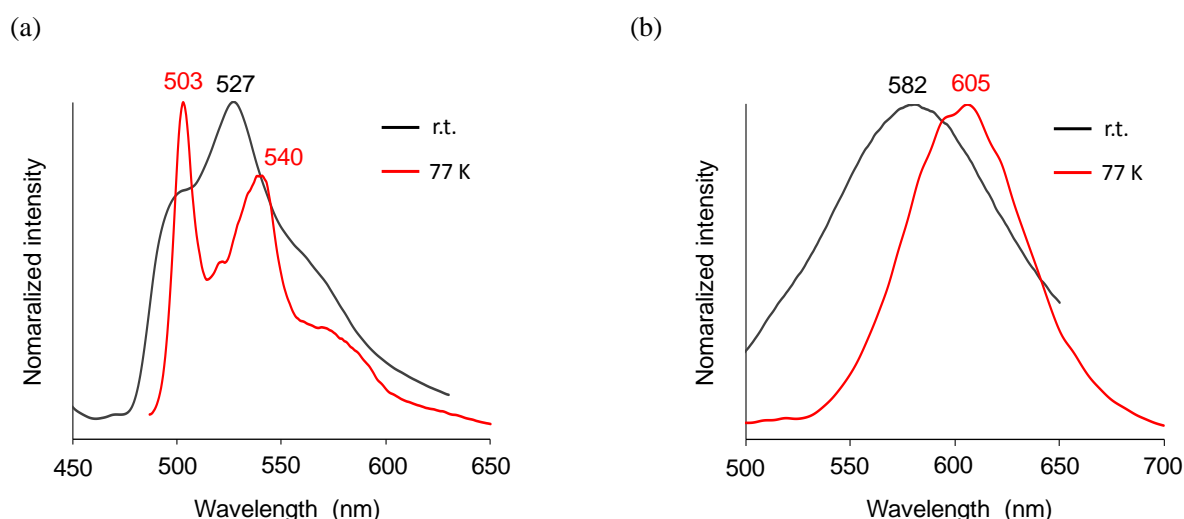


Figure 2-4-6. Emission spectra of [Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**) (a) and [Pt(ppy)(MeCN)₂]PF₆ (**II-6**) (b) in the solid states.

続いて, X 線構造解析を行った。なお, [Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)は良質な単結晶が得られなかったため, [Pt(ppy)(ndsdsd)]ClO₄ (**II-2-ClO₄**)を用いて X 線構造解析を行った。Figure 2-4-7 に示すように, [Pt(ppy)(ndsdsd)]ClO₄ (**II-2-ClO₄**)の ppy 配位子のピリジン環の面間距離は 3.26 Å である。しかし, ndsdsd 配位子の嵩高さによりピリジン環やフェニル基の面同士の重なりはほとんどなかった。よって, エキシマー形成の要因である π - π 相互作用はないことが明らかとなった。また, 白金間の距離は 9.73 Å であり従来の白金錯体の AIE 発現要因である金属間相互作用も見られなかった。したがって, [Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)は, 固体状態において ndsdsd 配位子の嵩高さによるエキシ

マー形成の抑制と、溶液状態で生じる芳香環の回転運動が抑制されることによって、AIE の発現が起きたと考えられる^{1,4)}。一方で、[Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (**II-6**)のパッキングを調べると金属間相互作用(3.52 Å)だけでなく、ppy 配位子間に π - π 相互作用(3.46 Å)が見られた(Figure 2-4-8)。この π - π 相互作用によるエキシマー形成により、固体状態での発光効率は溶液状態よりも低下したと考えられる。したがって、発光特性と X 線構造解析の結果から、ndsdsd 配位子の嵩高さはエキシマー形成の抑制に有効であることが明らかとなった。

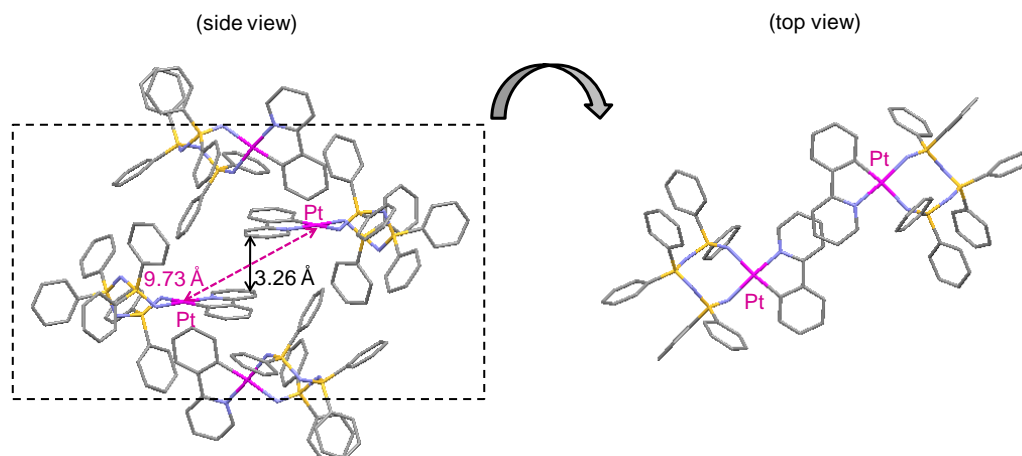


Figure 2-4-7. Packing diagram of [Pt(ppy)(ndsdsd)]ClO₄ (**II-2-ClO₄**). Hydrogen atoms, perchlorate anions, and solvent molecules are omitted for clarity.

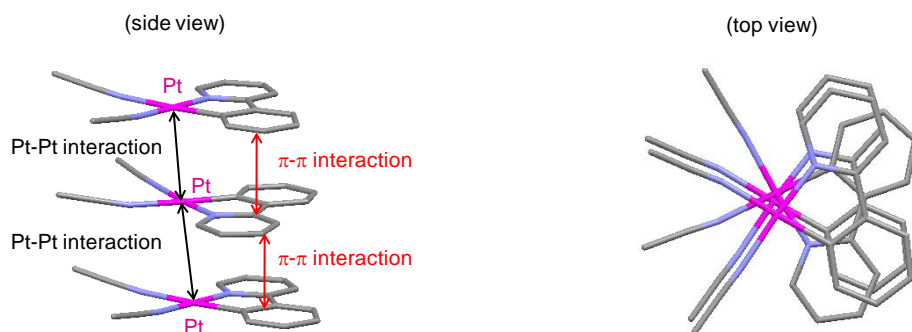


Figure 2-4-8. Packing diagram of [Pt(ppy)(MeCN)₂](PF₆) (**II-6**). Hydrogen atoms and hexafluorophosphate anions are omitted for clarity.

2-4-2. 嵩高い ndsdsd 配位子を有する他のヘテロレプティック錯体 **II-3-5** の AIE 評価

[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF₆ (**II-2**)は ndsdsd 配位子による固体状態でのエキシマー形成の抑制と、溶液状態で生じる芳香環の回転運動が抑制されることによって、AIE を発現することがわかった。次に、

ppy 配位子以外の配位子を用いたヘテロレプティック錯体でも ndsdsd 配位子の嵩高さの効果により AIE が発現するかを調べるために, $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-3**), $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**), $[\text{Pt}(\text{bathophen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-5**)の溶液と固体状態での発光特性を比較した(Figure 2-4-9)。

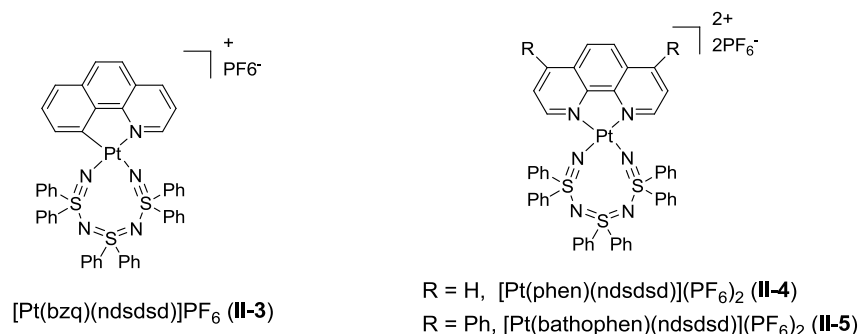


Figure 2-4-9.

$[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-3**), $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**), $[\text{Pt}(\text{bathophen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-5**)のアセトニトリル溶液中の吸収スペクトルを Figure 2-4-10 に示す。文献^{4,5a,12)}を参考によると, 350 nm 以下の吸収は各配位子内の π - π^* 遷移由来である。また, 350-430 nm にかけての吸収は白金から bzq, phen, bathophen 配位子への MLCT 遷移由来だと考えられる。

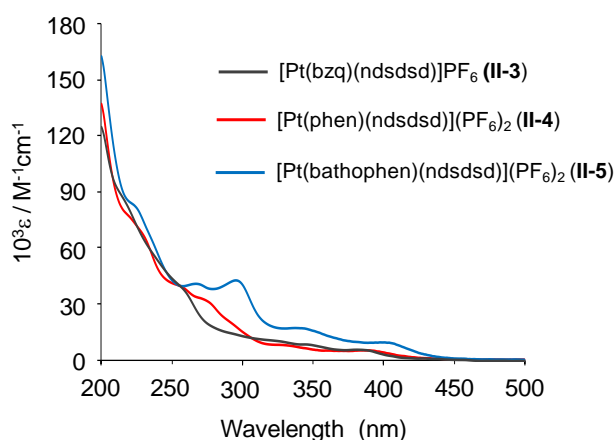


Figure 2-4-10. Absorption spectra of $[\text{Pt}(\text{bzq})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-3**), $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**) and $[\text{Pt}(\text{bathophen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-5**) in acetonitrile (1×10^{-5} M).

(i) $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の AIE 評価

まず初めに, X 線構造解析より構造を明らかにした $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の AIE 発現について述べていく。 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の溶液状態での発光スペクトルを室温と 77 K の低温下で測定したところ, 発光が観測できた(Figure 2-4-11)。室温では, 589 nm にブロードな発光ス

ペクトルを示したが, 77 Kでの発光波長は474, 508, 545 nmで振動構造(1412, 1336 cm^{-1})があった。文献^{4,12)}を参考にすると, この発光は, 白金から phen 配位子への MLCT と phen 配位子内の π - π^* 遷移由来だと考えられる。すなわち, ndsdsd 配位子は直接, 発光には関与していないことがわかった。また, 室温下で固体状態での発光も観測できた。発光波長は556 nmで溶液状態(589 nm)よりもブルーシフトしており, エキシマーを形成せずに AIE の発現が期待できる。 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)のアセトニトリル溶液中(1×10^{-4} M)と固体状態の量子収率を比較した。アセトニトリル溶液中の量子収率 Φ は, $0.001 > \Phi$ であるのに対して, 固体状態では0.14と発光効率が高かった。溶液状態よりも固体状態の方が発光効率は高いため, $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)はエキシマーを形成せずに, AIE を発現したと判断できる。

次に, $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の固体状態での発光スペクトル測定(室温下と77 Kの低温下)およびX線構造解析を行い, エキシマーを形成していないことを検証した。固体状態での発光波長は, 室温下では556 nmであり, 77 Kの発光波長(520, 549 nm)の方がブルーシフトしていることがわかった(Figure 2-4-12)。このことから, $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)はエキシマーを形成していないことが確認できた。

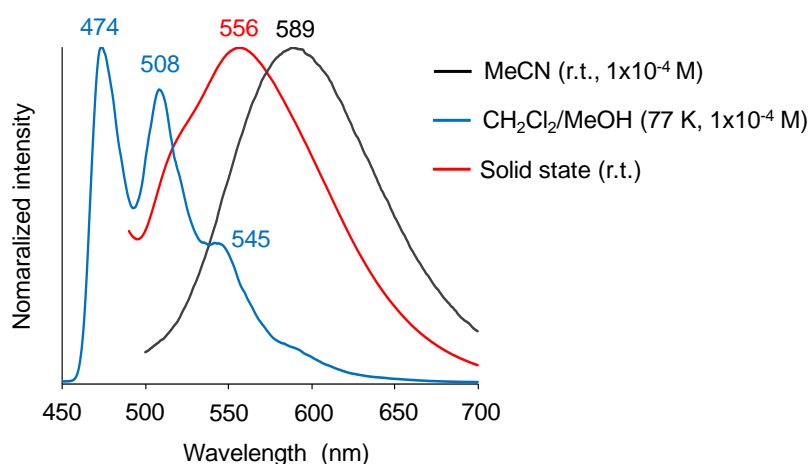


Figure 2-4-11. Emission spectra of $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**) in solution (1×10^{-4} M) and solid states.

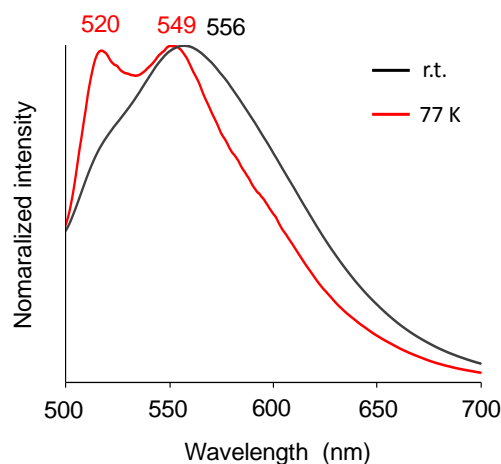


Figure 2-4-12. Emission spectra of $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**) in the solid state.

X線構造解析を行ったところ、Figure 2-4-13 に示すように、 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の phen 配位子の一部で π - π 相互作用(3.30 Å)が見られ、二量体を形成していた。しかし、ndsdsd 配位子のフェニル基の存在により二量体と二量体間の距離は 7.43 Å と離れており、エキシマー発光を示した $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (**II-6**) (Figure 2-4-8)のような三分子間以上の連続した π - π 相互作用は見られなかった。そのため、 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)はエキシマーを形成する確率は低いと考えられる。実際に Figure 2-4-12 の結果から、 $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)はエキシマーを形成しないことを確認している。また、白金間の距離は 6.49 Å であり金属間相互作用はなかった。したがって、 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ndsdsd})]\text{PF}_6$ (**II-2**)と同様に $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**)の AIE の発現は ndsdsd 配位子によるエキシマー形成の抑制と、溶液状態で生じる芳香環の回転運動の抑制によるものだと考えられる^{1,4)}。

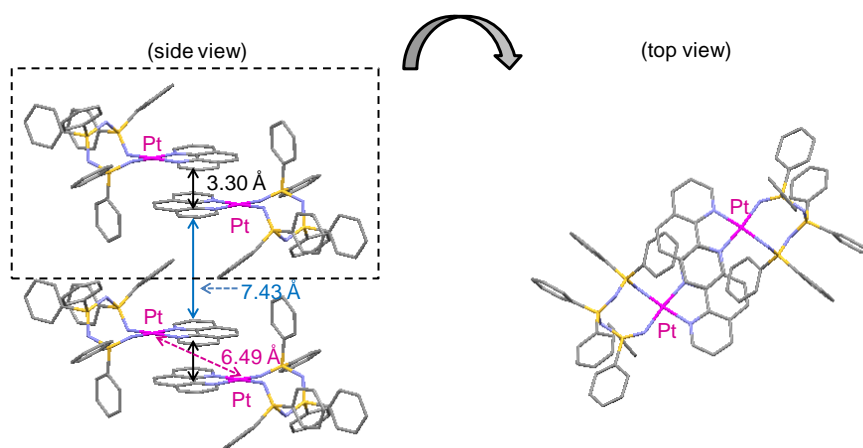


Figure 2-4-13. Packing diagram of $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{ndsdsd})](\text{PF}_6)_2$ (**II-4**). Hydrogen atoms, hexafluorophosphate anions, and solvent molecules are omitted for clarity.

(ii) [Pt(bzq)(ndsdsd)]PF₆ (**II-3**)と[Pt(bathophen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-5**)の AIE 評価

最後に、[Pt(bzq)(ndsdsd)]PF₆ (**II-3**)と[Pt(bathophen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-5**)も同様に AIE を発現するかを検証するために、溶液と固体状態の発光スペクトルを測定した(Figures 2-4-14 and 2-4-15)。既報の類似錯体と同様に、77 K の溶液状態では、両錯体とも振動構造が見られた。したがって、[Pt(bzq)(ndsdsd)]PF₆ (**II-3**)は白金から bzq 配位子への MLCT と bzq 配位子内の π - π^* 遷移、[Pt(bathophen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-5**)は白金から bathophen 配位子への MLCT と bathophen 配位子内の π - π^* 遷移由来の発光だと考えられる^{4,5a,12}。各錯体の固体状態の発光スペクトルは溶液状態とほぼ同じであり、エキシマーを形成していないと判断できる。量子収率を測定したところ、両錯体とも溶液状態よりも固体状態の方が高く、AIE を発現していることが確認できた(Table 2-3-1)。したがって、[Pt(bzq)(ndsdsd)]PF₆ (**II-3**)と[Pt(bathophen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-5**)の AIE 発現にも ndsdsd 配位子の嵩高さが関与していると考えられる。

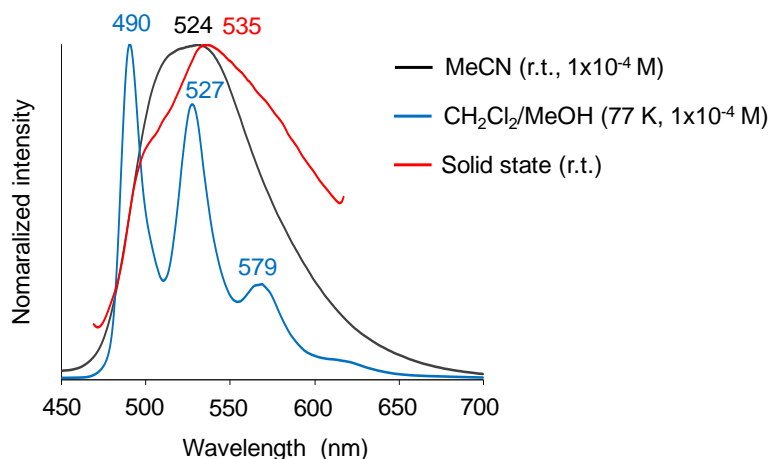


Figure 2-4-14. Emission spectra of [Pt(bzq)(ndsdsd)]PF₆ (**II-3**) in solution (1×10⁻⁴ M) and solid states.

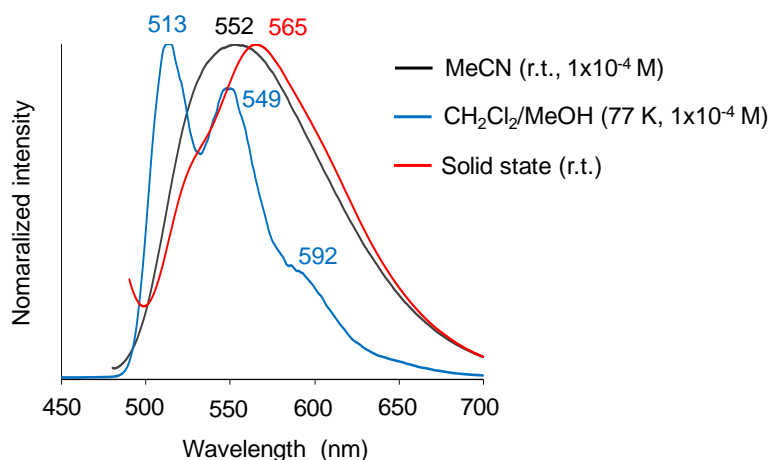


Figure 2-4-15. Emission spectra of [Pt(bathophen)(ndsdsd)](PF₆)₂ (**II-5**) in solution (1×10⁻⁴ M) and solid states.

Table 2-3-1. Quantum yield (r.t.) of complexes **II-1–6**

complex	medium	quantum yield
[Pt(ndsdsd) ₂](hfac) ₂ (II-1)	MeCN solution, 1×10^{-4} M	—
	solid state	—
[Pt(ppy)(ndsdsd)]PF ₆ (II-2)	MeCN solution, 1×10^{-4} M	0.001>
	solid state	0.012
[Pt(bzq)(ndsdsd)]PF ₆ (II-3)	MeCN solution, 1×10^{-4} M	0.001>
	solid state	0.007
[Pt(phen)(ndsdsd)](PF ₆) ₂ (II-4)	MeCN solution, 1×10^{-4} M	0.001>
	solid state	0.14
[Pt(bathophen)(ndsdsd)](PF ₆) ₂ (II-5)	MeCN solution, 1×10^{-4} M	0.001>
	solid state	0.27
[Pt(ppy)(MeCN) ₂]PF ₆ (II-6)	MeCN solution, 1×10^{-4} M	0.094
	solid state	0.001>

2-5. 結言

本章では「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」による AIE の発現を目指して、白金錯体の配位子設計を行った。その結果、嵩高い ndsdsd 配位子を一つ有するヘテロレプテック白金錯体は、溶液状態よりも固体状態の方が発光効率は高く、AIE を発現することがわかった。一方で、ndsdsd 配位子の代わりに平面性の高い MeCN 配位子を用いた対照錯体は AIE を発現しなかった。AIE の発現要因を調べるために X 線構造解析や低温下での発光スペクトル測定を行った。AIE を発現しなかったアセトニトリル錯体はエキシマーを形成していたのに対して、AIE を発現した ndsdsd 錯体ではエキシマー形成が抑制されていることが明らかとなった。これらの比較検討から、AIE の発現要因は、エキシマー形成の抑制と、溶液状態で生じる ndsdsd 配位子の芳香環の回転運動の抑制であると考えられる。したがって、芳香環により嵩高い ndsdsd 配位子は白金錯体のエキシマー形成の抑制に有用な配位子であることが実証され、配位子設計指針①「芳香環置換基に基づく嵩高い配位子設計によるエキシマー形成の抑制と、配位子の分子運動の抑制による AIE の発現」を確立することができた。

参考文献

1. a) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740. b) J. Shi, N. Chang, C. Li, J. Mei, C. Deng, X. Luo, Z. Liu, Z. Bo, Y. Q. Dong, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10675.
2. a) T. Zhou, F. Li, Y. Fan, W. Song, X. Mu, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 3199. b) J. Kuwabara, Y. Ogawa, A. Taketoshi, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1289.
3. a) V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6506. b) V. W.-W. Yam, K. H.-Y. Chan, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4535. c) W. Lu, Y. Chen, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7621.
4. a) T. Fujii, M. Sakagami, Y. Suzuki, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 813. b) 坂上訓康, 日本大学修士論文, **2009**.
5. a) A. Díez, J. Fornies, S. Fuertes, E. Lalinde, C. Larraz, J. A. López, A. Martín, M. T. Moreno, V. Sicilia, *Organometallics* **2009**, 28, 1705. b) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3056. c) M. L. Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 857.
6. T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8653.
7. S. Okeya, H. Sazali, M. Ogita, T. Takemoto, Y. Onuki, Y. Nakamura, B. K. Mohapatra, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1978.
8. N. Komiya, M. Okada, K. Fukumoto, D. Jomori, T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6493.
9. J.-Y. Cho, K. Y. Suponisky, J. Li, T. V. Timofeeva, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4090.
10. F. P. Fanizzi, G. Natile, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3173.
11. 佐々木陽一, 石谷治 編著, 金属錯体の光化学, 三共出版, **2007**.
12. a) V. Anbalagan, T. S. Srivastava, *Polyhedron* **2004**, 23, 3173. b) F. Cucinotta, M. L. D. Pietro, F. Puntoriero, A. Giannetto, S. Campagna, M. Cusumano, *Dalton Trans.* **2008**, 4762.

第 3 章

第二級チオアミド基を配位子に有する
カチオン性白金錯体の凝集状態での
発光挙動

第2章では、AIE発現の配位子設計指針として、芳香環により嵩高い配位子 ndsdsd を活用して、エキシマー形成の抑制と溶液状態で生じる分子運動の抑制による固体状態での AIE の発現について述べた。第3章では、AIE 発現の二つ目の配位子設計指針として、水素結合を活用した AIE の発現について検討した結果を述べる。

3-1. 緒言

当研究室では、配位子に第二級チオアミド基を持つ白金やパラジウム錯体に関する研究を行っており、錯体が第二級チオアミド基の特性を活かした発光挙動を示すことを明らかにした¹⁾。第1章の1-4では、チオアミド基での水素結合により発光強度が増大するパラジウム錯体 **1** を紹介した^{1a,b)}。この水素結合による発光増強は、Figure 3-1-1 に示す第二級チオアミド基を有する白金錯体 **III-1** にも見られた^{1c,d)}。錯体 **III-1** の溶液に、水素結合アクセプターであるクロロアニオンを添加すると、発光波長のブルーシフトを伴いながら発光強度が増大した。一方で、第三級チオアミド基を有する錯体の溶液に、クロロアニオンを添加しても発光強度の増大は起こらなかった。これらの結果から、発光強度の増大に第二級チオアミド基での水素結合が関与していることがわかった。

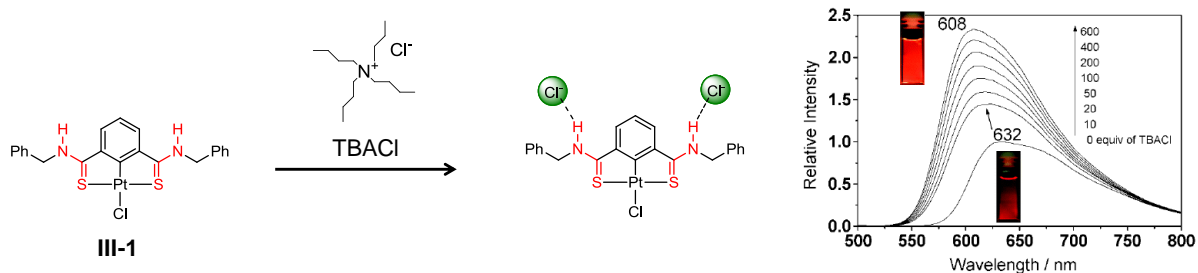


Figure 3-1-1. Enhanced emission of secondary thioamide-based neutral Pt complex **III-1**.^{1c,d)}

第1章の1-2で述べたように、AIEの発現方法の一つに水素結合を活用したものが挙げられている²⁾。そこで本章では、第二級チオアミド基の水素結合による発光増強に着目し、第二級チオアミド基の水素結合を活用したAIEの発現を目指して白金錯体の分子設計を行った。具体的には、錯体 **III-1** のクロロ配位子の代わりにトリフェニルホスフィン配位子を導入して、カチオン性錯体 **III-2-Cl** を合成した(Figure 3-1-2)。錯体 **III-2-Cl** は、溶液状態ではベンジル基とトリフェニルホスフィン配位子の回転運動により発光強度は弱くなる。一方で凝集状態では、これらの回転運動の抑制とチオアミド基でのカウンターアニオンとの水素結合による発光増強によって、AIEを発現すると考えられる(Figure 3-1-3)。なお、錯体をカチオン性にする事で、錯体 **III-2-Cl** のAIE発現に対して次の二点が期待できる。

(1) カウンターアニオンと第二級チオアミド基との水素結合による発光増強

カウンターアニオンは水素結合アクセプターとして作用する。

(2) カウンターアニオンとカチオン錯体間のイオン間相互作用による凝集体形成

錯体 **III-2-Cl** はイオン間相互作用により **III-1** よりも高密度な凝集体を形成すると考えられる。すなわち、凝集状態における分子振動の抑制は錯体 **III-2-Cl** の方が優位となる。

(1)の効果を検討するために、対照錯体として水素結合を形成できない第三級チオアミド基を持つカチオン性錯体 **III-3-Cl**, (2)の効果を検討するために、第二級チオアミド基を持つが、電荷が中性な錯体 **III-1** もそれぞれ合成した。各錯体の凝集状態での発光挙動の比較を行い、白金錯体の AIE 発現に第二級チオアミド配位子の水素結合による発光増強は有用であることを明らかにし、配位子設計指針②「配位子の水素結合を活用した AIE の発現」を確立することを目的とした。

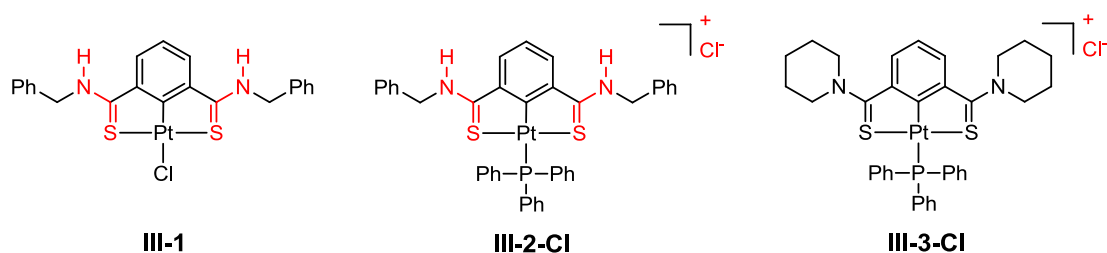


Figure 3-1-2.

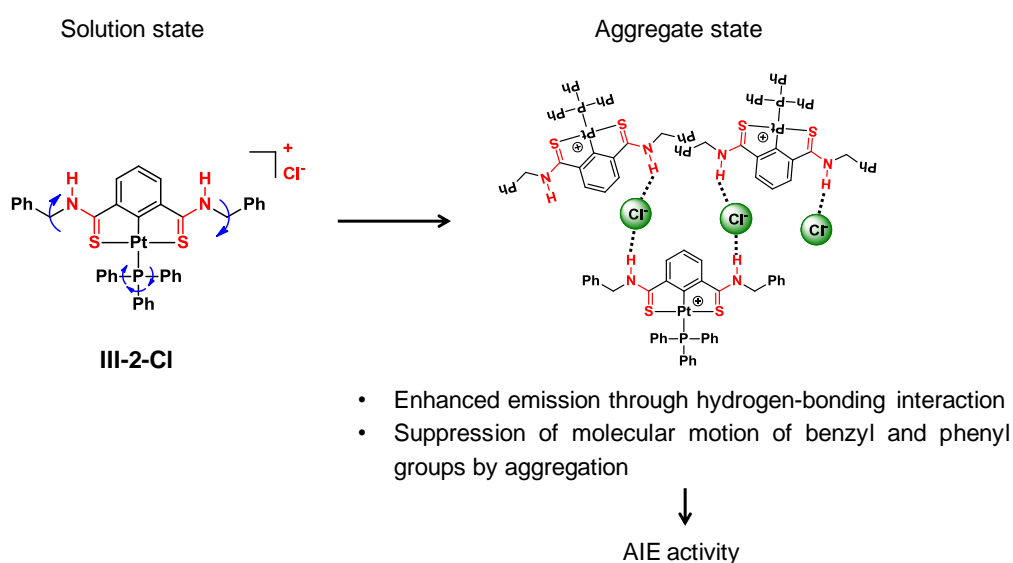


Figure 3-1-3.

3-2 節では, 第二級チオアミド基を配位子に有するカチオン性白金錯体および対照錯体である第三級チオアミド錯体の合成について述べる。

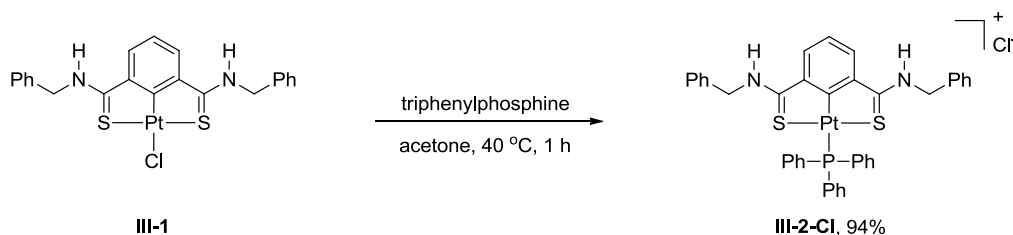
3-3 節では, 新規白金錯体の溶液状態での光学特性について述べる。

3-4 節では, 合成した錯体の凝集状態での発光挙動について調べ, 第二級チオアミド基の水素結合の有用性を検討した結果を述べる。

3-5 節では, 本章の結言を述べる。

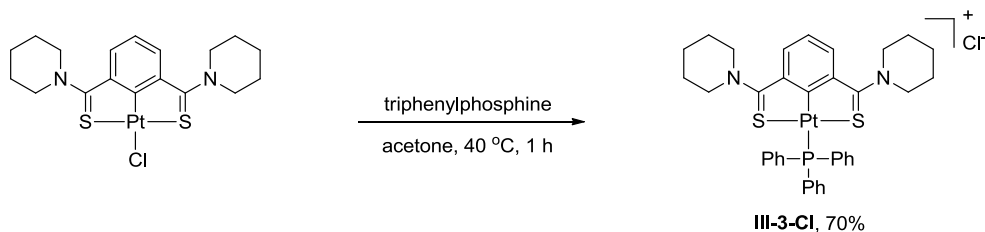
3-2. 第二級チオアミド基を配位子に有するカチオン性白金錯体の合成

第二級チオアミド基の水素結合および、カチオン錯体とアニオン間のイオン間相互作用による AIE 発現への効果を調べるために、錯体 **III-2-Cl** を合成した。Scheme 3-2-1 に示すように、既知の方法で合成した第二級チオアミド基を持つ中性な白金錯体 **III-1**^{1c,d)} と triphenylphosphine (PPh₃) とを反応させ、錯体 **III-2-Cl** を収率 94% で得た。



Scheme 3-2-1

次に、第二級チオアミド基の水素結合による発光増強の効果を検討するために、対照錯体として第三級チオアミド基を有する錯体 **III-3-Cl** も同様な方法で合成し、収率 70% で得た (Scheme 3-2-2)³⁾。合成した両錯体は ¹H および ³¹P{¹H} NMR スペクトル, MALDI-TOF MS スペクトル, 元素分析により同定した。



Scheme 3-2-2

錯体 **III-2-Cl** の ¹H NMR スペクトルでは、12 ppm 付近に第二級チオアミド基の N-H シグナルが 2 プロトン分の積分値で観測され、チオアミド基は脱プロトン化せずにアミノチオン型で配位していることが確認できた (Figure 3-2-1)。また、³¹P{¹H} NMR では 20 ppm 付近に白金とホスフィンとのカップリング ($J = 1114.2$ Hz) によるシグナルが観測され、PPh₃ 配位子が白金に配位していることが確認できた。錯体 **III-2-Cl** の chloroform 溶液をゆっくり蒸発させることで黄色の単結晶を得た。この単結晶の X 線構造解析を行い、構造を明らかにした (Figure 3-2-2)。錯体 **III-2-Cl** の白金原子に、第二級チオアミド基の硫黄原子、ピンサー配位子のベンゼン環の炭素原子、PPh₃ 配位子のリン原子が配位した平面四配位型の錯体であることが確認できた。第二級チオアミド基部位の C-S と C-N の結合長を既報の錯体 **III-1**^{1d)} と比較したところ、ほぼ同じであることがわかった。

(Table 3-2-1)。すなわち、第二級チオアミド基は脱プロトン化せずに、アミノチオン型で配位していることが明らかとなった。以上、質量分析および元素分析の結果と併せて目的錯体 **III-2-Cl** が合成できたことを確認した。

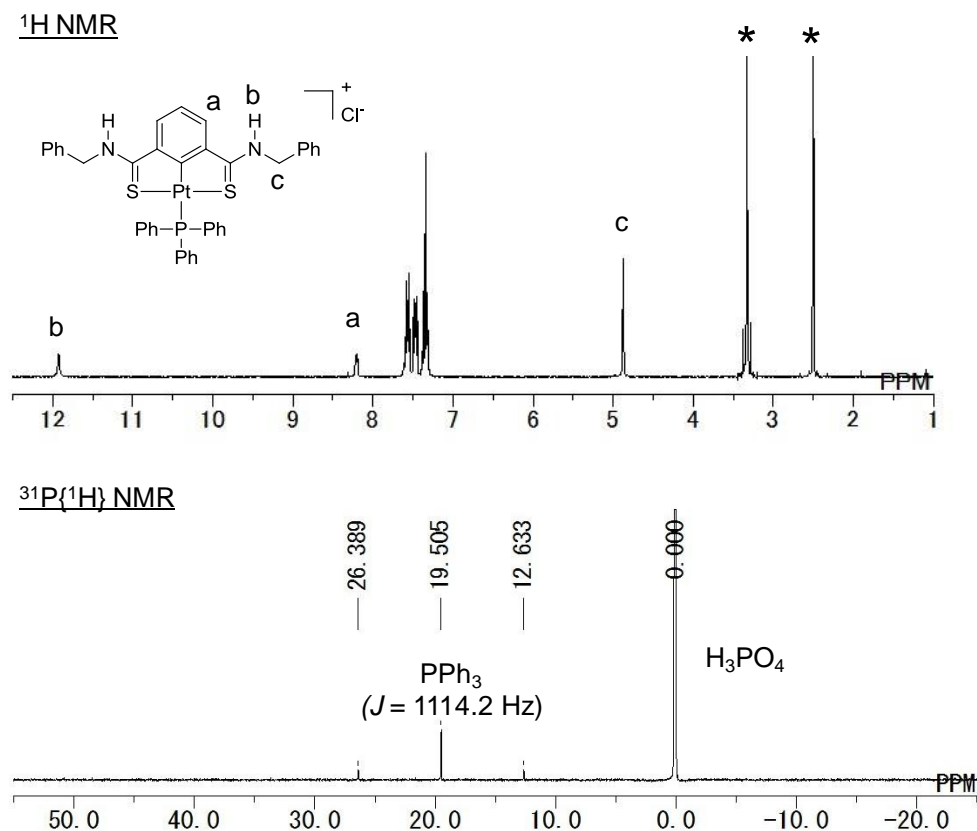


Figure 3-2-1. ¹H (400 MHz) and ³¹P{¹H} (162 MHz) NMR spectra of **III-2-Cl** in DMSO-*d*₆ (* indicates signals from the solvent).

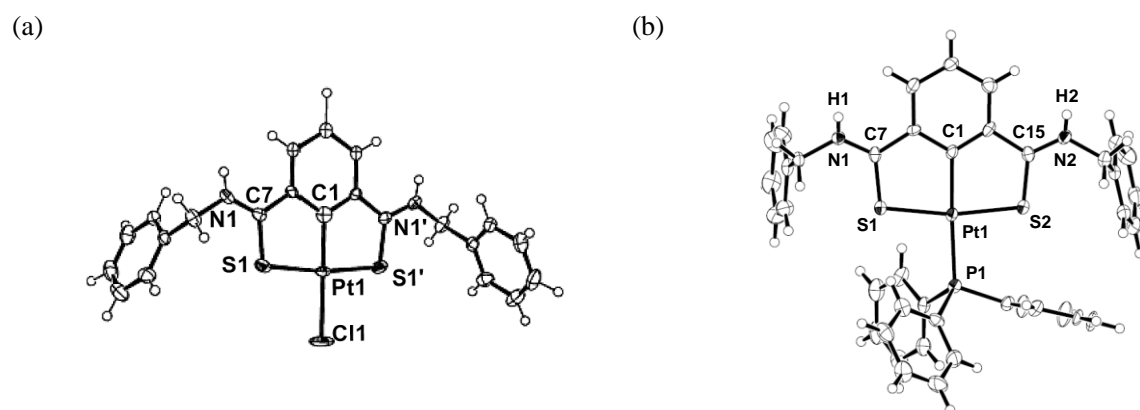


Figure 3-2-2. ORTEP diagrams of **III-1^{1d}** (a) and **III-2-Cl** (b) with thermal ellipsoid drawn at the 50% probability level. Solvent molecule and chloride anion are omitted for clarity.

Table 3-2-1. Selected bond lengths (Å)

	Pt-C	Pt-S	Pt-Cl	Pt-P	C-S	C-N
III-1 ^{1d)}	1.924	2.295	2.365	—	1.704	1.315
III-2-Cl	2.014	2.294	—	2.324	1.719	1.291

錯体 **III-3-Cl** の ^1H NMR スペクトルでは、ピペリジン環の 2 および 6 位のプロトンが非等価に観測された。これは、チオアミド基の硫黄原子が白金に配位すると C-N 結合の二重結合性が増し、ピペリジン環は自由に回転運動ができなくなるためである (Scheme 3-2-3)^{1e,3)}。すなわち、溶液状態では、ピペリジン環は回転運動ではなく分子振動をしていると考えられる。また、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では 20 ppm 付近に白金とホスフィンとのカップリング ($J = 1135.8 \text{ Hz}$) によるシグナルが観測され、 PPh_3 配位子が白金に配位していることが確認できた。以上、質量分析および元素分析の結果と併せて目的錯体 **III-3-Cl** が合成できたことを確認した。

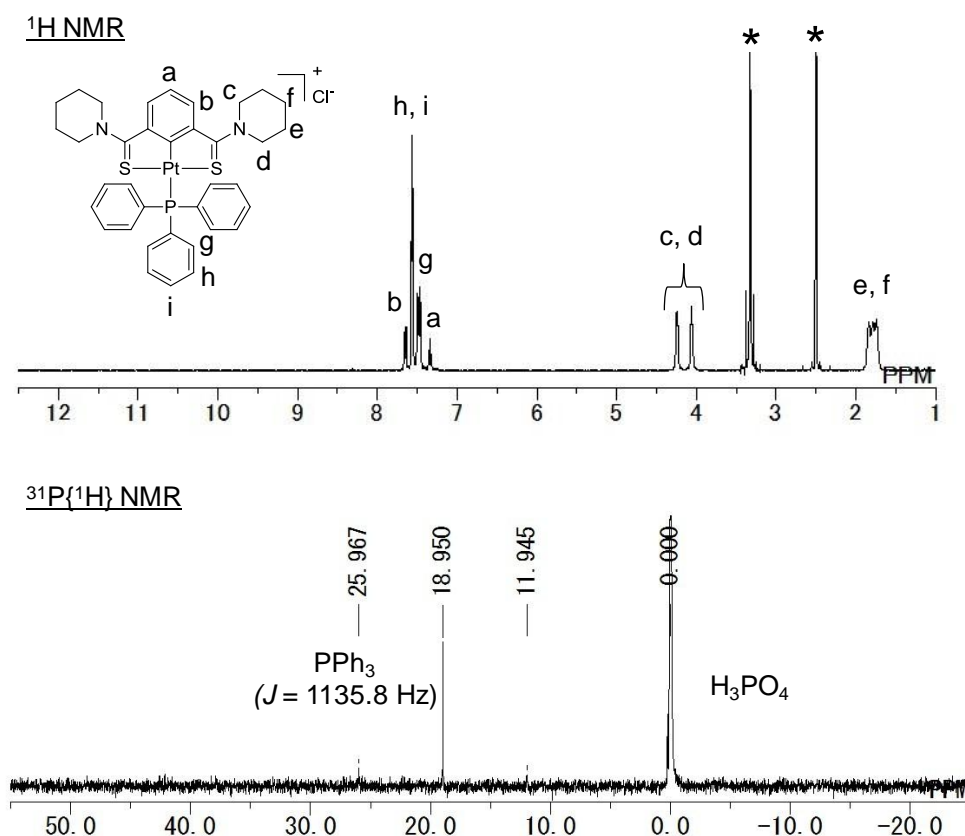
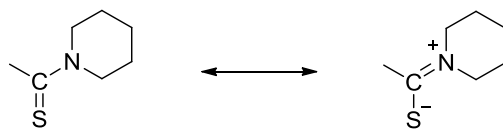


Figure 3-2-3. ^1H (400 MHz) and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz) NMR spectra of **III-3-Cl** in $\text{DMSO}-d_6$ (* indicates signals from the solvent).



Scheme 3-2-3

3-3. 新規白金錯体の溶液状態での光学特性

各錯体の凝集状態での発光挙動を調べる前に, 新規錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** の溶液状態での光学特性を調べた(Table 3-3-1)。まず初めに, chloroform 溶液中での吸収スペクトルを測定した(Figure 3-3-1)。帰属は既報の錯体 **III-1**, 第三級チオアミド錯体および各配位子の吸収スペクトルを参考にした^{1,3)}。錯体 **III-2-Cl** の 390 nm と 400-500 nm の吸収帯, 錯体 **III-3-Cl** の 404 nm と 425-550 nm の吸収帯は白金からチオアミド配位子への metal-to-ligand charge transfer (MLCT)に由来するものだと考えられる。次に, 室温下, chloroform 溶液中での発光スペクトルと量子収率を測定した(Figure 3-3-1)。錯体 **III-2-Cl** は 590 nm に, **III-3-Cl** は 663 nm に極大発光波長を示した。量子収率はそれぞれ, $\Phi_{\text{em}} = 0.04$ (**III-2-Cl**)と $\Phi_{\text{em}} < 0.01$ (**III-3-Cl**)であった。一般的に, π - π^* 遷移に由来する発光のスペクトルには, 振動構造が見られる⁴⁾。一方で, 錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** の発光スペクトルは, MLCT 由来の発光を示す既報のチオアミド錯体と同様にブロードしていた。また, ストークスシフトも同様に約 150-200 nm であった。したがって, 両錯体とも白金からチオアミド配位子への MLCT 遷移が発光に関与していると考えられる^{1,3)}。室温下, 錯体 **III-2-Cl** の chloroform 溶液中での発光寿命を測定したところ, 3.1 μs であった。よって, 錯体 **III-2-Cl** は, **III-1**(1.4 μs , 2-MeTHF 溶液中)^{1c)}と同様にりん光発光を示すことがわかった。

Table 3-3-1. Photophysical properties of **III-2-Cl** and **III-3-Cl** in chloroform at r.t.

complex	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon \times 10^3 / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Φ_{em}
III-2-Cl	390 (7.51), 438 ^a (5.15)	590	0.04
III-3-Cl	404 (6.71), 457 ^a (5.41)	663	>0.01

^a Shoulder peak.

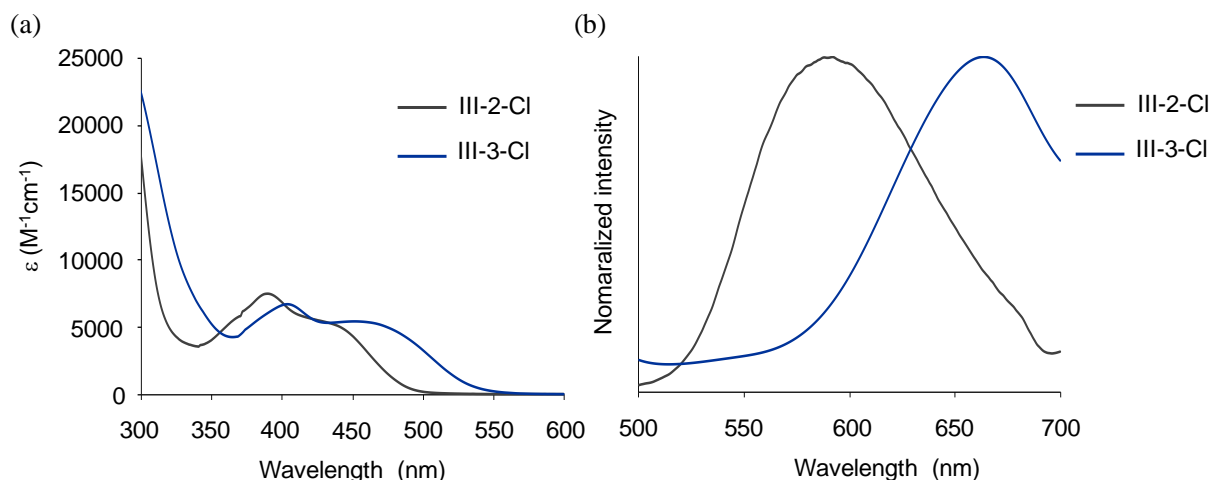


Figure 3-3-1. Absorption (a) and emission (b) spectra of **III-2-Cl** ($\lambda_{\text{ex}} = 384$ nm) and **III-3-Cl** ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ nm) in chloroform (5×10^{-5} M, r.t.).

続いて錯体 **III-2-Cl** の発光起源を検証するために、TD-DFT 計算も行った。TD-DFT 計算は、chloroform 溶液から得られた単結晶の X 線構造解析により作成した Cif ファイルを基に構造最適化を行った後に、基底関数に B3LYP/LANL2DZ を用いて行った。Figure 3-3-2 に実測値および計算値から求めた吸収スペクトルを示した。実測値と計算値は概ね良い一致を示しており、計算結果は妥当であると言える。長波長側の遷移およびそれぞれの遷移にかかわる軌道を Figure 3-3-3 に示した。426 および 383 nm にそれぞれ HOMO から LUMO, HOMO-4 から LUMO への遷移の計算結果が得られた。HOMO および HOMO-4 は中心金属の d 軌道と、主に第二級チオアミド配位子の π 軌道が混成した軌道であり、LUMO は第二級チオアミド配位子の π^* を中心とした軌道である。すなわち、426 および 383 nm の遷移は、白金から第二級チオアミド配位子への MLCT 遷移と第二級チオアミド配位子の π - π^* 遷移が混成した遷移に帰属できる。したがって、TD-DFT 計算からも MLCT 由来の吸収が確認できたため、発光にも MLCT 遷移が関与していると考えられる。

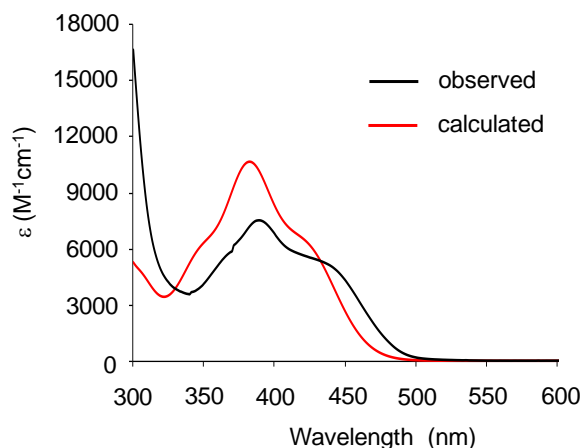


Figure 3-3-2. Observed (5×10^{-5} M, chloroform solution) and calculated UV-vis absorption spectra of **III-2-Cl**.

calcd transition /nm	composition ^a	<i>f</i> ^b	assignment
426	H→L (0.68)	0.0564	MLCT / $\pi\pi^*$
383	H-4→L (0.63)	0.1110	MLCT / $\pi\pi^*$

^aH denotes HOMO and L denotes LUMO. ^bOscillator strengths.

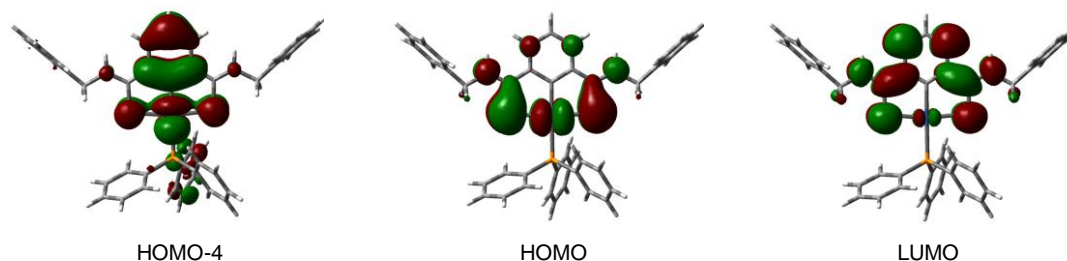


Figure 3-3-3. TD-DFT excitation calculation and molecular orbitals for **III-2-Cl** in gas state.

3-4. 白金錯体の凝集状態での発光挙動

前節では合成した白金錯体の溶液状態での発光特性について述べた。本節では、各錯体の AIE 発現を検証するために、溶液と凝集状態での発光挙動を比較した。凝集状態での発光挙動を調べるにあたり、各錯体の凝集体を調製した。凝集体の調製は、Tang らの方法⁵⁾と同様に、錯体の溶液に貧溶媒を加えた後に、良く振り混ぜて調製した。

3-4-1. Chloroform/hexane 系での AIE 発現の評価

錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** の chloroform 溶液に、貧溶媒である hexane を加え、各錯体の凝集体を調製した。凝集体の確認は動的光散乱法(dynamic light scattering, DLS)を用いて行った。Figure 3-4-1 に、chloroform/hexane 90 vol%のときの各錯体の粒径分布図を示す。平均粒径は、錯体 **III-2-Cl** では 518 nm、錯体 **III-3-Cl** は 573 nm であり、各錯体の凝集体の形成を確認した。

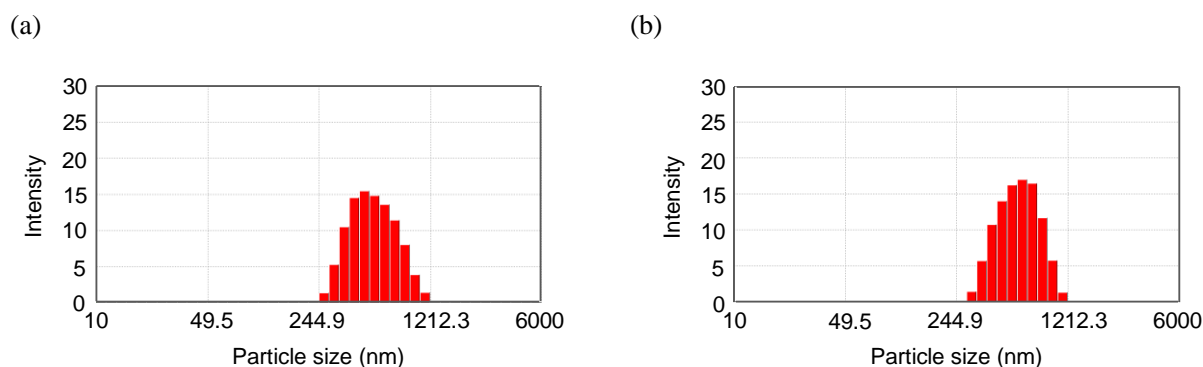


Figure 3-4-1. Size distributions of particles of **III-2-Cl** (a) and **III-3-Cl** (b) in chloroform/hexane 90 vol% (5×10^{-5} M).

錯体 **III-2-Cl** の chloroform 溶液状態と chloroform/hexane 凝集状態での吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定を行った(Figure 3-4-2)。錯体 **III-2-Cl** では hexane の割合が 80 vol%以降, 385-750 nm にかけての吸光度が急激に増大した。これは, 錯体分子により形成された凝集体の存在により, サンプルへの入射光が散乱したためである⁹⁾。次に, chloroform 溶液状態と chloroform/hexane 凝集状態での発光スペクトル測定を行った。錯体 **III-2-Cl** の chloroform 溶液状態(hexane 0 vol%)での発光は弱かった。一方で, 多量の hexane (80 vol%以上)を加えると発光強度の増大が観測された。溶液状態の発光強度を 1 とすると, 凝集状態での発光強度は 46 倍増大した。したがって, 錯体 **III-2-Cl** は凝集状態になると発光強度が増大することから, AIE を発現したと言える。

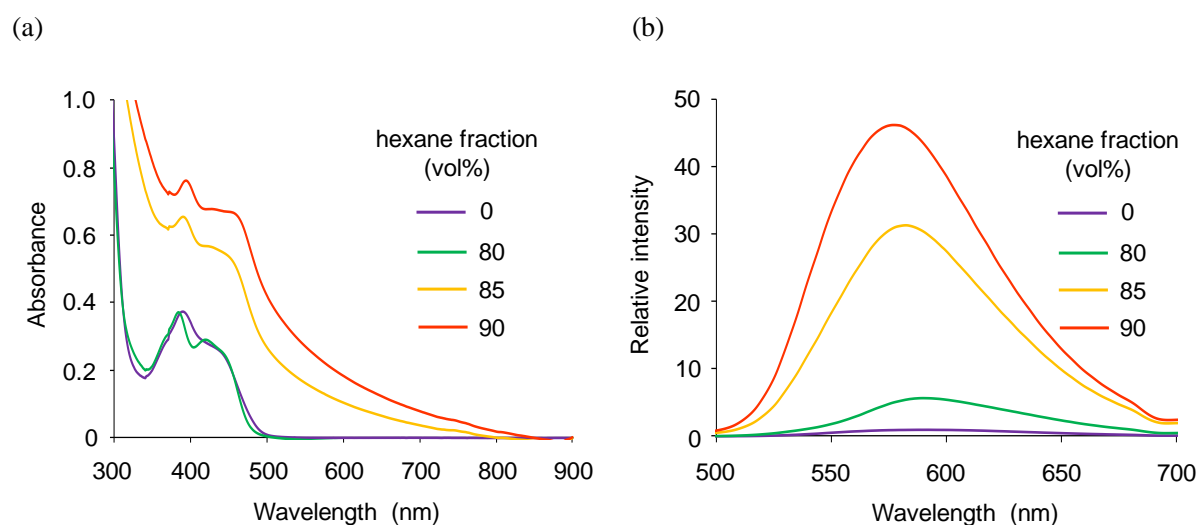


Figure 3-4-2. Absorption (a) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 384 \text{ nm}$) (b) of **III-2-Cl** in chloroform/hexane mixtures ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

錯体 **III-3-Cl** も chloroform 溶液状態(hexane 0 vol%)での発光は弱かったが, hexane 85 vol%以上では発光強度は増大した(Figure 3-4-3)。溶液状態の発光強度を 1 とすると, 凝集状態での発光強度は 9 倍増大した。このことから, 錯体 **III-2-Cl** よりも発光強度の増大は弱い, 錯体 **III-3-Cl** も AIE を発現することがわかった。

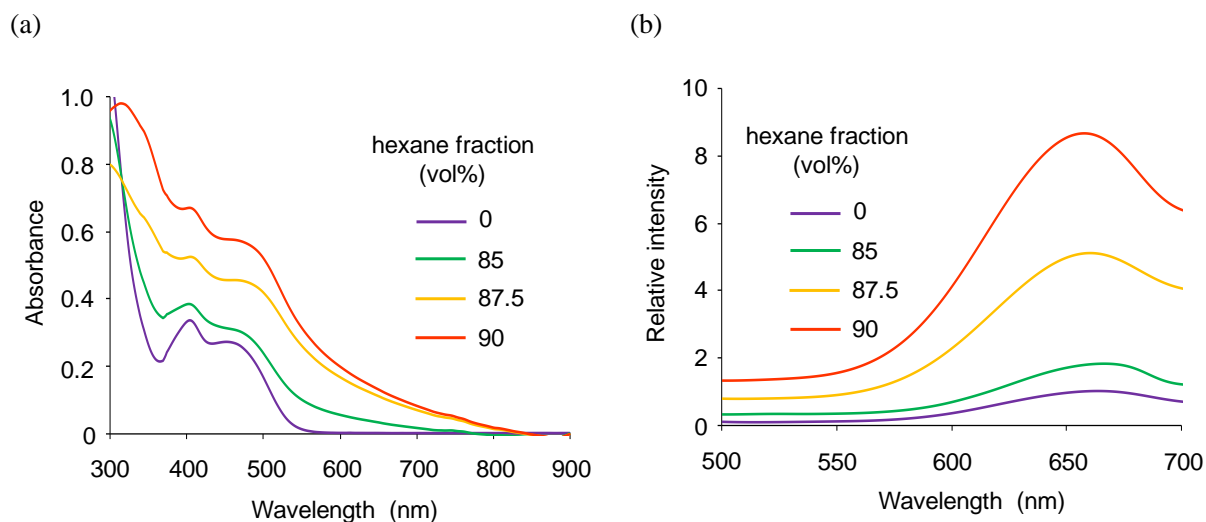


Figure 3-4-3. Absorption (a) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 404 \text{ nm}$) (b) of **III-3-Cl** in chloroform/hexane mixtures ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

3-4-2. Chloroform/hexane 系での AIE 発現要因の考察

続いて、錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** が chloroform/hexane 系で AIE を発現した要因について考察した。従来の白金錯体の AIE 発現要因は、主に金属間相互作用(MMLCT 発光)を活用したものである⁷⁾。そこでまず、chloroform/hexane 系(Figures 3-4-2 and 3-4-3)での AIE 発現は金属間相互作用(MMLCT 発光)に由来するものかを調べた。凝集状態での金属間相互作用(MMLCT)に由来する発光は、溶液状態での MLCT 由来の発光よりもレッドシフトする。すなわち、溶液と凝集状態の発光波長のシフト変化から金属間相互作用(MMLCT)に由来する発光かどうかを判断することができる。3-3 で述べたように、錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** の溶液状態での発光は MLCT 由来である。この溶液状態の発光波長に対して、凝集状態では 3-13 nm ブルーシフトしていた(Figures 3-4-2 and 3-4-3)。このことから、両錯体とも凝集状態において MMLCT 由来の発光は起きていないことがわかった。また、chloroform 溶液から得られた単結晶 **III-2-Cl** のパッキングを調べた (chloroform はディスオーダーしている)。ベンジル基とトリフェニルホスフィンの立体障害により隣接する錯体分子の白金間距離は離れており (9.66 Å), 固体状態において金属間相互作用はないことがわかった(Figure 3-4-4)。以上の結果から、錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** の AIE 発現に金属間相互作用(MMLCT 発光)は関与していないと考えられる。

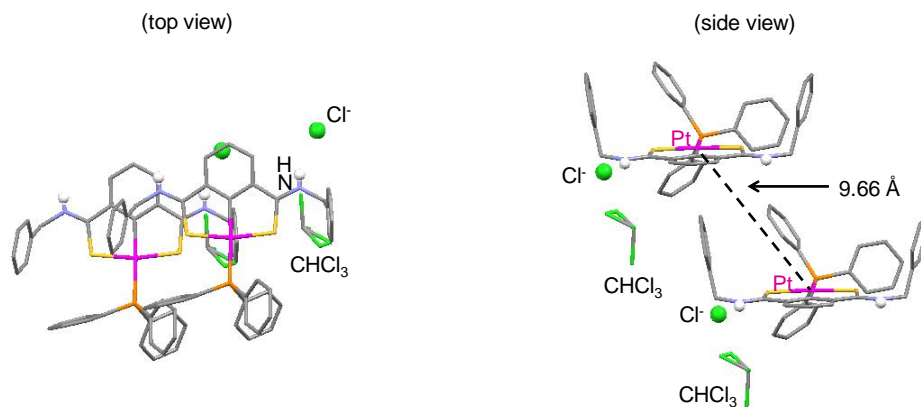


Figure 3-4-4. Packing diagram of **III-2-Cl**. Hydrogen atoms except for N-H are omitted for clarity.

次に, chloroform 溶液から得られた単結晶 **III-2-Cl** の第二級チオアミド基での水素結合を調べた。Figure 3-4-5 に示すように, 第二級チオアミド基とカウンターアニオンの Cl^- 分子は水素結合 ($\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$, 2.45 Å) を形成していることがわかった。このことから, 既報の第二級チオアミド錯体と同様に, 水素結合が発光強度の増大に関与していると考えられる^{1a-d)}。以上の結果, 錯体 **III-2-Cl** の AIE 発現要因は, チオアミド基とカウンターアニオンとの水素結合と, 凝集体形成によるベンジル基およびトリフェニルホスフィン配位子の回転運動の抑制によるものだと考えられる (Figure 3-1-3)^{1a-d,5,6)}。Chloroform/hexane 系では, 水素結合を形成できない錯体 **III-3-Cl** も AIE を発現した。この錯体 **III-3-Cl** の AIE 発現は, 凝集体形成によるピペリジル基の分子振動の抑制とトリフェニルホスフィン配位子の回転運動の抑制によるものだと考えられる^{5,6)}。したがって, Figure 3-4-2 と 3-4-3 の実験結果だけで考察すると, 凝集状態における第二級チオアミド基の水素結合による錯体 **III-2-Cl** の発光増強の効果は明確ではない。

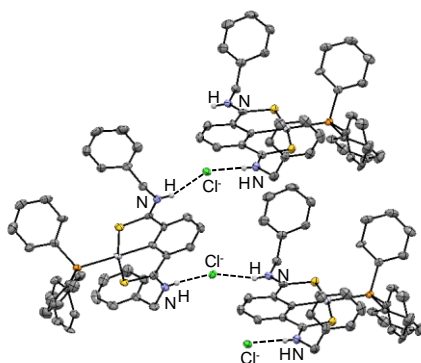


Figure 3-4-5. Hydrogen-bonding networks of **III-2-Cl**. Solvent molecules and hydrogen atoms except for N-H are omitted for clarity.

3-4-3. イオン間相互作用を阻害する水中での AIE 発現の評価

3-4-1 と 3-4-2 の chloroform/hexane 系での結果を踏まえて、凝集状態での第二級チオアミド基の水素結合による発光増強の効果を検証した。検証方法として、錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** のイオン間相互作用を阻害する系で、各錯体が AIE を発現するかどうかを調べた。イオン間相互作用を阻害することで、錯体分子の凝集密度が低くなり、凝集体形成による物理的な分子振動の抑制を妨げることができる。すなわち、錯体 **III-3-Cl** は AIE を発現せずに、**III-2-Cl** だけが AIE を発現すれば、第二級チオアミド基の水素結合により発光が増強したと考えることができる。なお、カチオン錯体 **III-2-Cl** との比較のためにイオン間相互作用が全くない錯体 **III-1** も用いた。錯体への溶解性を考慮して錯体 **III-1** は dimethylformamide (DMF)、錯体 **III-2-Cl** と **III-3-Cl** は methanol を良溶媒にして、貧溶媒は water とした。水はカウンターアニオンとの水素結合により、アニオンとカチオン錯体間のイオン間相互作用を阻害させるために用いた。

各錯体の凝集体を調製し、凝集体の確認を DLS を用いて行った。Figure 3-4-6 に、water 90 vol% のときの各錯体の粒径分布図を示す。平均粒径は、錯体 **III-1** は 91 nm、錯体 **III-2-Cl** では 63 nm、錯体 **III-3-Cl** は 73 nm であり、各錯体の凝集体の形成が確認できた。

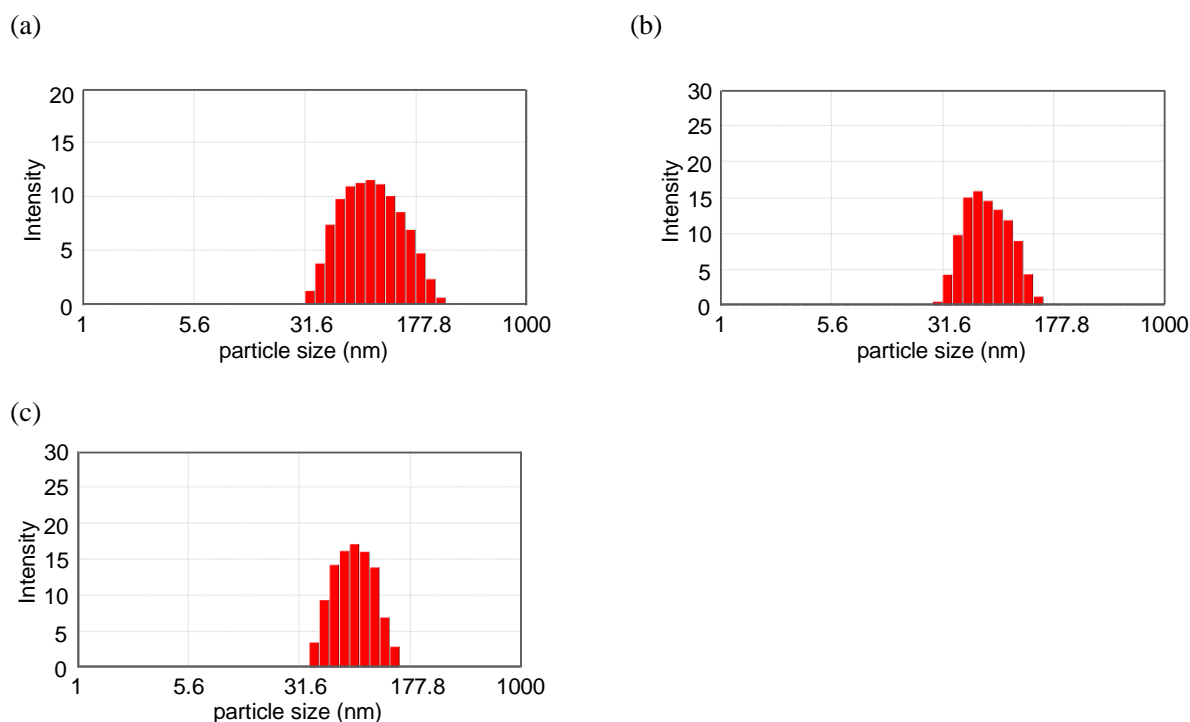


Figure 3-4-6. Size distributions of particles of **III-1** (a) in DMF/water 90 vol%, **III-2-Cl** (b) and **III-3-Cl** (c) in methanol/water 90 vol% (5×10^{-5} M).

溶液と凝集状態での発光挙動を調べたところ、錯体 **III-1** と **III-3-Cl** の発光強度の増大はほとんど観測されず、AIE は発現しなかった (Figures 3-4-7 and 3-4-8)。錯体 **III-3-Cl** は AIE を発現しなかったことから、water や methanol 分子によりイオン間相互作用が阻害され、凝集状態においてピペリジル基とトリフェニルホスフィンの分子振動を抑制できなかったと考えられる。対照的に、Figure 3-4-9 に示すように、錯体 **III-2-Cl** は water の割合の増加とともに発光強度は増大し (11 倍)、AIE を発現した。したがって、Figure 3-4-8 と 3-4-9 の結果から、第二級チオアミド基の存在により、錯体 **III-2-Cl** は AIE を発現したと考えられる^{1a-d}。

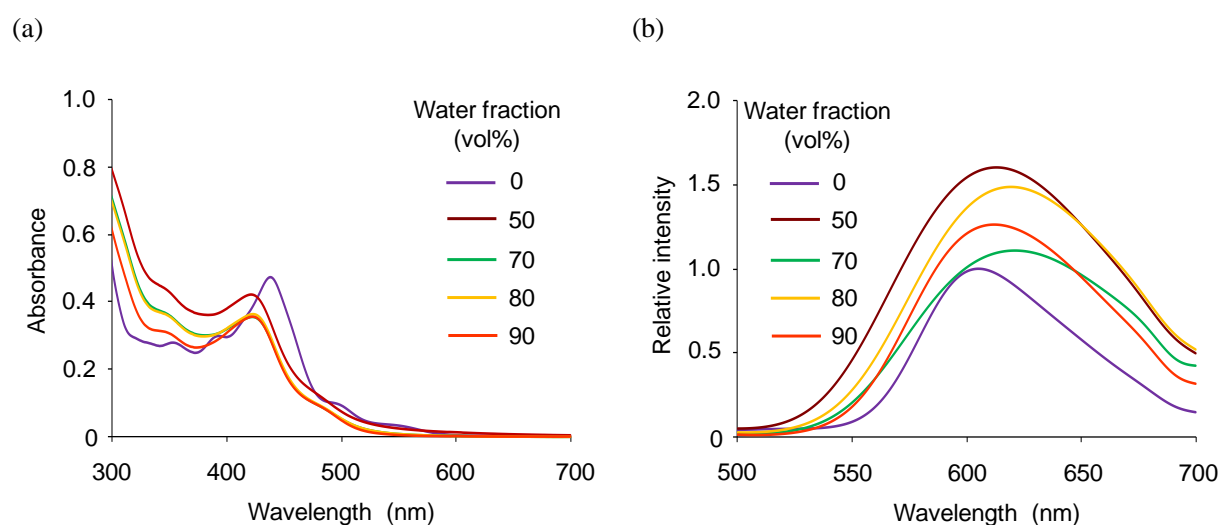


Figure 3-4-7. Absorption (a) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 422$ nm) (b) of **III-1** in DMF/water mixtures (5×10^{-5} M).

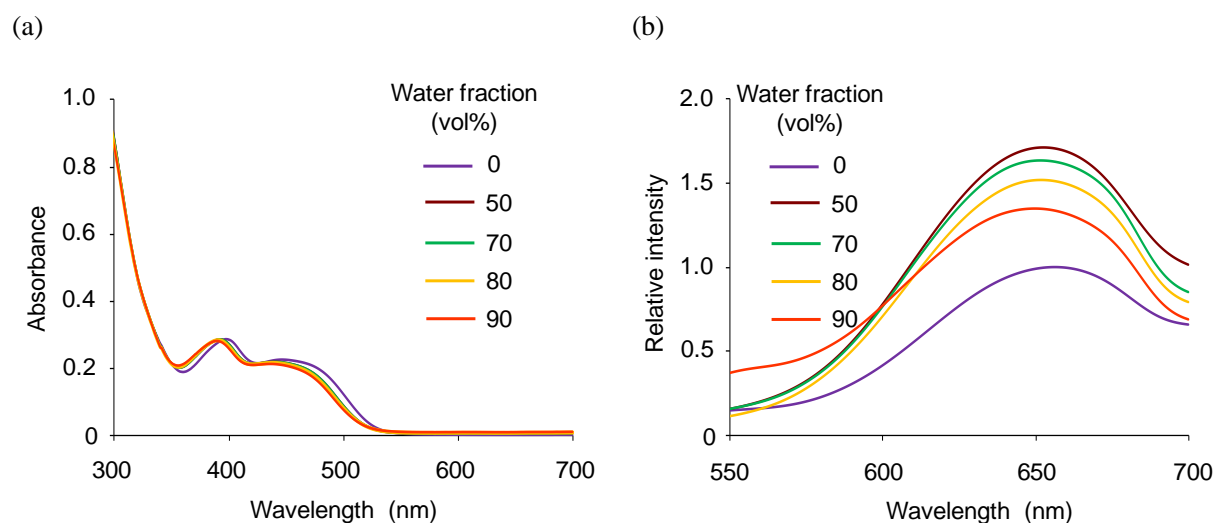


Figure 3-4-8. Absorption (a) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 392$ nm) (b) of **III-3-Cl** in methanol/water mixtures (5×10^{-5} M).

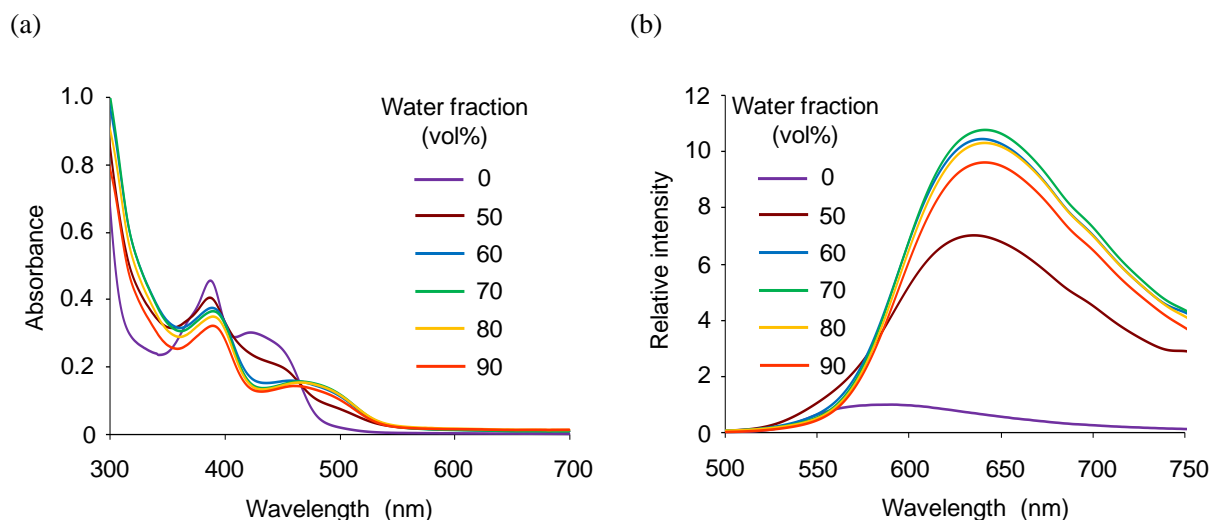


Figure 3-4-9. Absorption (a) and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) (b) of **III-2-Cl** in methanol/water mixtures ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

3-4-4. イオン間相互作用を阻害する水中での AIE 発現の考察

錯体 **III-2-Cl** の methanol/water 系での AIE 発現を考察するにあたり、第二級チオアミド基での水素結合の形成を確認するために X 線構造解析を行った。Methanol/water から錯体 **III-2-Cl** の単結晶の作成を試みたが、良質な単結晶が得られなかった。そこで錯体 **III-2-Cl** の代わりとして、カウンターアニオンが BF_4^- である **III-2-BF₄** を用いて X 線構造解析を行った。Figure 3-4-10 に示すように、第二級チオアミド基はカウンターアニオン ($\text{N-H} \cdots \text{F}$, 1.95 Å) および水分子 ($\text{N-H} \cdots \text{O}$, 2.06 Å) と水素結合を形成していることが確認できた。また、錯体 **III-2-BF₄** も methanol/water 系において AIE を発現することを確認した (Figure 3-4-11)。第 1 章の 1-4 で述べたように、錯体 **III-2-Cl** と同じ第二級チオアミド配位子を持つ錯体は、ベンジル基の回転運動が抑制されているポリマーマトリックス中でも用いたポリマーによって異なる発光強度を示した。ポリマーが polystyrene のときと比べて、水素結合アクセプター部位を持つ poly(vinylpyrrolidone) (PVP) を用いた方が第二級チオアミド錯体は強い発光を示した。対照的に錯体 **III-3-Cl** と同じ第三級チオアミド配位子を持つ錯体は、PVP マトリックス中においても発光強度の増大は見られなかった。これらの結果から、ポリマーマトリックス中での錯体の発光強度の増大は、第二級チオアミド基とポリマーとの水素結合によるものだと考えられている^{1a,b)}。したがって、この知見と同様に、凝集状態での回転運動の抑制だけでなくチオアミド基での水素結合により、錯体 **III-2-Cl** は methanol/water 系で AIE を発現したと考えられる。以上の結果から、錯体 **III-2-Cl** は **III-3-Cl** と異なり、第二級チオアミド基での水素結合により AIE を発現したことがわかった^{1a-d)}。対照的に、電荷が中性であり、イオン間相互作用

用が全くない錯体 **III-1** は AIE を発現しなかった。イオン間相互作用がないため錯体 **III-2-Cl** よりも凝集密度が低くなり、錯体 **III-1** のベンジル基の分子振動はより活発に起こりやすくなる。その結果、錯体 **III-1** は AIE を発現しなかったと考えられる。すなわち、チオアミド基での水素結合だけでなく、分子の凝集（物理的なベンジル基の分子振動の抑制）を促進するイオン間相互作用も AIE の発現に寄与していることがわかった。実際に、カチオン錯体の溶液に高分子電解質を添加するとイオン間相互作用により凝集し、AIE を発現するものが報告されている^{7b)}。

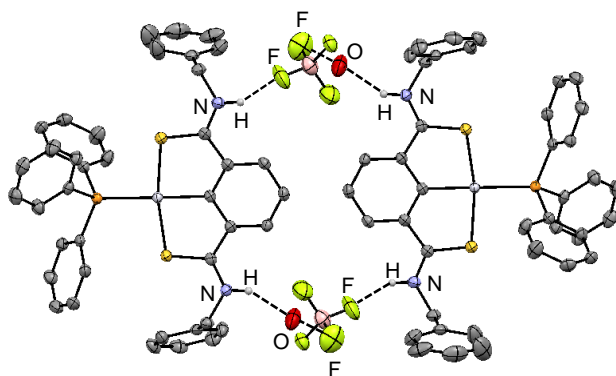


Figure 3-4-10. Hydrogen-bonding networks of **III-2-BF₄**. Methanol molecules and hydrogen atoms except for N-H are omitted for clarity.

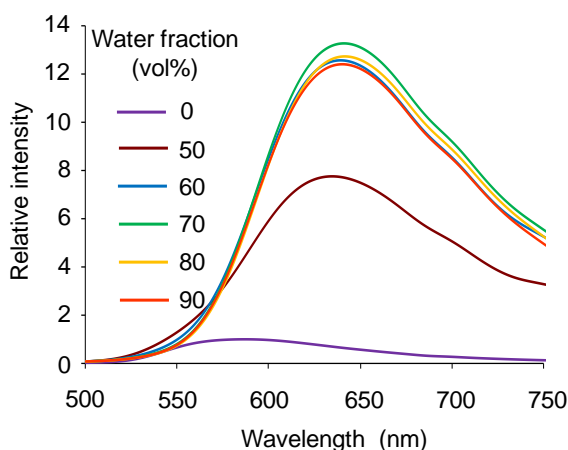


Figure 3-4-11. Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) of **III-2-BF₄** in methanol/water mixtures ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

上述したように、錯体 **III-2-Cl** は chloroform/hexane および methanol/water の二つの系で AIE を発現することがわかった。しかし、methanol/water 系の凝集状態では溶液状態よりも発光波長がレッドシフトした(Figure 3-4-9)。このレッドシフトには金属間相互作用による MMLCT 由来の発光が関与している可能性もある。そこで、凝集状態では MMLCT 由来の発光によりレッドシフトし

たのかを検証するために、錯体 **III-2-Cl** の凝集状態での発光寿命および発光波長の溶媒依存性を調査した。

3-4-5. 凝集状態での錯体 **III-2-Cl** の発光寿命

錯体 **III-2-Cl** の溶液状態と凝集状態での発光寿命測定を行った(Figure 3-4-12)。Chloroform 溶液中での発光寿命は 3.1 μs で、chloroform/hexane 90 vol%の凝集状態では 6.3 μs であることがわかった。また、methanol 溶液中では 3.1 μs で、methanol/water 90 vol%の凝集状態では 3.3 μs であった。したがって、錯体 **III-2-Cl** は溶液および凝集状態でりん光発光を示すことが明らかとなった。また、chloroform/hexane 系では発光強度が増大(46 倍)すると、発光寿命は長くなった。この結果は、緒言で述べた錯体 **III-1** の THF 溶液中へのクロロアニオン添加による発光強度の増大(Φ_{em} : 0.06 \rightarrow 0.12)および発光寿命の長寿命化(1.4 \rightarrow 2.0 μs)と同様な傾向である¹⁰⁾。一方で、錯体 **III-2-Cl** の methanol/water 系では発光強度の増大(11 倍)に対して、発光寿命の増大はほとんどなかった。詳細はわからないが、他の系とは異なり、水の存在によりチオアミド基とクロロアニオンとの水素結合が阻害されたことが要因ではないかと考えている。白金錯体の発光寿命は MMLCT 発光が関与すると短くなるのに対して、錯体 **III-2-Cl** では methanol 溶液と比較して methanol/water 凝集状態での発光寿命は僅かであるが長くなっていた⁸⁾。したがって、凝集状態において錯体 **III-2-Cl** の発光は MMLCT 由来ではないと考えられる。

3-4-6. 錯体 **III-2-Cl** の発光波長の溶媒依存性

一般的に、MLCT 由来の発光は、溶媒の極性変化に伴い発光波長もシフトする⁹⁾。このとき、極性の増大に伴い長波長シフトすることを positive solvatochromism、極性の増大に伴い短波長シフトすることを negative solvatochromism という。錯体 **III-2-Cl** の発光波長の溶媒依存性を調べ、凝集状態でも MLCT 由来の発光であるかを検討した(Figure 3-4-13)。その結果、短波長側から、chloroform/hexane 90 vol%の凝集状態、chloroform 溶液、DMF 溶液、methanol/water 90 vol%の凝集状態の順であり、溶媒の極性の増大に伴い、発光波長は長波長側にシフトしていた(positive solvatochromism)。したがって、錯体 **III-2-Cl** の発光寿命の結果もあわせると、凝集状態でも発光に MLCT 遷移が関与していると考えられる。

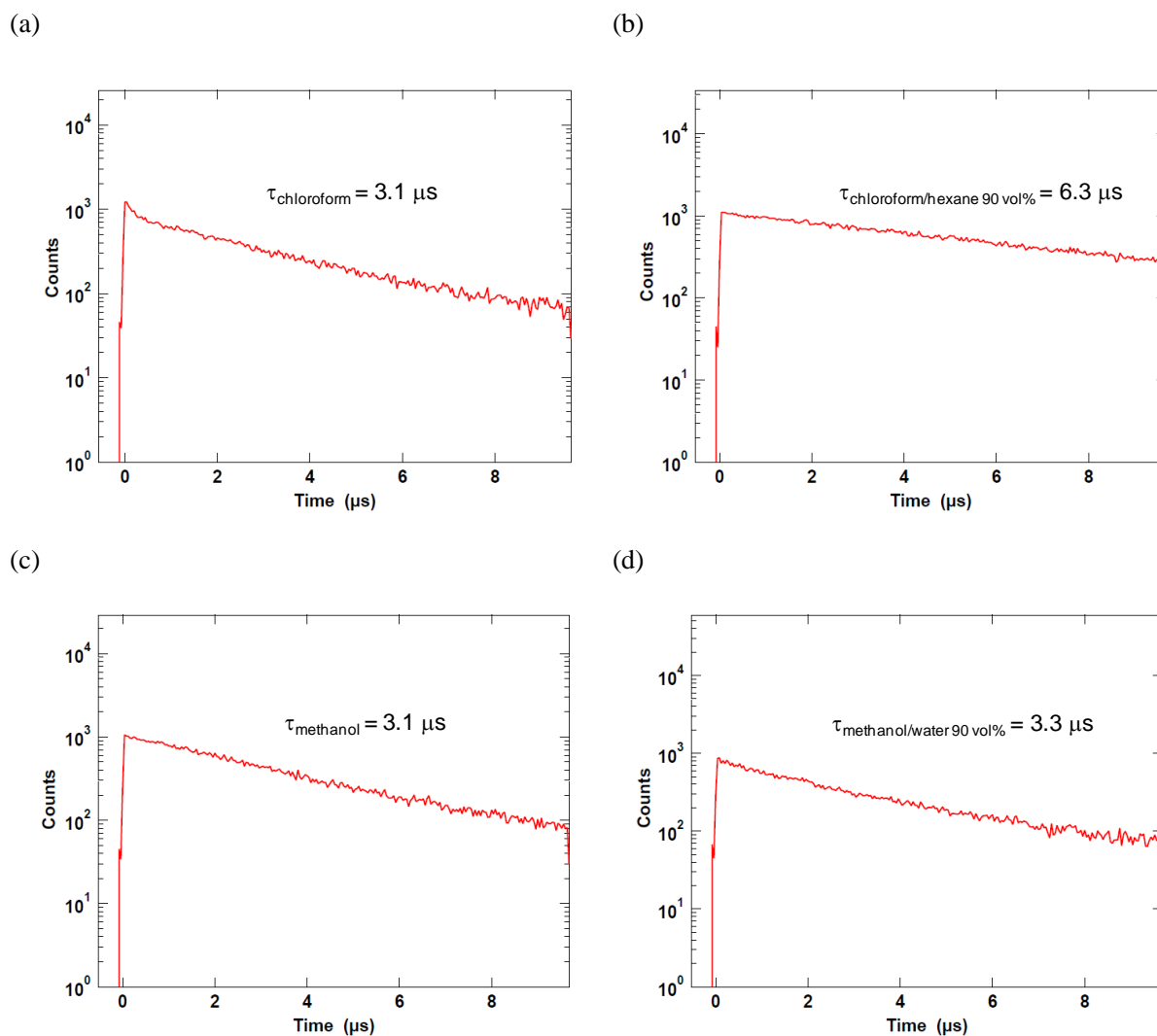


Figure 3-4-12. Decay lifetime curves of **III-2-Cl** (2.5×10^{-5} M) in chloroform (a), chloroform/hexane 90 vol% (b), methanol (c) and methanol/water 90 vol% (d).

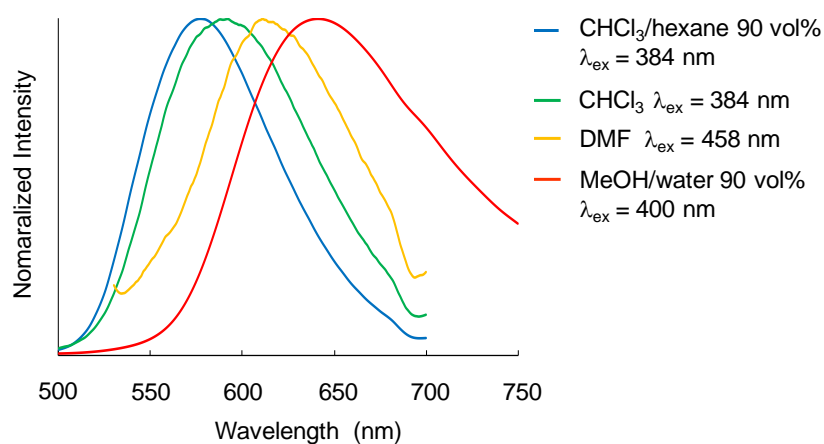


Figure 3-4-13. Emission spectra of **III-2-Cl** in chloroform/hexane 90 vol%, chloroform, DMF, and methanol/water 90 vol% (5×10^{-5} M).

さらに、錯体 **III-2-Cl** の methanol/water 凝集状態でのレッドシフトは、MLCT 発光の positive solvatochromism に由来するものであるかを検証した。検証方法として、chloroform 溶液から得られた結晶 **III-2-Cl** と methanol/water 溶液から得られた結晶 **III-2-BF₄** の発光スペクトルを測定した (Figure 3-4-14)。前述したように、結晶 **III-2-BF₄** にはチオアミド基との水素結合により結晶溶媒として水分子が存在する (Figure 3-4-10)。しかし、methanol/water 凝集状態と比べると結晶状態での水分子の数は明らかに少ない状態である。すなわち、結晶状態の錯体分子周りの極性は低く、発光波長は凝集状態よりも短波長側に観測されると予想される。もし、結晶 **III-2-BF₄** が methanol/water 凝集状態と同様な発光波長を示す場合は、positive solvatochromism 以外の要因で錯体 **III-2-Cl** はレッドシフトしているということになる。Figure 3-4-14 に示すように、結晶 **III-2-BF₄** の発光波長は 588 nm であり、錯体 **III-2-Cl** の methanol/water 凝集状態 (640 nm) よりも短波長側に観測できた。また、結晶 **III-2-BF₄** の発光波長は低極性の chloroform 溶液中の錯体 **III-2-Cl** (589 nm) とほぼ同じであった。したがって、Figure 3-4-13 と 3-4-14 の結果から、錯体 **III-2-Cl** の methanol/water 凝集状態での発光波長のレッドシフトは、錯体分子周りの溶媒の極性変化に起因する MLCT 発光の positive solvatochromism であることが確認できた。以上、methanol/water 系での錯体 **III-2-Cl** の AIE 発現要因は、chloroform/hexane 系と同様に、チオアミド基での水素結合による発光増強と、凝集体形成によるベンジル基およびトリフェニルホスフィン配位子の回転運動の抑制によるものだと考えられる^{1a-d,5,6}。

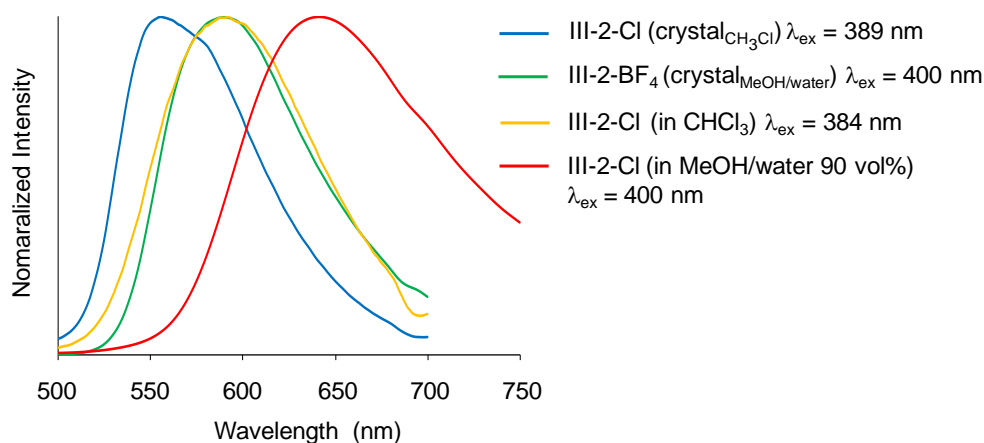


Figure 3-4-14. Emission spectra of **III-2-BF₄** in the crystal state and **III-2-Cl** in the crystal, chloroform solution, and methanol/water aggregate states.

3-5. 結言

本章では「水素結合の活用」による AIE の発現を目指して、白金錯体の配位子設計を行った。その結果、第二級チオアミド配位子を有するカチオン性白金錯体 **III-2-Cl** は AIE を発現することがわかった。一方で、錯体 **III-2-Cl** とは異なり、第三級チオアミド配位子を有するカチオン性白金錯体 **III-3-Cl** は、イオン間相互作用を阻害し錯体分子の凝集を弱めた methanol/water 系においては、AIE を発現しなかった。AIE の発現要因を調べるために X 線構造解析を行ったところ、錯体 **III-2-Cl** の第二級チオアミド基はカウンターアニオンや溶媒分子と水素結合を形成していることがわかった。これらの比較から、チオアミド基の水素結合は凝集状態での発光強度の増大に関与していると考えられる。また、第二級チオアミド基を有するが電荷が中性な錯体 **III-1** と比較することで、イオン間相互作用も AIE の発現に関与していることがわかった。したがって、カチオン錯体とカウンターアニオン間のイオン間相互作用だけでなく、第二級チオアミド配位子は凝集状態での水素結合により発光を増強できるため、AIE 発現に有用な配位子であることが明らかとなった。以上のように、配位子設計指針②「配位子の水素結合を活用した AIE の発現」を確立することができた。

参考文献

1. a) Y. Ogawa, A. Taketoshi, J. Kuwabara, K. Okamoto, T. Fukuda, T. Kanbara, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 385.
b) 小川泰幸, 筑波大学修士論文, **2011**. c) K. Okamoto, T. Yamamoto, M. Akita, A. Wada, T. Kanbara, *Organometallics* **2009**, 28, 3307. d) 岡本健, 東京工業大学博士論文, **2007**. e) K. Okamoto, T. Kanbara, T. Yamamoto, A. Wada, *Organometallics* **2006**, 25, 4026. f) J. Kuwabara, Y. Ogawa, A. Taketoshi, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1289.
2. T. Zhou, F. Li, Y. Fan, W. Song, X. Mu, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 3199.
3. a) M. Akaiwa, T. Kanbara, H. Fukumoto, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4192. b) T. Kanbara, K. Okada, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1860.
4. a) J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8609.
b) S. J. Choi, J. Kuwabara, Y. Nishimura, T. Arai, T. Kanbara, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 65.
5. Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.
6. J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
7. a) V. W.-W. Yam, K. H.-Y. Chan, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4535. b) C. Yu, K. M.-C. Wong, K. H.-Y. Chan, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 791. c) V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong and N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6506. d) W. Lu, Y. Chen, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7621.
8. C. Po, A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12136.
9. C.-C. Ko, J. W.-K. Siu, A. W.-Y. Cheung, S.-M. Yiu, *Organometallics* **2011**, 30, 2701.

第 4 章

水中での自己集合型白金錯体の AIE 挙動

第3章では、第二級チオアミド基を有するカチオン性白金錯体 **III-2-Cl** は、溶液に貧溶媒を加え凝集状態にすると、AIEを発現することを述べた。第4章では、AIE挙動を活用した発光センサーへの応用を念頭に置いて、錯体 **III-2-Cl** の分子骨格を基に配位子設計を行い、水中での錯体分子の自己集合（ミセル形成）によるAIE発現について検討した結果を述べる。

4-1. 緒言

疎水部と親水部から構成されている両親媒性分子は、水中において疎水性相互作用により自己集合し、ミセルを形成できる(Figure 4-1-1)¹⁾。ミセルを形成する濃度を臨界ミセル濃度(critical micelle concentration, CMC)と言う。両親媒性分子の濃度がCMC未満では、分子は水中に分散した状態や疎水部を界面に向けた状態で存在している。一方でCMC以上の濃度では、分子は疎水部を内側に、そして親水部を外側に向けた集合体、すなわちミセルを形成する。

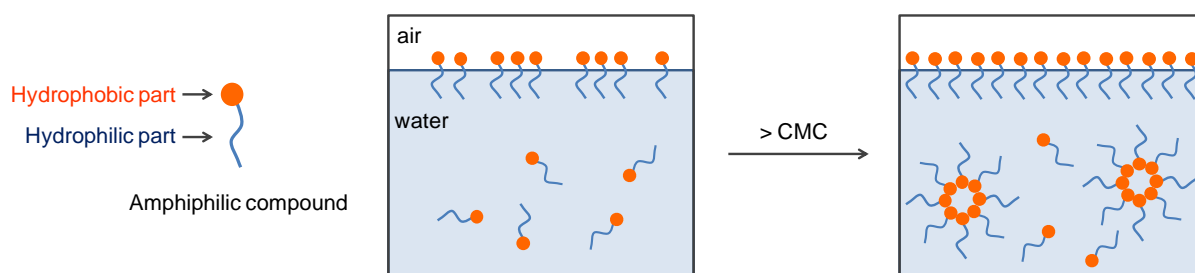


Figure 4-1-1. Micelle formation of amphiphilic molecule.^{1a)}

ミセルの特徴の一つとして、ミセルは難水溶性化合物を取り込む（可溶化）ことができる。難水溶性化合物が取り込まれる位置は大きく次の3種類に分けられる(Figure 4-1-2)²⁾。①ミセルの疎水性中心部分、②ミセルの疎水部から親水部にかけてのパリセード層、③ミセル表面である。なお、難水溶性化合物の親水性が高いほど、取り込まれる位置はミセル表面付近になる割合が高くなる。

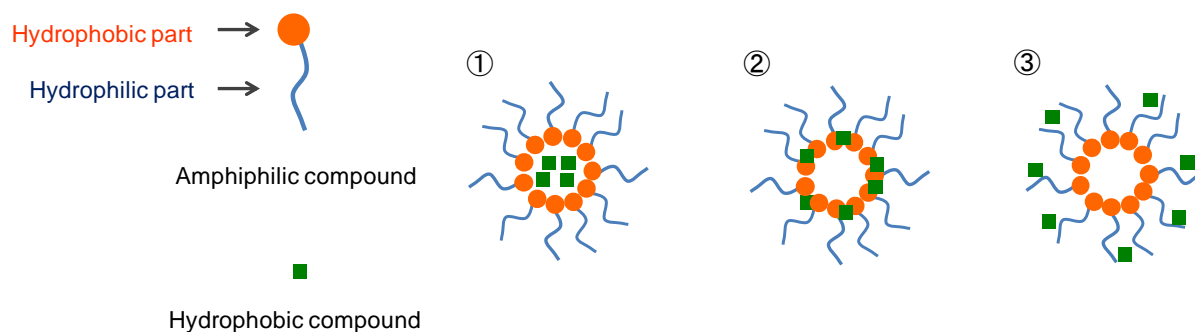


Figure 4-1-2. Incorporation of hydrophobic compound.²⁾

最近では、難水溶性色素をミセルに取り込むことで特異的な発光挙動を示すミセルが開発されている (Figure 4-1-3)³⁾。発光性の難水溶性色素である 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (色素 **4**) は 370 nm の励起波長を当てても発光しない。しかし、アントラセン骨格を有するミセル **2a** (ホスト) に色素 **4** (ゲスト) が取り込まれると (**2a** ⊃ **4**)、色素 **4** 由来の赤色の発光を示すようになる。これは、アントラセンが 370 nm の光を吸収した後、そのエネルギーを取り込んだ色素 **4** に高い効率で転移することができるためである。このように、ミセルはホスト-ゲスト化学を用いた新しい発光材料としても期待されている³⁾。

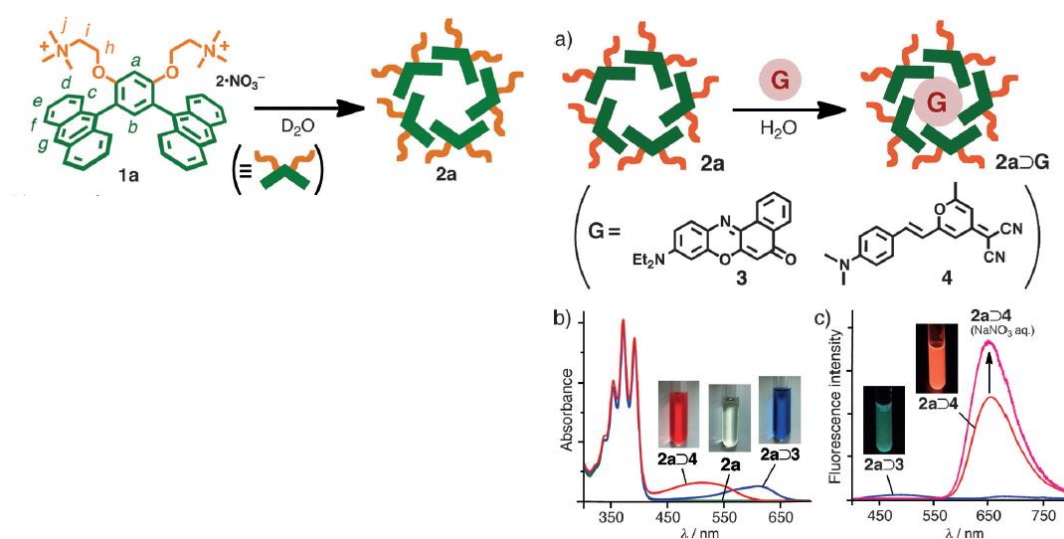


Figure 4-1-3. Encapsulation of the fluorescent guest **4** by **2a** in an aqueous solution.^{3a)}

しかし、第 1 章で述べたように平面性の高い一般的な発光性化合物の発光効率は、ミセルのような凝集状態では低下する。一方で、疎水部に AIE 活性な分子を用いたミセルは、水中でのミセル形成により AIE を発現することができる^{4,5a)}。また、ミセルの集合形態は、温度、pH や金属イオンなどの外部刺激により変化する^{4,5)}。すなわち、外部刺激に応答する発光性ミセルは発光センサーへの応用が可能である^{4,5a)}。例えば、親水部に poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)、疎水部に AIE 活性な tetraphenylthiophene (TP) を有する両親媒性化合物は、CMC 以上の濃度では水中においてミセルを形成する (Figure 4-1-4)^{4a)}。ミセル状態では、TP の分子運動の抑制により両親媒性化合物は AIE を発現する。この水溶液を PNIPAM の下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) 以上に加熱すると、PNIPAM 部位で脱水和が生じて、ミセルの親水性が低下する。その結果、ミセル同士の凝集が起こり、加熱前より TP の分子運動がさらに抑制されることで両親媒性化合物の AIE 活性が向上する。

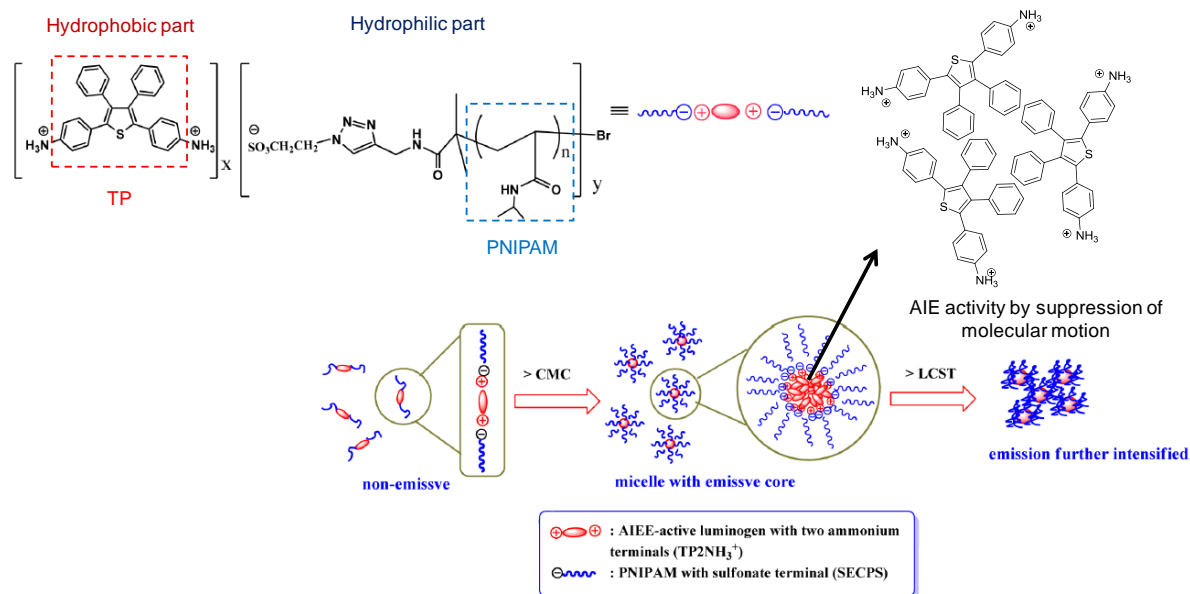


Figure 4-1-4. Schematic illustrations for self-assembled micelles structure of TP-PNIPAMn above critical micelles concentration (CMC) and the subsequent global micelles aggregation at temperatures above LCST.^{4a)}

第3章では、第二級チオアミド配位子を有する錯体 $[\text{Pt}(\text{BnS}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{S})(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ (**III-2-Cl**) ($\text{BnS}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{S} = N,N'$ -dibenzyl-1,3-benzenedicarbothioamide, $\text{PPh}_3 =$ triphenylphosphine)のAIEの発現を報告した⁶⁾。このAIE発現は、貧溶媒による錯体の凝集体形成に伴う分子運動の抑制とチオアミド基での水素結合に由来するものである。以上の背景から、錯体**III-2-Cl**を疎水部とした両親媒性錯体を設計・合成した場合、水中でミセルを形成し、AIEを発現することが期待できる。また、ミセルにすることで外部刺激に応答したAIE挙動も可能となる。そこで本章では、AIE挙動を活用した発光センサーへの応用を念頭に置いて、

- ① 水中でのミセル形成による分子運動抑制に由来したAIEの発現
- ② ゲスト認識部位とした poly(ethylene oxide) (PEO)鎖と添加剤（ゲスト）との水素結合によるミセル形成の促進に由来したAIE活性の向上

を目指して、両親媒性錯体**IV-1-TfO**の分子設計を行った(Figure 4-1-5)。この錯体の分子設計ポイントは次の3点である。

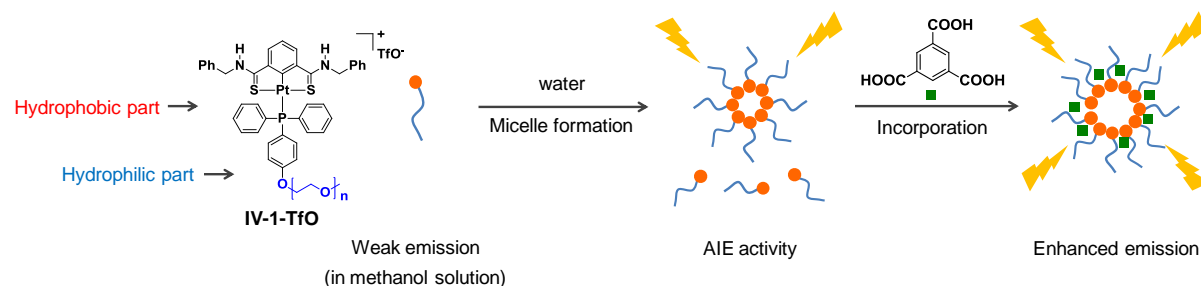
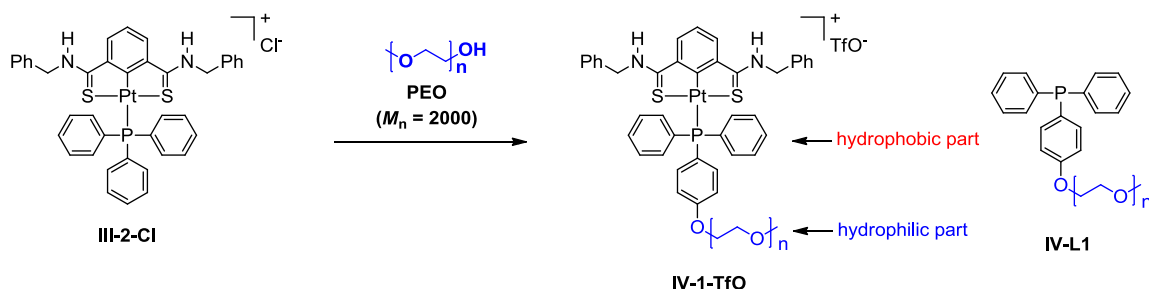


Figure 4-1-5. Schematic representation of self-assembled micelle of complex **IV-1-TfO** in water.

- (1) 錯体 **IV-1-TfO** がミセルを形成するために、錯体 **III-2-Cl** のトリフェニルホスフィンに親水部として poly(ethylene oxide) (PEO) $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($M_n = 2000$) 鎖を導入した(Scheme 4-1-1)。

親水部に PEO 鎖($M_n = 2000$)を有する両親媒性化合物がミセルを形成することが報告されているため、 $M_n = 2000$ の PEO 鎖を用いることにした⁷⁾。錯体 **IV-1-TfO** に PEO 鎖を導入するにあたり、PEO 鎖を持つトリフェニルホスフィン配位子 **IV-L1**⁸⁾を合成する必要がある。配位子 **IV-L1** は既知化合物であり、水溶性があることがわかっている。したがって、この親水性ホスフィン配位子 **IV-L1** を用いることにより錯体 **IV-1-TfO** は両親媒性分子となり、水中でのミセル形成が可能となる。



Scheme 4-1-1

- (2) 水中でのミセル形成による AIE を発現させるために、両親媒性錯体 **IV-1-TfO** の疎水部に AIE 活性な錯体 **III-2-Cl** の骨格を用いた(Figure 4-1-6)。

第 3 章の錯体 **III-2-Cl** の AIE 発現の知見から、錯体 **IV-1-TfO** はミセル形成により、ベンジル基とトリフェニルホスフィン配位子の回転運動の抑制による AIE の発現が可能となる⁶⁾。また、第 3 章では、DFT 計算などにより錯体 **III-2-Cl** の発光は MLCT 由来であり、溶媒の極性変化に対して発光波長が変化することを明らかにしている。そのため、MLCT 由来の発光を示す錯体 **III-2-Cl** の骨格を用いることで、溶媒や添加剤による発光波長の変化から錯体 **IV-1-TfO** のクロモフォア周辺の極性変化を間接的に知ることができる。

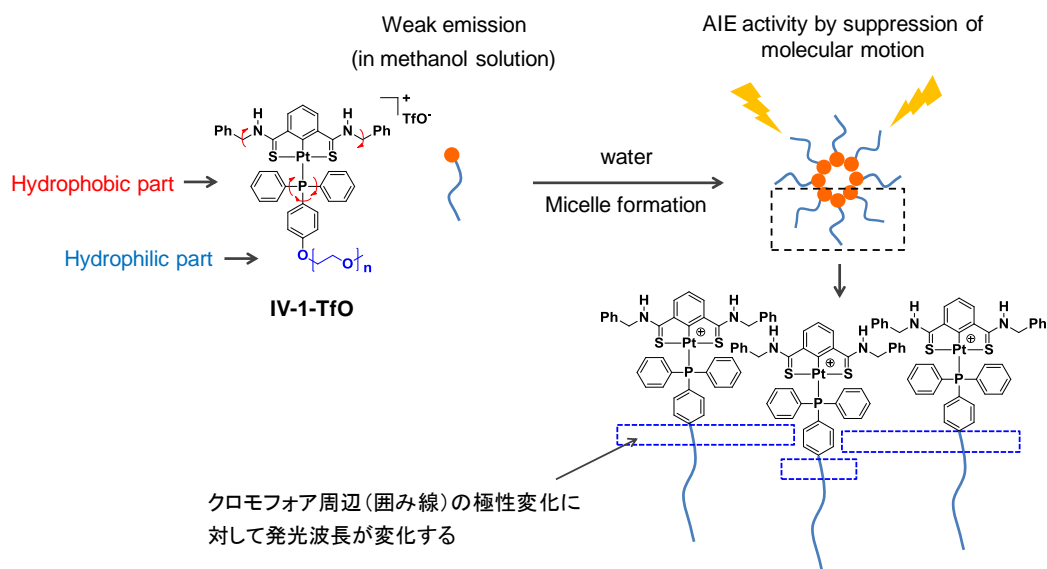


Figure 4-1-6.

- (3) 添加剤と PEO 鎖との水素結合によるミセル形成促進に由来した白金錯体の AIE 活性の向上を目指して、ゲスト認識部位として PEO ($M_n = 2000$)鎖を導入した(Scheme 4-1-1 and Figure 4-1-7)。

PEO 鎖は錯体に親水性をもたらすだけでなく、ミセル状態では、水溶性が低く、なおかつ水素結合ドナー部位を持つ添加剤（ゲスト）を取り込む際のゲスト認識部位として作用することが報告されている^{9,10)}。このとき、PEO 鎖と添加剤との水素結合により PEO 鎖での脱水和が生じて、ミセル形成が促進（ミセル 1 個を構成する分子数が増大）する⁹⁾。この特徴を活用すると、1,3,5-benzenetricarboxylic acid (trimesic acid)の添加により、ミセルを形成せずに分散していた錯体 **IV-1-TfO** 分子もミセルとなり、系全体の分子運動はさらに抑制される。すなわち、添加剤と PEO 鎖との水素結合は錯体 **IV-1-TfO** の AIE 活性を向上させることができる。

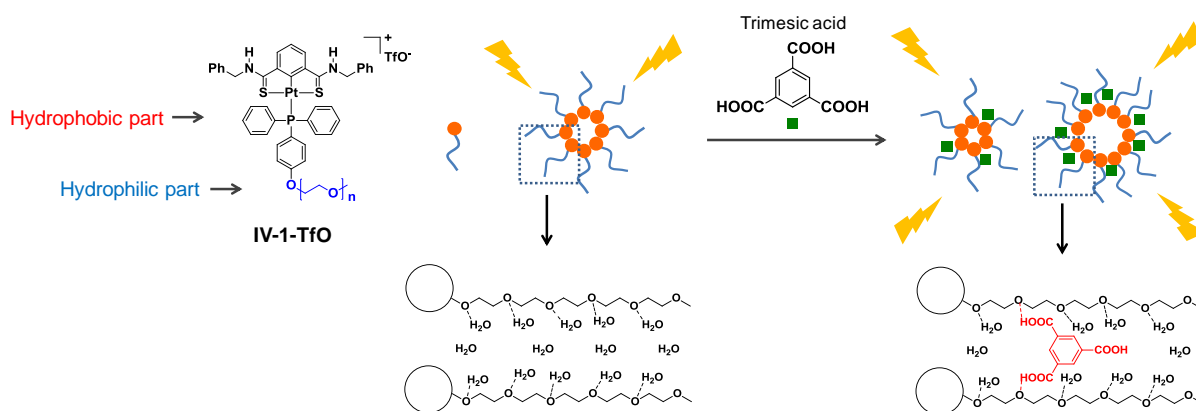


Figure 4-1-7.

以上の3点の分子設計ポイントを検証して、ミセル形成による AIE の発現と添加剤との水素結合により AIE 活性が向上する白金錯体の配位子設計指針の基礎的な知見を得ることを目的とした。

4-2 節では、第二級チオアミド基および PEO 鎖を配位子に有する両親媒性白金錯体の合成について述べる。

4-3 節では、両親媒性白金錯体の溶液状態での光学特性について述べる。

4-4 節では、両親媒性白金錯体のミセル評価について述べる。

4-5 節では、設計ポイント(1)と(2)を検討するために、両親媒性白金錯体のミセル形成による AIE 発現について調べた。

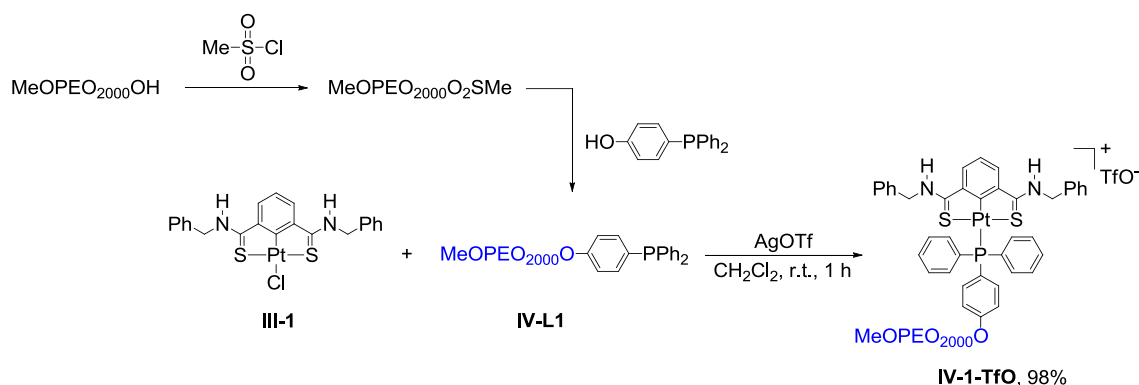
4-6 節では、設計ポイント(2)と(3)を検討するために、添加剤による両親媒性白金錯体の AIE 活性向上について調べた。

4-7 節では、本章の結言を述べる。

4-2. 第二級チオアミド配位子を有する両親媒性白金錯体の合成

錯体 **III-1**¹¹⁾ と monomethyl polyethylene glycol (MeOPEO₂₀₀₀OH): CH₃(OCH₂CH₂)_nOH (*M_n* = 2000) を導入したトリフェニルホスフィン配位子 **IV-L1**⁸⁾ との反応を行い、第二級チオアミド配位子を有する両親媒性の白金錯体 **IV-1-TfO** を合成した (収率 98%) (Scheme 4-2-1)。合成した錯体 **IV-1-TfO** は ¹H, ³¹P{¹H}, ¹⁹F{¹H} NMR で同定した (Figures 4-2-1 and 4-2-2)。Figure 4-2-1 に錯体 **IV-1-TfO** と PEO 鎖がない錯体 **III-2-Cl** の ¹H NMR スペクトルを示した。錯体 **III-2-Cl** の acetone に対する溶解性の低さと配位子 **IV-L1** の配位力の低さを考慮して、錯体 **III-2-Cl** は DMSO-*d*₆, **IV-1-TfO** は acetone-*d*₆ で測定した。錯体 **IV-1-TfO** では、3–4.5 ppm に PEO 鎖に由来するシグナルが新たに観測された。また、錯体 **III-2-Cl** と同様に、最も低磁場側に第二級チオアミド基の N-H シグナルが 2 プロトン分の積分値で観測され、チオアミド基は脱プロトン化せずにアミノチオン型で配位していることが確認できた。なお、ケミカルシフトが異なるのは測定溶媒が異なるためである。³¹P{¹H} NMR では 20 ppm 付近に白金とホスフィンとのカップリング (*J* = 1114.2 Hz) によるシグナルが観測され、配位子 **IV-L1** が白金に配位していることが確認できた (Figure 4-2-2)。¹⁹F{¹H} NMR ではカウンターアニオンの TfO⁻ に由来するシグナルも観測できた (Figure 4-2-2)。以上の NMR スペクトルの結果から、目的錯体 **IV-1-TfO** が合成できたことを確認した。錯体 **IV-1-TfO** の溶解性を **III-2-Cl** と比較すると、PEO 鎖を導入したことにより一般的な有機溶媒 tetrahydrofuran (THF), acetone, methanol に対する溶解性が全体的に向上した (Table 4-2-1)。また、錯体 **IV-1-TfO** は水にも溶解することが確認できた。

MeOPEO₂₀₀₀OH = CH₃(OCH₂CH₂)_nOH, *M_n* = 2000



Scheme 4-2-1

Table 4-2-1. Solubility of **III-2-Cl** and **IV-1-TfO**

	chloroform	tetrahydrofuran	acetone	methanol	water
III-2-Cl	○	△	×	△	×
IV-1-TfO	○	○	○	○	○

○ : 易溶, △ : 微溶, × : 不溶

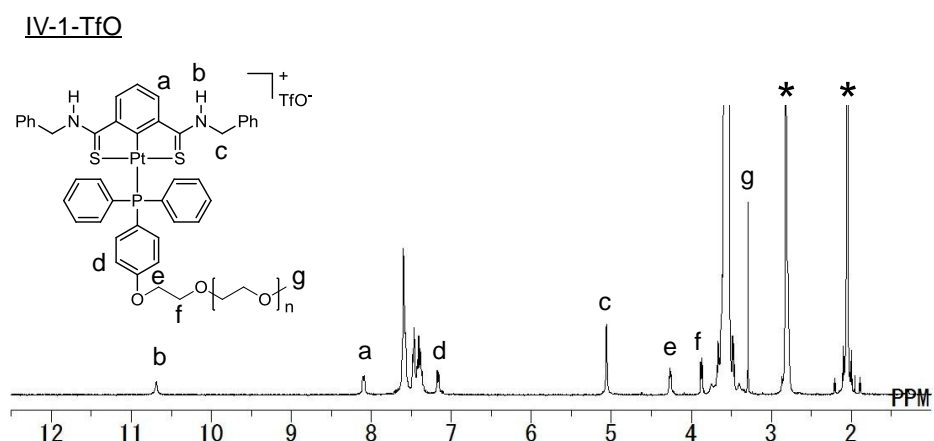
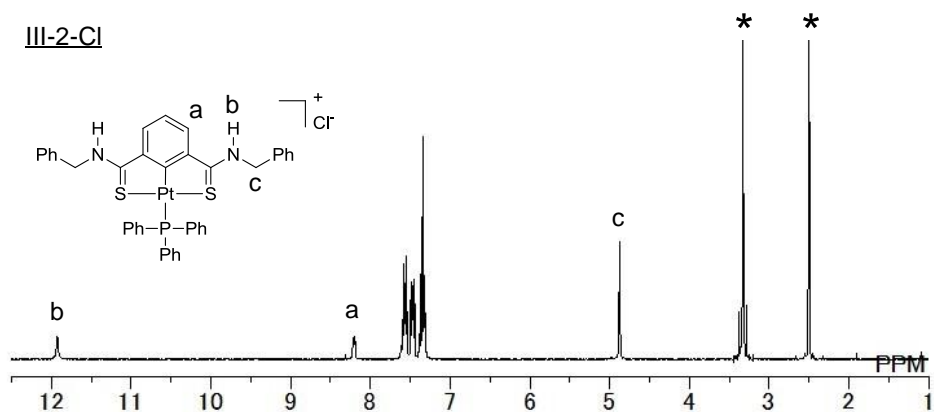


Figure 4-2-1. ^1H (400 MHz) NMR spectra of **III-2-Cl** ($\text{DMSO-}d_6$) and **IV-1-TfO** ($\text{acetone-}d_6$) (* indicates signals from the solvent).

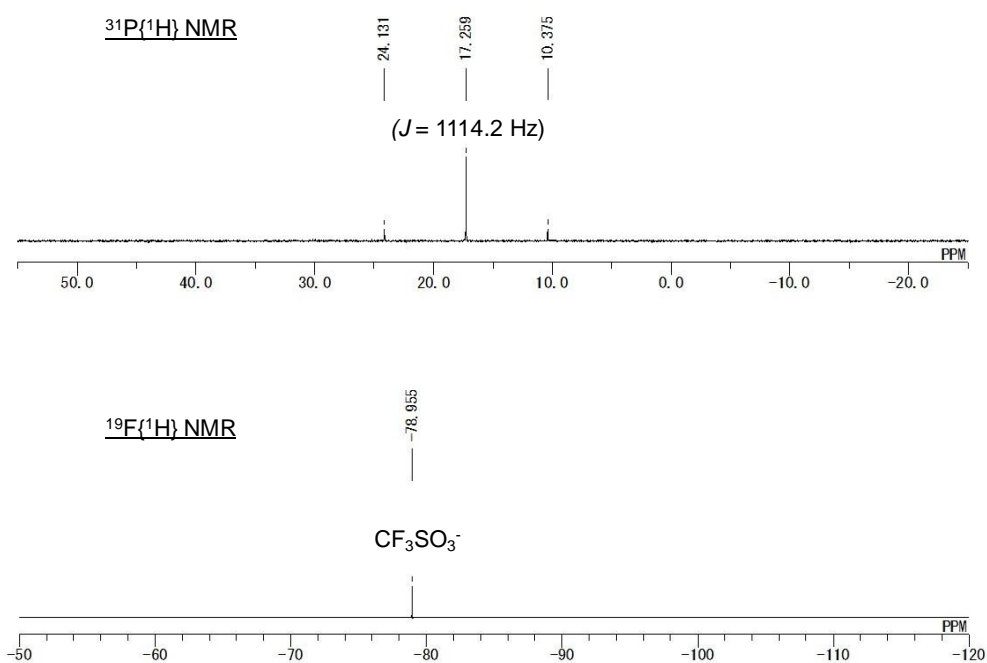


Figure 4-2-2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz) and $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 MHz) NMR spectra of **IV-1-TfO** in $\text{acetone-}d_6$.

4-3. 両親媒性白金錯体の溶液状態での光学特性

本節では、錯体 **III-2-Cl** と **IV-1-TfO** の吸収および発光スペクトルを測定し、PEO 鎖を導入することで、溶液状態での光学特性に影響がでるのかを調べた。しかし、錯体 **III-2-Cl** と異なり **IV-1-TfO** は両親媒性であるため、溶液中ではミセルなどの集合体を形成する可能性がある。そのため、錯体 **IV-1-TfO** の溶液状態での光学特性を調べる前に、溶液中では分散していることを確認する必要がある。確認は、光学測定時の濃度 5×10^{-5} M よりも十分に濃い 3×10^{-3} M のときの methanol- d_4 , THF- d_8 , D_2O 中での 1H NMR スペクトル測定で行った(Figure 4-3-1)。まず初めに methanol- d_4 と THF- d_8 中での 1H NMR を測定したところ、シャープなシグナルが観測された。よって、methanol と THF 中では、錯体 **IV-1-TfO** は分散状態であることがわかった。一方で、 D_2O 中での 1H NMR ではブロードなシグナルが観測された。この結果は、methanol および THF 中とは異なり、錯体 **IV-1-TfO** は水中で自己集合体を形成していることを示す。なお、この集合体については 4-4 で述べる。

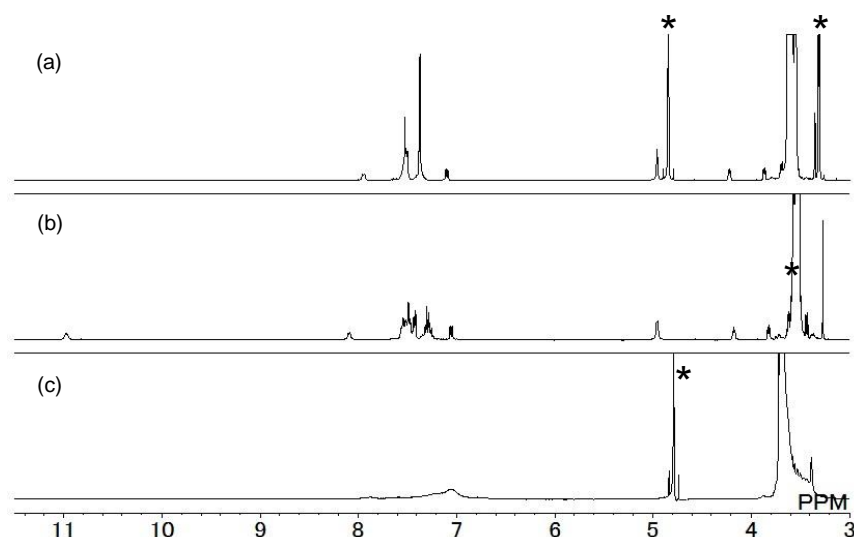


Figure 4-3-1. 1H NMR spectra of **IV-1-TfO** (3×10^{-3} M, 298 K, 400 MHz) in methanol- d_4 (a), THF- d_8 (b), and D_2O (c) (* indicates signals from the solvent).

1H NMR スペクトル測定から methanol 溶液中(3×10^{-3} M)では、錯体 **IV-1-TfO** は分散していることが確認できた。そこで、methanol 溶液中(5×10^{-5} M)での吸収および発光スペクトルを測定した(Figure 4-3-2)。錯体 **IV-1-TfO** と MLCT 遷移由来の発光を示す **III-2-Cl** の methanol 溶液中での吸収および発光スペクトルは一致しており、PEO 鎖は錯体 **IV-1-TfO** の電子状態に影響を与えないことがわかった⁶⁾。したがって、錯体 **III-2-Cl** と同様に、**IV-1-TfO** の発光に白金からチオアミド配位子への MLCT 遷移が関与していると判断した。また、methanol 溶液中での錯体 **IV-1-TfO** の量

子収率は 0.016 であった。

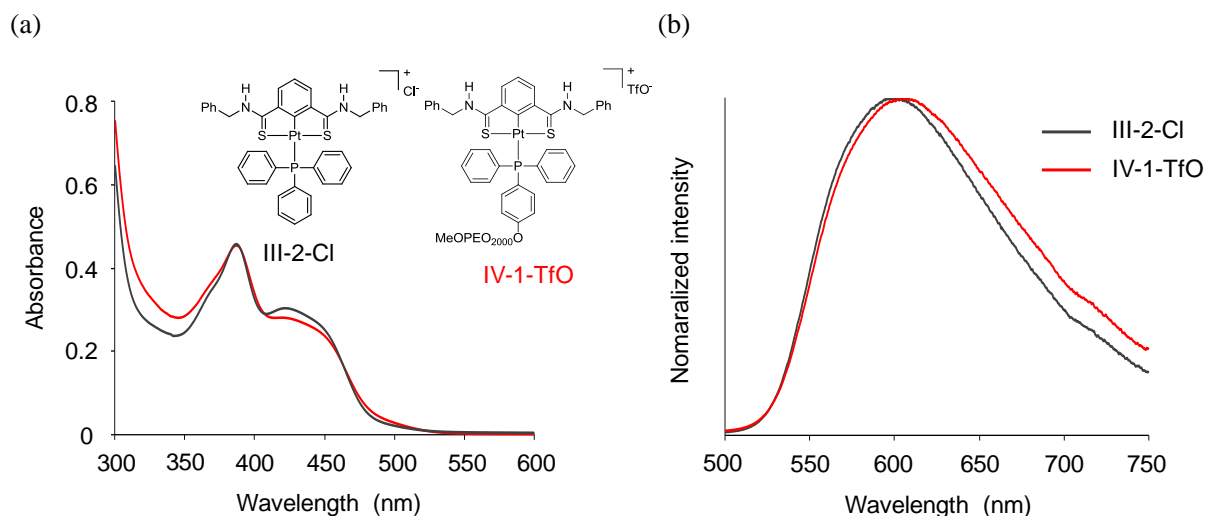


Figure 4-3-2. Absorption (a) and emission ($\lambda_{\text{ex}} = 385 \text{ nm}$) spectra (b) of **IV-1-TfO** and **III-2-Cl** in methanol ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

4-4. 両親媒性白金錯体のミセル評価

Figure 4-3-1 に示したように、錯体 **IV-1-TfO** は水中($3 \times 10^{-3} \text{ M}$)では集合体を形成することがわかった。水中での集合体がミセルであるかを調べるために、Nile red (NR)をプローブとして用いて、吸収スペクトルを測定した(Figure 4-4-1)^{1b)}。NR は水溶性が低く、水中での NR の吸収ピークは検出されない^{1b)}。一方でミセルが存在すると、NR はミセルに取り込まれて溶解することで NR の吸収ピークが検出されるようになる。すなわち、NR の吸光度の増大からミセルの存在を確認することができる。Figure 4-4-1 に示すように、初め NR 由来の吸光度は 0.02 付近であったが、錯体濃度が $1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($\log C = -4.7$)以上になると、急激に NR の吸光度の増大が観測できた。この結果は、NR は集合体の疎水部に取り込まれたことを示している。すなわち、水中において錯体 **IV-1-TfO** はミセルを形成していると判断できる^{1b)}。また、NR 存在下で錯体 **IV-1-TfO** がミセルを形成するのに最低限必要な濃度である臨界ミセル濃度(critical micelle concentration, CMC)は $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ であることがわかった。ミセルの確認は動的光散乱法(dynamic light scattering, DLS)と AFM 観察からも行った。DLS の結果より、平均粒子サイズは約 59 と 497 nm であり、二峰性の分布を示すことがわかった(Figure 4-4-2)。個々のミセル同士の凝集により、新たに粒径が大きい凝集体が形成された結果、二峰性の分布になったと考えている。AFM 観察により、ミセルは球状であることが明らかとなった(Figure 4-4-3)。なお AFM 観察では、スピコートによりサンプル調製を行ったため、DLS で得られた粒径よりも大きくなった。

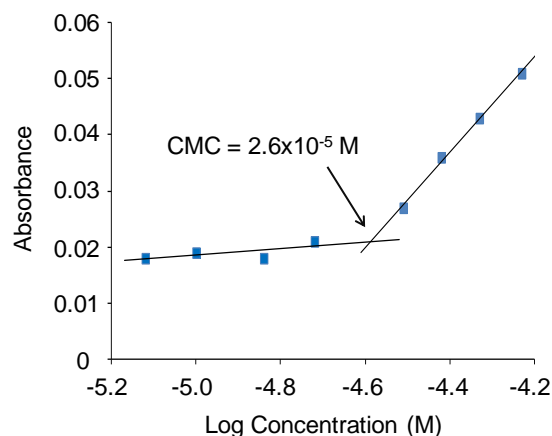


Figure 4-4-1. Absorbance ($\lambda_{\text{abs}} = 585 \text{ nm}$) of NR ($2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) as a function of concentration of **IV-1-TfO** (from 7.6×10^{-6} to $5.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) in water/MeOH (99/1) mixture at an ambient temperature.

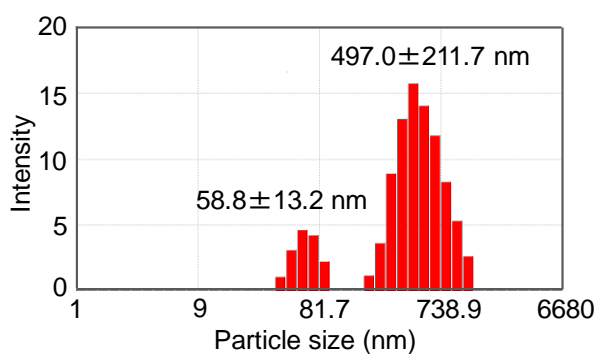
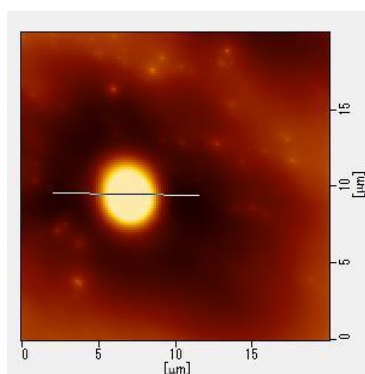


Figure 4-4-2. Size distributions of **IV-1-TfO** ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) in water.

(a)



(b)

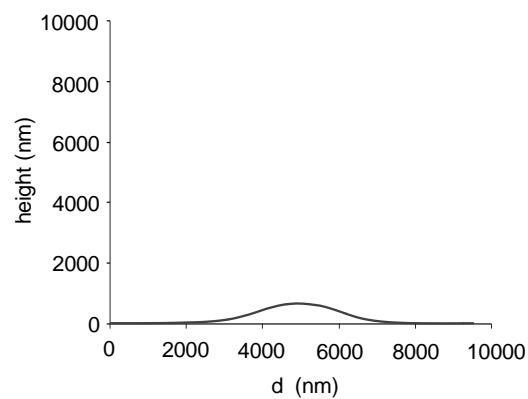


Figure 4-4-3. AFM image (a) and height profile (b) of **IV-1-TfO**. The AFM sample was prepared by spin coating from aqueous solution ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

温度変化に対する錯体 **IV-1-TfO** のミセルの集合変化を調べた。調査方法として、 D_2O 中 ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$) で温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した (Figure 4-4-4)。測定温度を 298 K から 323, 343, 363 K と上昇させるに伴い、低磁場側へシフトしながらシグナルがシャープになっており、ミセルの一部が解離していることがわかった。363 K から 298 K に温度を下げると初めと同様なシグナルが観測され、ミセルは再び集合を示した。すなわち、温度変化に対してミセルの集合と部分的な解離は可逆的に起こることが明らかとなった。

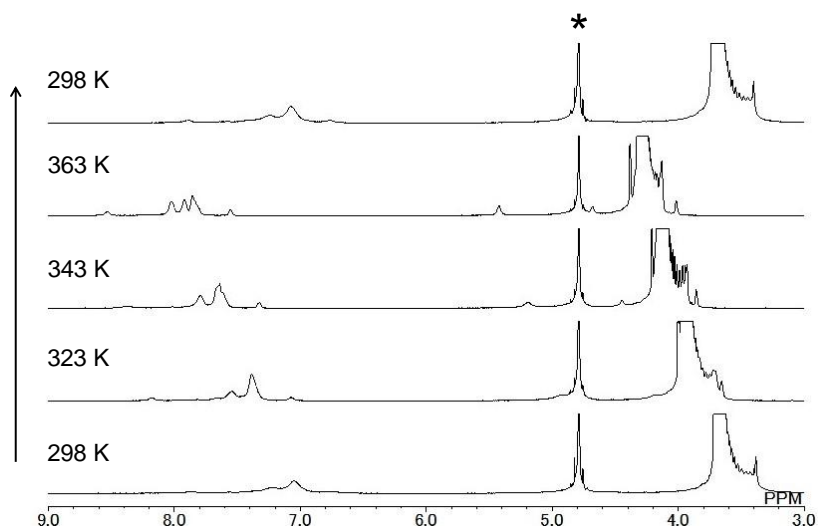


Figure 4-4-4. ^1H NMR spectrum of **IV-1-TfO** (D_2O , $3 \times 10^{-3} \text{ M}$, 600 MHz) (* indicates signals from the solvent).

4-5. 両親媒性白金錯体の AIE 発現

4-3 と 4-4 で述べたように、錯体 **IV-1-TfO** は methanol 溶液中では分散しているが、水中では自己集合によりミセルを形成する。すなわち、CMC ($2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$) 以上の濃度においては、水中でのミセル形成による分子運動の抑制に由来した AIE の発現が期待できる (Figure 4-5-1)。このことを検証するために、錯体 **IV-1-TfO** の methanol/water 混合溶液中 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) での発光スペクトル測定を行った (Figure 4-5-2)。水の割合の増大に伴い、錯体 **IV-1-TfO** の発光強度の増大が観測できた。Methanol 溶液中での発光強度を 1 とすると、水中での発光強度は 4.4 倍に増大しており、AIE の発現が確認できた。AIE 発現の要因は、ミセル状態において、ベンジル基やトリフェニルホスフィンの芳香環の回転運動の抑制に由来するものだと考えられる⁶⁾。このミセル状態では、錯体 **IV-1-TfO** の疎水部である第二級チオアミド基はミセルの内側を向いている。よって、水溶性のカウンターアニオン TfO⁻ との水素結合は形成しにくいと考えられる (Figure 4-5-1)。第 3 章では、錯体 **III-2-Cl** の AIE 発現に第二級チオアミド基での水素結合が関与していると述べた。一方で、水

素結合を形成できない第三級チオアミド錯体 **III-3-Cl** も凝集密度が高い条件下では、分子運動の抑制により AIE を発現することも明らかにした。したがって、チオアミド基での水素結合が形成できなくても、AIE 活性な部位がミセルの内側に密に集まることで分子運動が抑制されるため、錯体 **IV-1-TfO** の AIE 発現は妥当である。発光波長を調べてみると、錯体 **IV-1-TfO** の methanol 溶液中での発光波長は 601 nm であるのに対して、水中では 622 nm であった。一般的に MLCT 由来の発光は、溶媒の極性変化により発光波長が変化する¹²⁾。また、第 3 章で述べたように、MLCT 由来の発光を示す錯体 **III-2-Cl** は methanol 溶液中から methanol/water 凝集状態になると錯体周りの極性の増大によって、レッドシフトすることを明らかにしている⁶⁾。したがって、Figure 4-5-2 の水中でのレッドシフトは、methanol 溶液中と比べて錯体 **IV-1-TfO** のミセル周りおよびクロモフォア近くの PEO 鎖での極性の増大によるものだと考えられる。

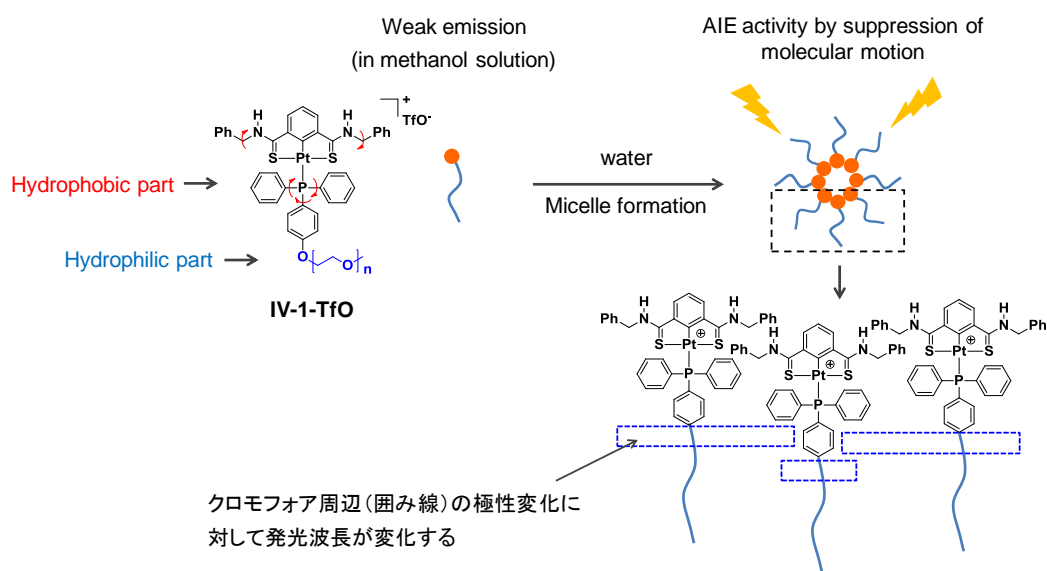


Figure 4-5-1.

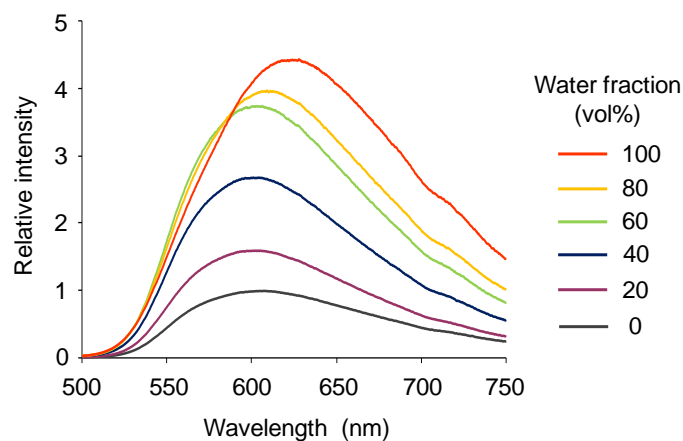


Figure 4-5-2. Emission spectra of **IV-1-TfO** in methanol/water mixtures (5×10^{-5} M, $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm).

4-6. 両親媒性白金錯体の AIE 活性の向上

緒言で述べたように、外部刺激に応答する発光性ミセルは、発光センサーへの応用が可能である^{4,5a)}。本節では、ミセル形成により AIE 活性を示す錯体 **IV-1-TfO** の PEO 鎖と添加剤との水素結合による AIE 活性の向上を検討した(Figure 4-6-1)。一般的に、安息香酸誘導体が親水部に PEO 鎖を有するミセルに取り込まれると、PEO 鎖の酸素原子と水素結合を形成する¹⁰⁾。そこで、安息香酸誘導体である 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (trimesic acid) を添加剤として用いた。Figure 4-6-2 に示すように、trimesic acid の添加量の増大に伴い、錯体 **IV-1-TfO** の発光強度は増大した。Trimesic acid を 75 当量添加したときの錯体の発光強度は、添加前と比べて 4.2 倍に増大しており、AIE 活性の向上が観測できた。錯体 **IV-1-TfO** の発光波長は、添加前では 620 nm であるのに対して、添加後は 597 nm とブルーシフトしていた。Figure 4-5-2 の methanol/water 混合溶液中での発光スペクトルで明らかになったように、ミセル周りおよびクロモフォア近くの PEO 鎖での極性低下により錯体 **IV-1-TfO** の発光波長はブルーシフトする。Trimesic acid の添加により錯体の発光強度が増大したことを考慮すると、錯体 **IV-1-TfO** の PEO 鎖に trimesic acid が水素結合している可能性が高い(Figure 4-6-1)⁹⁾。すなわち、Figure 4-6-2 のブルーシフトの要因は、trimesic acid の添加による水溶液の極性低下だけでなく、水素結合による PEO 鎖での脱水和も関与していると考えられる。

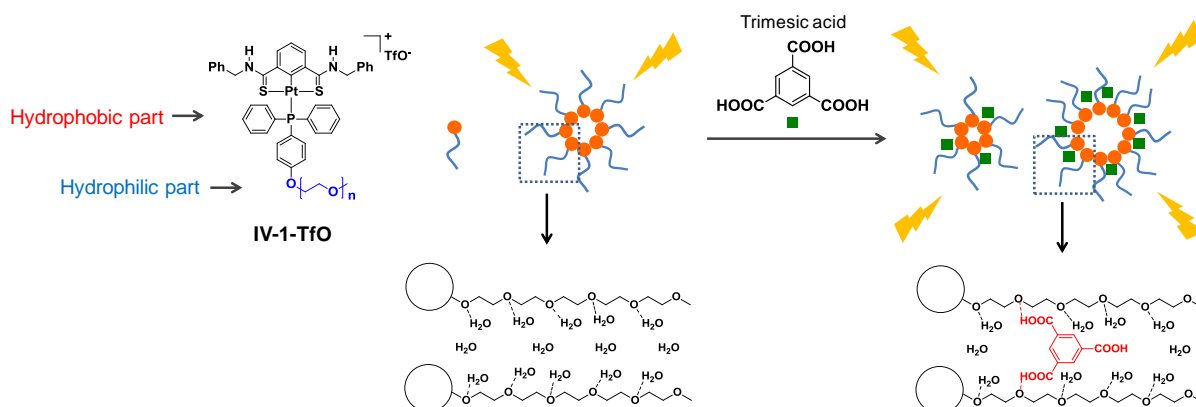


Figure 4-6-1.

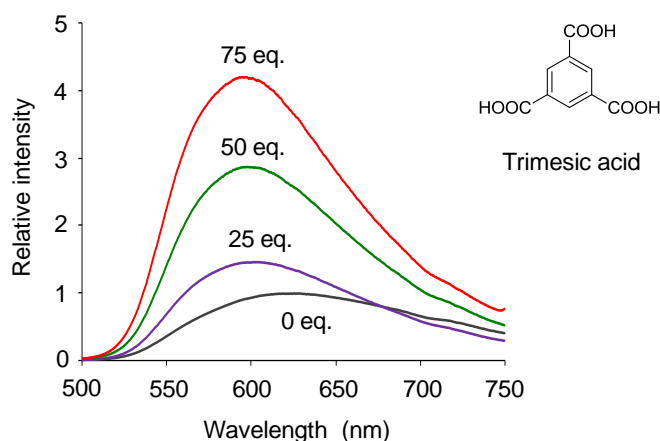


Figure 4-6-2. Changes in emission spectra of **IV-1-TfO** (water, 5×10^{-5} M, $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm) upon the addition of trimesic acid.

対照実験として、錯体 **IV-1-TfO** の THF 溶液中に trimesic acid を 50 当量添加し、発光スペクトルを測定した(Figure 4-6-3)。水中とは異なり、ミセルが存在しない THF 溶液中では錯体の発光強度の増大は観測されなかった。また、添加剤として trimesic acid よりも親水性が高い mellitic acid を錯体 **IV-1-TfO** のミセルが存在する水溶液に 50 当量添加した。発光スペクトルを測定したところ、trimesic acid のときよりも錯体の発光強度の増大は小さかった(Figure 4-6-4)。この発光強度の増大変化が小さいのは、mellitic acid は trimesic acid と異なり水溶性であり、ミセルに取り込まれにくいためだと考えられる。以上の対照実験から、ミセルに trimesic acid を取り込むことで錯体 **IV-1-TfO** の AIE 活性は向上していることがわかった。

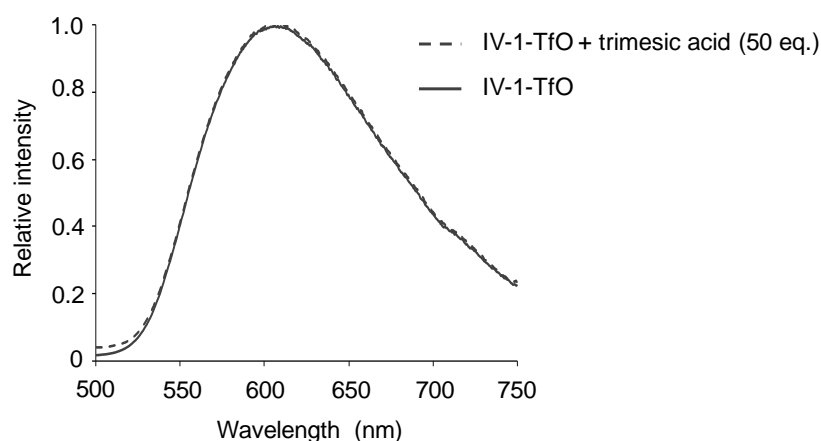


Figure 4-6-3. Emission spectra of **IV-1-TfO** with and without the addition of trimesic acid in THF (5×10^{-5} M, $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm).

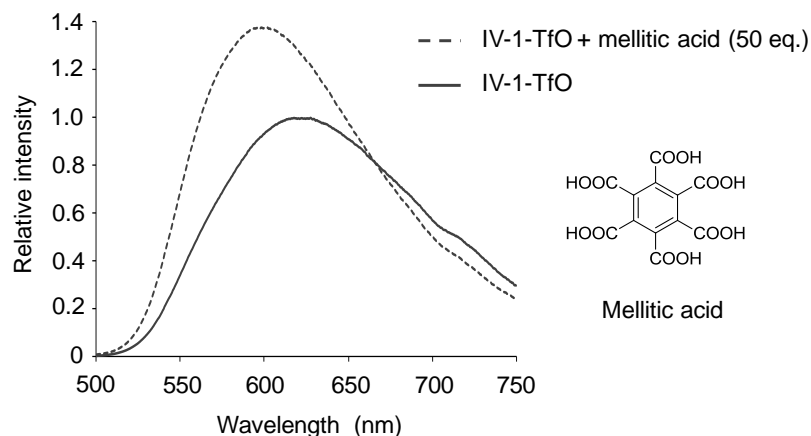


Figure 4-6-4. Emission spectra of **IV-1-TfO** with and without the addition of mellitic acid in water (5×10^{-5} M, $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm).

続いて、AIE 活性の向上は、trimesic acid 添加による錯体 **IV-1-TfO** のミセル形成促進に由来するものかを調査した。文献によると、添加剤と PEO 鎖との水素結合により、ミセル 1 個を構成する分子数（会合数）が増大することを DLS 測定の結果から考察している⁹⁾。しかし、Figure 4-4-2 に示したようにミセルの粒径分布は二峰性であり、添加剤によるミセルの会合数増大を DLS から考察できない。そこで、代わりの調査方法として、trimesic acid を添加した錯体の水溶液にプローブである NR をさらに添加し、吸収スペクトルを測定した(Figures 4-6-5 and 4-6-6)。NR の吸光度の増大から、添加剤によるミセル形成促進（会合数増大や新たなミセルの形成）を確認することが可能である。NR の吸光度は trimesic acid の添加量の増大に伴い増大した。したがって、trimesic acid の添加により錯体 **IV-1-TfO** のミセル形成が促進されていることを確認できた。

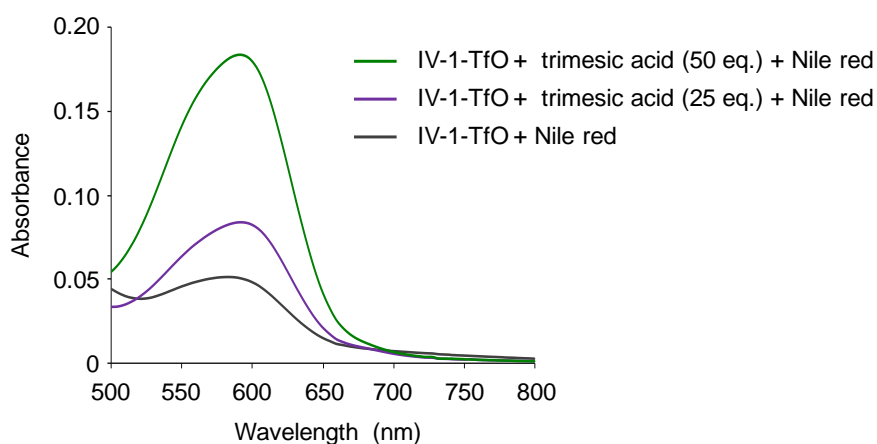


Figure 4-6-5. Absorption spectra of **IV-1-TfO** (5.0×10^{-5} M) and NR (2.0×10^{-5} M) in water/MeOH (99/1) mixture.

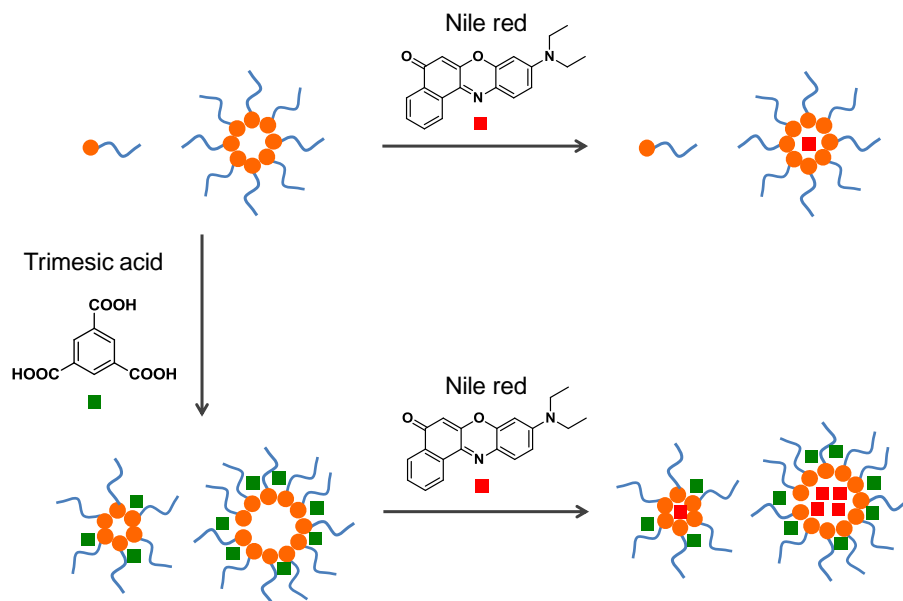


Figure 4-6-6.

最後に, trimesic acid 添加後の錯体 **IV-1-TfO** のミセル形成の確認を DLS から行った(Figure 4-6-7)。Trimesic acid を 75 当量添加したときの粒子サイズは約 1507 nm であり, 添加前と比べて粒子サイズは著しく大きくなっていることがわかった。Trimesic acid を 75 当量添加した錯体 **IV-1-TfO** の水溶液を一日静置しておくと, 沈殿物が析出していた。桐山ろ紙(pore size: 1 μm)で沈殿物を除いた溶液の吸収および発光スペクトルを測定した(Figure 4-6-8)。Trimesic acid 添加直後とは異なり, 錯体 **IV-1-TfO** 由来の吸光度および発光強度は低下していた。75 当量添加した際の粒子サイズが著しく大きくなっていることと trimesic acid よりも水の方が過剰量 (物質質量比で約 15000 倍) 存在することから, Figure 4-6-8 の結果は, 脱水和による親水性の低下に起因したミセルの凝集および沈殿を示す。以上の結果を踏まえると, 添加量が 50 当量までは, PEO 鎖と trimesic acid との水素結合による PEO 鎖での脱水和によってミセル形成が促進され, その結果として, 添加前よりも分子運動がさらに抑制され, 錯体 **IV-1-TfO** の AIE 活性が向上したと考えられる。

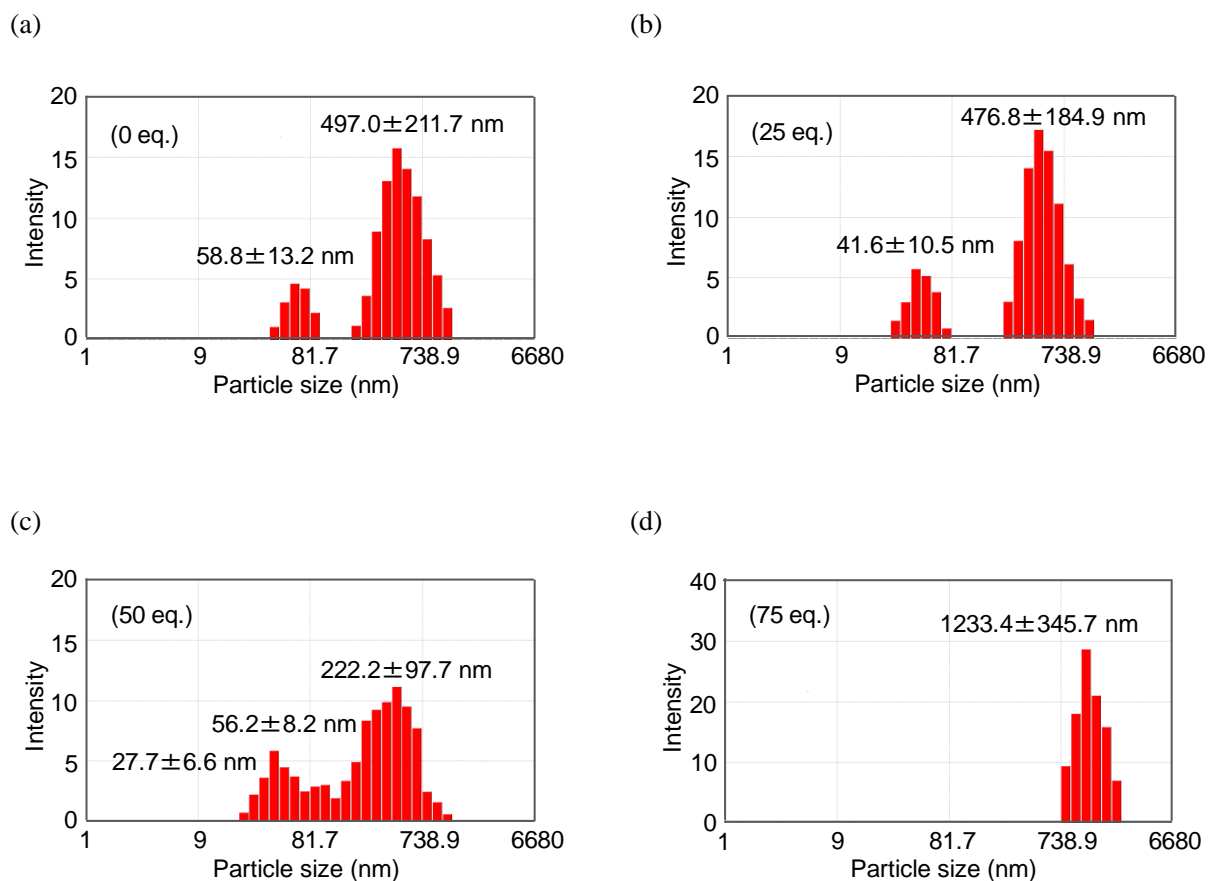


Figure 4-6-7. Size distributions of **IV-1-TfO** (5×10^{-5} M) with the addition of trimesic acid in water.

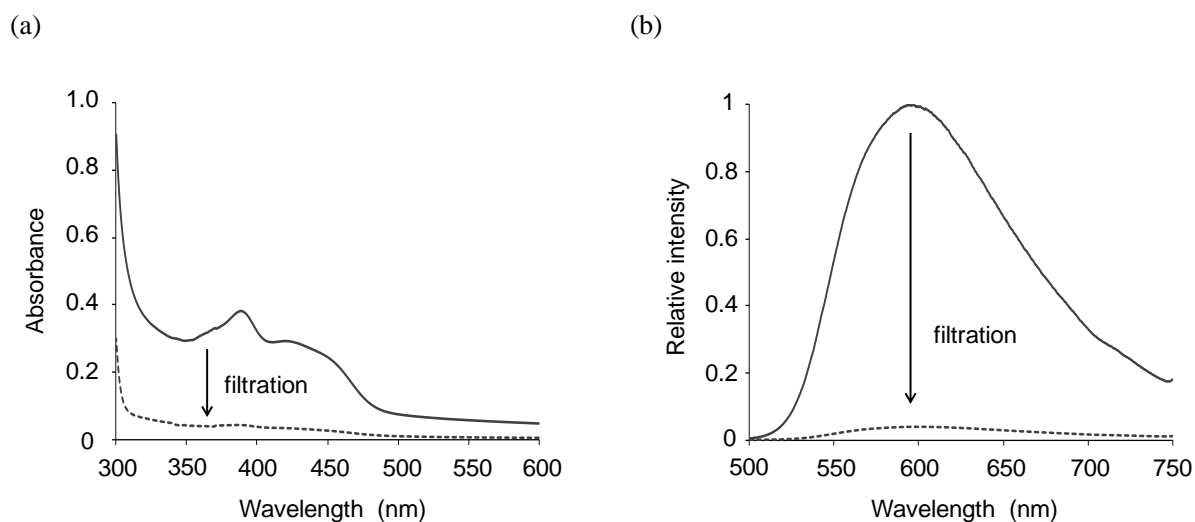
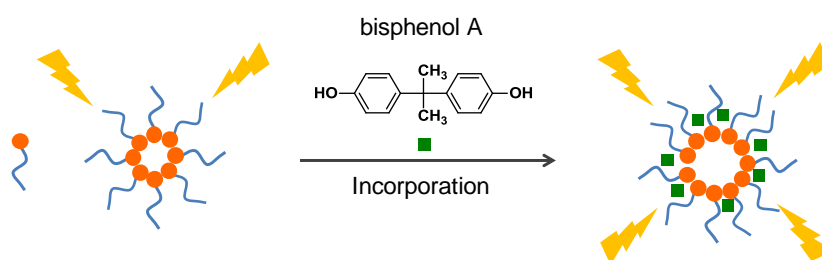


Figure 4-6-8. Absorption (a) and emission ($\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm) spectra (b) of **1** with the addition of trimesic acid (75 eq.) in water (5×10^{-5} M). The nanoparticles precipitated from the aqueous solution under the static condition. The precipitate was filtered by the kiryama filter paper (pore size: 1 μm).

4-7. 結言

本章では、AIE 挙動を活用した発光センサーへの応用を念頭に置いて、両親媒性錯体のミセル形成による AIE の発現と添加剤による AIE 活性の向上を目指した。AIE 活性な疎水性な錯体に PEO 鎖を導入した両親媒性錯体 **IV-1-TfO** は、PEO 鎖の親水性の効果により水中でミセルを形成することができた。錯体 **IV-1-TfO** はミセル状態において、分子運動の抑制に由来する AIE を発現した。さらに、PEO 鎖は添加剤の trimesic acid のゲスト認識部位として作用し、錯体 **IV-1-TfO** の AIE 活性の向上に寄与することがわかった。この AIE 活性の向上は、PEO 鎖と trimesic acid との水素結合によるミセル形成の促進に由来するものと考えられる。このように本章では、ミセル形成による AIE の発現と添加剤により AIE 活性が向上する白金錯体の配位子設計指針の基礎的な知見を得ることができ、本知見は AIE 挙動を活用した発光センサーの足がかりとなり得る。今後、本章で見出した設計指針を基に白金錯体を分子設計することで、本手法は、水素結合ドナー部位を有する難水溶性な有害物質 bisphenol A などの AIE 発光センサーとして期待できる(Scheme 4-7-1)。



Scheme 4-7-1

参考文献

1. a) 近藤保, 鈴木四朗 共著, 入門 コロイドと界面の科学, 三共出版, **1983**. b) T. Taira, Y. Suzuki, K. Osakada, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 895. c) A. G.-Martínez, Y. Vida, D. D.-Gutiérrez, R. Q. Albuquerque, L. D. Cola, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9131. d) E. Valls, A. Solsona, J. Suades, *Organometallics* **2002**, *21*, 2473.
2. 目黒謙次郎 監修, コロイド化学の進歩と実際, 日本ケミカルズ株式会社, 日本サーファクタント工業株式会社, **1987**.
3. a) K. Kondo, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2308. b) A. Suzuki, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8120.
4. a) C.-M. Yang, Y.-W. Lai, S.-W. Kuo, J.-L. Hong, *Langmuir* **2012**, *28*, 15725. b) Y.-W. Lai, S.-W. Kuo, J.-L. Hong, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8194. c) B. Han, N. Zhou, W. Zhang, Z. Cheng, J. Zhu, X. Zhu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4459. d) C. Y.-S. Chung, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13182.
5. a) V. W.-W. Yam, Y. Hu, K. H.-Y. Chan, C. Y.-S. Chung, *Chem. Commun.* **2009** 6216. b) J. Bigot, B. Charleux, G. Cooke, F. Delattre, D. Fournier, J. Lyskawa, L. Sambe, F. Stoffelbach, P. Woisel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10796. c) X.-J. Wang, L.-B. Xing, F. Wang, G.-X. Wang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Langmuir* **2011**, *27*, 8665.
6. H. Honda, Y. Ogawa, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1865.
7. C. M. Remsberg, Y. Zhao, J. K. Takemoto, R. M. Bertram, N. M. Davies, M. L. Forrest, *Pharmaceutics* **2013**, *5*, 81.
8. A. Köllhofer, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1416.
9. Y. Tokuoaka, H. Uchiyama, M. Abe, K. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *152*, 402.
10. a) M. Donbrow, C. T. Rhodes, *J. Pharm. Pharmacol.* **1966**, *18*, 424. b) P. Mukerjee, *J. Pharm. Sci.* **1971**, *60*, 1528.
11. K. Okamoto, T. Yamamoto, M. Akita, A. Wada, T. Kanbara, *Organometallics* **2009**, *28*, 3307.
12. C.-C. Ko, J. W.-K. Siu, A. W.-Y. Cheung, S.-M. Yiu, *Organometallics* **2011**, *30*, 2701.

第 5 章

総論

本研究では、従来の白金錯体とは異なるメカニズムで AIE を発現する錯体の配位子設計指針を確立することで、AIE 活性な新しい白金錯体を提供することを目指した。

第 2 章では、芳香環により嵩高い ndsdsd 配位子に着目して、この配位子を用いた新規の白金錯体を合成し、「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」による AIE の発現を目指した。また、エキシマー形成の抑制に対する ndsdsd 配位子の嵩高さの有用性を検証するために、平面性の高いアセトニトリル配位子を用いた対照錯体も合成し、固体状態での AIE 発現を比較した。X 線構造解析や発光特性の比較から、ndsdsd 錯体は、固体状態においてエキシマー形成が抑制されていることを明らかにした。このエキシマー形成の抑制に加えて、溶液状態で生じた芳香環の回転運動の抑制により ndsdsd 錯体は固体状態で AIE を発現した。これらの比較検討から、ndsdsd 配位子の嵩高さはエキシマー形成の抑制による白金錯体の AIE の発現に有用であることが明らかとなった。以上のように本章では、配位子設計指針①「芳香環置換基に基づく嵩高い配位子設計によるエキシマー形成の抑制と、配位子の分子運動の抑制による AIE の発現」を確立した。

第 3 章では、第二級チオアミド基の水素結合により錯体の発光が増強する特性に着目して、第二級チオアミド配位子を用いた新規のカチオン性白金錯体を合成し、「水素結合の活用」による AIE の発現を目指した。また、発光増強に対するチオアミド基での水素結合の有用性を検証するために、水素結合を形成できない第三級チオアミド配位子を有するカチオン錯体も合成し、凝集状態での AIE 発現を比較した。カチオン錯体とカウンターアニオン間のイオン間相互作用を阻害し、錯体分子の凝集を弱めた系においては、第二級チオアミド配位子を有するカチオン錯体だけが AIE を発現した。また、X 線構造解析より、第二級チオアミド基はカウンターアニオンや溶媒分子と水素結合を形成していることが確認できた。これらの比較検討から、チオアミド基の水素結合が発光増強に関与していることがわかった。以上のように本章では、第二級チオアミド基の水素結合は凝集状態での白金錯体の発光増強に有用であることが明らかとなり、配位子設計指針②「配位子の水素結合を活用した AIE の発現」を確立することができた。

第 4 章では、AIE 挙動を活用した発光センサーへの応用を念頭に置いて、第 3 章で合成した AIE 活性な錯体を疎水部に、また、PEO 鎖を親水部かつ添加剤のゲスト認識部位とした両親媒性錯体を合成した。これによって、水中でのミセル形成により AIE を発現し、添加剤によりその AIE 活性が向上する錯体の配位子設計指針の提案を目指した。両親媒性錯体は、水中において PEO 鎖の親水性の効果により、ミセルを形成し、AIE を発現することが明らかとなった。また、ミセルの PEO 鎖がゲスト認識部位として作用して、添加剤と水素結合を形成することで、錯体の AIE 活性

が向上することも明らかにした。したがって本章では、白金錯体の AIE 挙動を活用した発光センサーの配位子設計指針となる基礎的な知見を得ることができた。

以上のように本研究では、AIE の発現方法が、①「分子の嵩高さによるエキシマー形成の抑制と分子運動の抑制」および②「水素結合の活用」である白金錯体の配位子設計指針を確立することができた。この二つの設計指針は、従来の③「金属間相互作用の活用」とは異なる。今後、用途に適した配位子設計指針、例えば、可視光領域の発光を必要とする有機発光ダイオードや有害物質の発光センサーでは設計指針①および②、近赤外発光を必要とするバイオイメーキングでは設計指針③を用いることで、AIE 白金錯体は様々な発光材料への応用が期待できる。

第 6 章

実験項

General Procedures

All NMR spectra were obtained with a BRUKER AVANCE-400S. $[D]_3$ phosphoric acid solution and hexafluorobenzene were employed as an external standard in $^{31}P\{^1H\}$ and $^{19}F\{^1H\}$ NMR spectra respectively. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4200 spectrometer. MALDI-MS spectra were recorded on a Kratos-Shimadzu AXIMA-CFR plus MALDI-TOF MS. Absorption spectra were recorded on JASCO V-550 and JASCO V-630 spectrometer. The emission spectra were measured with JASCO FP-6500, JASCO FP-6200 and Hitachi F-2700 spectrophotometer. Luminescence quantum yields in solution and solid state were obtained by a Hamamatsu photonics C9920-02 and a JASCO ILF-533, respectively. Temporal profiles of luminescence decay were recorded using a microchannel plate photomultiplier (Hamamatsu, R3809U) equipped with a TCSPC computer board module (Becker and Hickl, SPC630). X-ray diffraction analysis was carried out using a Bruker APEX-II CCD and a Rigaku R-AXIS RAPID. Average particle sizes of aggregates were measured by dynamic light scattering (FDLS3000, Otsuka Electronics). Atomic force microscopy (AFM) image was obtained with a Hitachi High-Tech Science E-sweep. Elemental analyses were carried out with a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer.

Chapter 2

Synthesis and characterization

All reagents and solvents were purchased and used without further purification. $Ph_2S(=N-(Ph_2)S\equiv N)_2$ (ndsdsd)¹ was synthesized as described previously. $[Pt(hfac)_2]$,² $[PtCl(ppy)(Hppy)]$,³ $[Pt(bzq)(\mu-Cl)]_2$,⁴ $[Pt(N^{\wedge}N)Cl_2]$ ($N^{\wedge}N$ = phen, bathophen),⁵ and $[Pt(ppy)(MeCN)_2]PF_6$ (**II-6**)⁶ were prepared according to the method reported in the literature.

$[Pt(ndsdsd)_2](hfac)_2$ (**II-1**)

$[Pt(hfac)_2]$ (30.4 mg, 0.05 mmol) and ndsdsd $\cdot 2H_2O$ (65 mg, 0.1 mmol) were added to methanol (2 mL). The mixture was refluxed for 6 h. After the reaction mixture was cooled to ambient temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was washed with $CHCl_3$, and recrystallized from MeCN/Et₂O to give the corresponding pale yellow solid.

II-1: Yield: 71 mg, 78 %; m.p. 215–217 °C (decomp. monohydrate). 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 7.33 (t, J = 7.8 Hz, 16H), 7.43 (t, J = 7.8 Hz, 8H), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 8H), 7.64 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.69 (d, J = 7.8 Hz, 16H), 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 Hz, CD_3OD) δ 85.9, 118.1, 121.0, 128.7, 130.3, 131.3, 134.3, 136.3, 136.9, 144.2, 175.4 (J_{F-C} = 30.5 Hz); IR (KBr, cm^{-1}) 3061, 1670, 1553, 1526, 1473,

1446, 1307, 1246, 1191, 1132, 1076, 1029, 982; Anal. Calcd for $C_{82}H_{64}F_{12}N_8O_5PtS_6$: C 53.04, H 3.47, N 6.03. Found: C 53.14, H 3.63, N 5.80.

[Pt(ndsdsd)(C[^]N)]PF₆ (C[^]N = ppy (**II-2**) and bzq (**II-3**))

[PtCl(ppy)(Hppy)] (0.1 mmol) or [Pt(bzq)(μ-Cl)]₂ (0.05 mmol) and ndsdsd•2H₂O (65 mg, 0.1 mmol) were added to methanol (2 mL) containing KPF₆ (0.2 mmol) at ambient temperature. After stirring for 5 h the precipitate was filtered and washed with water and methanol. Recrystallization from MeCN/Et₂O gave the yellow solid **II-2** and green solid **II-3**, respectively.

II-2: Yield: 87.3 mg, 79 %; m.p. 179-181 °C (decomp.). ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 6.91-6.99 (m, 2H), 7.10-7.13 (m, 1H), 7.34-7.44 (m, 14H), 7.48-7.54 (m, 4H), 7.59 (t, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J* = 8.5, 0.8 Hz, 4H), 7.86-7.94 (m, 9H), 9.08 (dd, *J* = 6.0, 0.8 Hz, *J*_{Pt-H} = 39.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 Hz, CD₃CN) δ 119.5, 123.2, 123.4, 124.0, 127.9, 128.4, 128.8, 130.1, 130.2, 130.8, 131.3, 133.6, 133.8, 134.3, 135.9, 136.2, 139.0, 144.4, 145.0, 145.7, 146.4, 149.9, 168.2; IR (KBr, cm⁻¹) 3060, 1607, 1473, 1445, 1305, 1245, 1075, 1031, 984, 832; Anal. Calcd for C₄₇H₃₈F₆N₅PPtS₃: C 50.90, H 3.45, N 6.31. Found: C 50.68, H 3.65, N 6.57.

II-3: Yield: 68.8 mg, 61 %; m.p. 141-143 °C (decomp.). ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 7.31-7.45 (m, 12H), 7.47-7.54 (m, 6H), 7.58-7.65 (m, 4H), 7.74-7.78 (m, 6H), 7.95-8.00 (m, 8H), 8.41 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 9.27 (dd, *J* = 5.6, 1.4 Hz, *J*_{Pt-H} = 39.2, 1H); ¹³C NMR (100 Hz, CD₃CN) δ 121.1, 122.4, 124.2, 127.4, 127.9, 128.3, 128.4, 128.8, 129.8, 130.1, 130.2, 130.4, 130.9, 131.3, 131.9, 133.6, 133.9, 134.1, 134.3, 136.0, 136.1, 137.7, 144.3, 146.5, 148.9; IR (KBr, cm⁻¹) 3060, 1568, 1473, 1445, 1301, 1242, 1073, 1031, 983, 846; Anal. Calcd for C₄₉H₃₈F₆N₅PPtS₃: C 51.94, H 3.38, N 6.18. Found: C 51.64, H 3.31, N 5.89.

[Pt(ndsdsd)(N[^]N)](PF₆)₂ (N[^]N = phen (**II-4**) and bathophen (**II-5**))

[PtCl₂(N[^]N)] (N[^]N = phen, bathophen) (0.1 mmol) and ndsdsd•2H₂O (65 mg, 0.1 mmol) were added to dimethyl sulfoxide (DMSO) (1 mL). The reaction mixture was stirred at 90 °C for 3 h. After cooling to ambient temperature, the solution was slowly added to a solution of KPF₆ (0.4 mmol) in methanol (5 mL). After stirring for 3 h the precipitate was filtered and washed with water and methanol. Recrystallization from MeCN/Et₂O gave the yellow solid **II-4** and **II-5** respectively.

II-4: Yield: 115.2 mg, 90 %; m.p. 281-283 °C (decomp. monohydrate). ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.40-7.48 (m, 12H), 7.59 (t, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.65 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.79 (dd, $J = 8.5$, 0.8 Hz, 4H), 7.89 (dd, $J = 8.4$, 5.4 Hz, 2H), 7.98 (dd, $J = 8.5$, 0.8 Hz, 8H), 8.12 (s, 2H), 8.78 (dd, $J = 8.4$, 1.2 Hz, 2H), 9.06 (dd, $J = 5.4$, 1.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 Hz, CD_3CN) δ 126.7, 128.3, 128.6, 129.0, 130.6, 131.2, 131.6, 134.7, 134.8, 136.8, 140.1, 142.8, 148.5, 150.0; IR (KBr, cm^{-1}) 3070, 1582, 1472, 1447, 1308, 1211, 1176, 1071, 1015, 984, 840; Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{OP}_2\text{PtS}_3$: C 44.41, H 3.11, N 6.47. Found: C 44.13, H 2.90, N 6.62.

II-5: Yield: 109.4 mg, 76 %; m.p. 269-271 °C (decomp.). ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.41-7.48 (m, 12H), 7.58-7.69 (m, 16H), 7.80-7.84 (m, 6H), 8.00-8.05 (m, 10H), 9.13 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 Hz, CD_3CN) δ 126.8, 128.3, 129.0, 129.7, 130.2, 130.5, 130.7, 130.9, 131.3, 134.7, 134.8, 136.4, 136.8, 142.9, 149.0, 149.6, 152.5; IR (KBr, cm^{-1}) 3060, 1595, 1473, 1446, 1309, 1294, 1213, 1073, 1031, 985, 843; Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{PtS}_3$: C 50.32, H 3.24, N 5.87. Found: C 50.19, H 3.33, N 5.76.

Crystal structure determination

X-ray quality crystals were obtained by the slow diffusion of diethyl ether into acetonitrile (**II-1**, **II-2-ClO₄**, **II-4**, and **II-6**). Intensity data were collected on a Bruker APEX-II CCD diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. A full matrix least-squares refinement was used for non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters method by SHELXL-97 program. Hydrogen atoms were placed at the calculated positions and were included in the structure calculation without further refinement of the parameters. Crystallographic data have been deposited with Cambridge Crystallographic Data Centre: Deposition number CCDC-923873 (**II-1**), 923875 (**II-2-ClO₄**), and 923874 (**II-4**). Copies of the data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Chapter 3

Synthesis and characterization

All reagents and solvents were purchased and used without further purification. Complex **III-1**⁷ and 1,3-bis(1-piperidinothiocarbonyl)-phenyl- $\text{C}^2, \text{S}, \text{S}'$ }chloroplatinum(II)⁸ were synthesized according to the method reported in the literatures.

Synthesis of complex **III-2-Cl**

A mixture of complex **III-1** (151.5 mg, 0.25 mmol) and triphenylphosphine (78.7 mg, 0.30 mmol) was stirred by ultrasound in acetone (100 mL) for 1 h at 40 °C. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was washed with hexane and extracted with chloroform. Recrystallization from chloroform/hexane gave complex **III-2-Cl**.

III-2-Cl: Yield: 204.7 mg, 94%; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 12.17 (s, 2H), 8.32 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 2H), 7.62–7.53 (m, 9H), 7.49–7.44 (m, 7H), 7.39–7.29 (m, 10H), 4.89 (s, 4H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 19.51 ($J(\text{PtP}) = 1114.2$ Hz); MALDI-TOF-MS Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{PPtS}_2$ $[\text{M-Cl+H}]^{2+}$ 833.2, Found 833.1; Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{PPtS}_2$: C 55.33, H 3.95, N 3.23. Found: C 54.94, H 4.04, N 3.27.

Synthesis of complex III-3-Cl: Complex **III-3-Cl** was synthesized in the same manner as complex **II-2-Cl**, except that **III-1**, 3-bis(1-piperidinothiocarbonyl)-phenyl-C2,S,S'}chloroplatinum(II) was used instead of complex **III-1**.

III-3-Cl: Yield: 31.6 mg, 70%; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.65 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 2H), 7.56–7.58 (m, 9H), 7.45–7.50 (m, 6H), 7.34 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.24 (s-br, 4H), 4.06 (s-br, 4H), 1.79 (m-br, 12H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 18.95 ($J(\text{PtP}) = 1135.8$ Hz); MALDI-TOF-MS Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{PPtS}_2$ $[\text{M-Cl}]^+$ 788.2, Found 788.1; Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{PPtS}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C 50.79, H 4.85, N 3.29. Found: C 50.73, H 4.82, N 3.19.

Crystal structure determination

Intensity data were collected on a Rigaku R-Axis RAPID and a Bruker APEX-II CCD diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. A full matrix least-squares refinement was used for non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters method by SHELXL-97 program. Hydrogen atoms except for H1 and H2 were placed at the calculated positions and were included in the structure calculation without further refinement of the parameters. H1 and H2 of **III-2-Cl** and **III-2-BF₄** were determined by difference Fourier map and refined isotropically. Crystallographic data have been deposited with Cambridge Crystallographic Data Centre: Deposition number CCDC-957173 (**III-2-Cl**) and 957174 (**III-2-BF₄**). Copies of the data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Computational details

The geometrical structures were optimized at the B3LYP level for **III-2**⁺ with LANL2DZ basis set implemented in Gaussian 09 program suite.⁹ Using the optimized geometries, TD-DFT calculations were performed at the B3LYP level for **III-2**⁺ to predict their absorptions.

Chapter 4

Synthesis and characterization

CH₃(OCH₂CH₂)_nOH (*M*_n = 2000) was purchased from Aldrich and used without further purification. Complex **III-1**⁷ and the hydrophilic phosphine ligand **IV-L1**¹⁰ were synthesized according to the method reported in the literatures.

Synthesis of complex **IV-1-TfO**

A mixture of **III-1** (13.3 mg, 0.022 mmol) and the hydrophilic phosphine ligand (55.2 mg, 0.02 mmol) was stirred in anhydrous dichloromethane (1.5 mL) for 30 min at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was filtered through Celite and the resulting solution evaporated in vacuo. AgTfO (5.6 mg, 0.022 mmol) and anhydrous dichloromethane (1.5 mL) were added to the residue. After 30 min of stirring at room temperature under nitrogen atmosphere, the mixture was filtered through Celite and the resulting solution evaporated in vacuo to give **IV-1-TfO**.

IV-1-TfO: Yield 68.2 mg, 98%; ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆): δ = 10.67 (s, 2H), 8.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.60-7.58 (m, 12H), 7.48-7.37 (m, 11H), 7.17 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 5.06 (s, 4H), 4.26 (t, *J* = 4.4 Hz, 2H), 3.87 (t, *J* = 4.4 Hz, 2H), 3.74-3.40 (br, PEO backbone), 3.29 (s, 3H); ¹⁹F{¹H} NMR (376 MHz, acetone-*d*₆): δ = -78.96; ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, acetone-*d*₆): δ = 17.26 [*J*(Pt,P) = 1114.2 Hz].

Critical micelle concentration of **IV-1-TfO** by dye incorporation

Critical micelle concentration of **IV-1-TfO** was determined according to the method reported in the literature.¹¹ A 20 μL aliquot of a 2.0×10⁻³ M solution of Nile Red (NR) in methanol was transferred to 2 mL of an aqueous solution **IV-1-TfO** (7.6×10⁻⁶ to 5.8×10⁻⁵ M). The solutions were kept in the dark for 20 hours. The absorbance at 585 nm was recorded at an ambient temperature.

Incorporation of trimesic acid by **IV-1-TfO**

Incorporation was conducted by reference to the literature.¹² A certain amount of trimesic acid (0-75 equivalent for **IV-1-TfO**) was added to the aqueous solution of **IV-1-TfO** (5×10^{-5} M). The suspended mixture was irradiated by ultrasound for 5 min and vigorously stirred for 15 min at room temperature. The mixture was kept in the dark for 60 min. After removal of undissolved trimesic acid through kiriyama filter paper (pore size: 1 μ m), the absorption spectra, emission spectra, and average particle sizes of the resulting solution were measured within 15 min after the preparation of solution.

Incorporation of trimesic acid and Nile Red by **IV-1-TfO**

Incorporation was conducted by reference to the literature.^{11,12} Trimesic acid (25 or 50 equivalent for **IV-1-TfO**) were incorporated into **IV-1-TfO** (5×10^{-5} M) according to the incorporation method of trimesic acid by **IV-1-TfO**. The incorporation of Nile Red into **IV-1-TfO** containing trimesic acid was in the same manner as critical micelle concentration of **IV-1-TfO** by dye incorporation.

Crystallographic data for complex **II-1** and **II-2-ClO₄**.

	II-1	II-2-ClO₄
Chemical formula	C ₄₁ H ₃₁ F ₆ O ₄ Pt _{0.5} S ₃ ·CH ₃ CN	C ₄₇ H ₃₈ ClN ₅ O ₄ PtS ₃ ·3CH ₃ CN
Formula weight	960.49	1186.73
crystal size (nm)	0.48×0.08×0.04	0.19×0.14×0.03
Temperature (K)	90	90
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.376(6)	37.940(4)
<i>b</i> (Å)	14.038(8)	16.2165(18)
<i>c</i> (Å)	14.545(8)	16.9118(19)
α (°)	74.877(10)	90.00
β (°)	84.341(10)	106.346(1)
γ (°)	89.147(10)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	2031.1(2)	9984.6(19)
<i>Z</i>	2	8
μ (mm ⁻¹)	1.961	3.033
<i>F</i> (000)	968	4768.0
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.570	1.579
No. of data	22905	27364
No. of unique data	8863	10991
No. of variables	538	615
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0189	0.0468
<i>R</i> (All reflections)	0.0189	0.0600
<i>R</i> _w (All reflections)	0.0498	0.1360
GOF	1.038	1.038

Crystallographic data for complex **II-4** and **II-6**.

	II-4	II-6
Chemical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{PtS}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_3\text{PPt}$
Formula weight	1395.24	578.37
crystal size (nm)	0.32×0.29×0.06	0.27×0.02×0.02
Temperature (K)	90	90
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.825(2)	24.183(7)
<i>b</i> (Å)	14.664(3)	21.067(6)
<i>c</i> (Å)	18.056(4)	6.9779(19)
α (°)	81.016(2)	90.00
β (°)	85.583(2)	95.327(4)
γ (°)	88.876(2)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	2822.6(10)	3539.8(17)
<i>Z</i>	2	8
μ (mm ⁻¹)	2.729	8.050
<i>F</i> (000)	1392.0	2192.00
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.641	2.170
No. of data	31492	19293
No. of unique data	12297	7729
No. of variables	697	470
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0326	0.0189
<i>R</i> (All reflections)	0.0343	0.0599
<i>R</i> _w (All reflections)	0.0951	0.1436
GOF	1.061	0.949

Crystallographic data for complex **III-2-Cl** and **III-2-BF₄**.

	III-2-Cl	III-2-BF₄
Chemical formula	C ₄₀ H ₃₄ N ₂ PPtS ₂ Cl·CHCl ₃	C ₄₀ H ₃₄ BF ₄ N ₂ PPtS ₂ ·H ₂ O·CH ₃ OH
Formula weight	987.74	969.77
crystal size (nm)	0.30×0.20×0.05	0.32×0.09×0.07
Temperature (K)	90	90
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁	P-1
a (Å)	11.4766(4)	10.0406(7)
b (Å)	9.6619(3)	14.1142(10)
c (Å)	18.1480(6)	14.7104(10)
α (°)	90.00	74.4260(10)
β (°)	96.764(1)	80.2570(10)
γ (°)	90.00	84.3080(10)
V (Å ³)	1998.3(1)	1976.0(3)
Z	2	2
μ (mm ⁻¹)	3.941	3.740
F (000)	976.00	964.00
D _{calcd} (g/cm ³)	1.641	1.630
No. of data	32342	22323
No. of unique data	8820	8612
No. of variables	452	495
R (I > 2σ(I))	0.0479	0.0208
R (All reflections)	0.0547	0.0213
Rw (All reflections)	0.1284	0.0569
GOF	1.059	1.065

References

1. T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8653.
2. S. Okeya, H. Sazali, M. Ogita, T. Takemoto, Y. Onuki, Y. Nakamura, B. K. Mohapatra, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1978.
3. J.-Y. Cho, K. Y. Suponisky, J. Li, T. V. Timofeeva, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4090.
4. P. S. Pregosin, F. Wombacher, A. Albinati, F. Lianza, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 249.
5. F. P. Fanizzi, G. Natile, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3173.
6. A. Díez, J. Forniés, S. Fuertes, E. Lalinde, C. Larraz, J. A. López, A. Martín, M. T. Moreno, V. Sicilia, *Organometallics* **2009**, *28*, 1705.
7. K. Okamoto, T. Yamamoto, M. Akita, A. Wada, T. Kanbara, *Organometallics* **2009**, *28*, 3307.
8. a) T. Kanbara, K. Okada, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1860.
b) M. Akaiwa, T. Kanbara, H. Fukumoto, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4192.
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
10. A. Köllhofer, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1416.
11. D. Takeuchi, A. Inoue, F. Ishimaru, K. Osakada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 959.
12. K. Kondo, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2308.

本研究に関する論文および学会発表等

本研究に関する論文

第 2 章

Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Platinum(II) Complexes Containing a Disulfanenitrile Ligand

Hiroya Honda, Takayoshi Fujii, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2013**, 86, 608.

第 3 章

Emission Behavior of Secondary Thioamide-Based Cationic Pincer Platinum(II) Complexes in the Aggregate State

Hiroya Honda, Yasuyuki Ogawa, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 1865.

第 4 章

Aggregation-induced emission behavior of a pincer platinum(II) complex bearing a poly(ethylene oxide) chain in aqueous solution

Hiroya Honda, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
J. Organomet. Chem. **2014** in press (DOI:10.1016/j.jorganchem.2014.08.030).

本研究に関する学会発表

< 国際 >

1. Hiroya Honda, Yasuyuki Ogawa, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
‘Aggregation-Induced Emission of SCS Pincer Pt(II) Complexes with Secondary Thioamide Units’,
4th Asian Conference on Coordination Chemistry (05S3-P07, November, 2013, Jeju).

< 国内 >

1. 本田寛哉, 藤井孝宜, 桑原純平, 神原貴樹, 「ジスルファンニトリル配位子を有する白金(II)錯体の合成, 構造および発光特性」, 錯体化学会第 61 回討論会 (口頭発表, 2Ab-09, 岡山, 2011 年 9 月).
2. 本田寛哉, 小川泰幸, 桑原純平, 神原貴樹, 「凝集誘起発光特性を示す SCS ピンサー型白金錯体」, 日本化学会第 92 春季年会 (口頭発表, 4G2-40, 神奈川, 2012 年 3 月).

3. 本田寛哉, 小川泰幸, 桑原純平, 神原貴樹, 「第二級チオアミド基を持つ SCS ピンサー型白金(II)錯体の凝集状態での光学特性」, 錯体化学会第 62 回討論会 (口頭発表, 2FB-06, 富山, 2012 年 9 月).

4. 本田寛哉, 小川泰幸, 桑原純平, 神原貴樹, 「第二級チオアミド基を有する SCS ピンサー型白金錯体の凝集状態での発光挙動」, 日本化学会第 93 春季年会 (口頭発表, 2B5-50, 滋賀, 2013 年 3 月).

研究助成

1. 2013 年 4 月 平成 25 年度 財団法人日本科学協会 笹川科学研究助成

謝辞

本論文は、筆者が筑波大学大学院 数理物質科学研究科において行った研究成果をまとめたものです。多くの方々にご指導、ご協力を賜り、本論文を書き上げることができました。ここに記して感謝を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、細部にいたる丁寧なご指導を賜りました筑波大学大学院 数理物質系物質工学域 神原貴樹教授に深く感謝申し上げます。充実した研究環境を与えて頂き、貴重な経験をすることができました。心より御礼申し上げます。

筑波大学大学院 数理物質系物質工学域 松石清人教授，山本洋平准教授，産業技術総合研究所 崔準哲准教授には、ご多用の折、副査をお引き受けいただきました。また、貴重なご意見を賜りましたこと、深く感謝申し上げます。

本研究や本論文の作成において、数多くのご指導、ご助言を賜りました筑波大学大学院 数理物質系物質工学域 桑原純平講師に深く感謝申し上げます。本研究で行った X 線構造解析では、特別にお世話になりました。心より御礼申し上げます。

本論文の第 2 章の研究において、数多くの有益なご助言を賜りました日本大学大学院 藤井孝宜教授に深く感謝申し上げます。また、新奇な配位子 ndsdsd をご提供して下さい、心より御礼申し上げます。

発光寿命測定でお世話になりました筑波大学大学院数理物質系化学域 西村賢宣准教授に深く御礼申し上げます。

筑波大学大学院数理物質系化学域 鍋島研究室の方々には、発光量子収率の測定をさせていただきました。心より感謝いたします。

AFM 観察や元素分析等でお世話になりました筑波大学研究基盤総合センター 分析部門の職員の方々に深く感謝いたします。

事務補佐の染矢香代氏には、事務手続きや書類作成などで大変お世話になりました。深く感謝いたします。

博士課程の先輩として実験や研究生活において有益なご助言を頂きました崔星集博士に心より感謝いたします。

博士課程を共に過ごした同期の内田奈津子氏，山縣拓也氏には大変お世話になりました。お互いに切磋琢磨できる同期がいたおかげで，本論文を作成することができました。心より感謝いたします。

研究生生活を共に過ごした相木彰太氏，大塚直也氏，掛札隆太氏，平山貢氏、藤波洋平氏、星野純一氏、村上隆俊氏，小畑紅生氏，小宮山陽子氏，高橋宏達氏，立田真大氏，山田晃氏，Zhi Ruoxi氏，木島雄平氏，齋藤仁志氏，酒井優氏，関康裕氏，山崎光太郎氏，王志安氏，庵地輝氏，氏家義人氏，熊田達也氏，倉持政広氏，高瀬直人氏，山脇和馬氏，志水大和氏，陳捷然氏，藤江陽平氏，藤浦健斗氏，柳弘太氏，川崎龍矢氏，木村拓也氏，佐藤剛大氏，土田渉氏に感謝いたします。後輩の皆様方のおかげで充実した研究生生活を送ることができました。

最後に，常に温かく見守り，研究生生活を支援してくださった家族に心より感謝申し上げます。

2014 年 9 月

本田 寛哉