

C[^]N[^]C 三座配位子を有する発光性 N-ヘテロ環状カルベン白金(II)錯体の合成と光物性

(北大院総化¹・北大院理²) ○齋藤 大将¹・吉田 将己²・小林 厚志²・加藤 昌子²
 Synthesis and Photophysical Properties of Luminescent N-Heterocyclic Carbene Platinum(II) Complexes with C[^]N[^]C Tridentate Ligands (*Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.*¹; *Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ.*²) ○Daisuke Saito,¹ Masaki Yoshida,² Atsushi Kobayashi,² Masako Kato²

N-heterocyclic carbenes are stable and useful ligands that can provide strong ligand fields. We recently succeeded in the construction of Pt(II)-NHC complexes with a C[^]N bidentate chelate ligand which exhibited red to blue intense luminescence in the solid state at room temperature.¹⁾ In this study, three cationic Pt(II) complexes (Fig.1) bearing a C[^]N[^]C tridentate NHC ligand were synthesized and the crystal structures and the photophysical properties were investigated. The nearest intermolecular Pt...Pt distances in the crystals were found to be 3.723(5) Å (**Cl**), 3.8212(3) Å (**Br**), and 6.0609(5) Å (**AN**), which are significantly larger than twice the van der Waal radius of Pt (3.5 Å), suggesting the absence of Pt...Pt interactions. Broad emission spectra (Fig. 2) were observed for all the complexes in the solid state at room temperature, and the maximum wavelengths (**Cl**: 601 nm, **Br**: 629 nm, **AN**: 532 nm) were changed depending on the auxiliary ligands. The DFT calculations suggested that the emission was originated from the ³MLCT state.

Keywords : N-heterocyclic carbene; Metal-metal interaction; Luminescent complex; Platinum complex; Photoluminescence

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) は、強い配位子場を持つ安定な配位子として、近年発光性錯体の構築にも多用されている。我々は最近、C[^]N 二座キレートとなる NHC を用いて、白金間相互作用由来の赤色から青色までの強発光を示す一連の白金(II)錯体構築に成功した。¹⁾ 本研究では、二つの NHC を含む C[^]N[^]C 三座配位子の効果を検証するために、三種のカチオン性白金(II)錯体 (Fig.1) を合成した。単結晶 X 線構造解析に基づく結晶構造と光物性について検討を行った。

結晶中 (PF₆⁻塩) の最近接白金間距離は 3.723(5) Å (**Cl**), 3.8212(3) Å (**Br**), 6.0609(5) Å (**AN**) であり、白金間相互作用がないことが示唆された。いずれの錯体も室温固体状態でブロードな発光が観測され (Fig.2)、その発光極大波長 (**Cl**: 601 nm, **Br**: 629 nm, **AN**: 532 nm) は補助配位子により変化した。DFT 計算の結果より ³MLCT 性の発光であることが示唆された。詳細な光物理特性については当日報告する。

1) D. Saito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 18723.

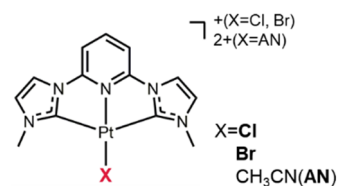


Fig. 1 Structural formulas

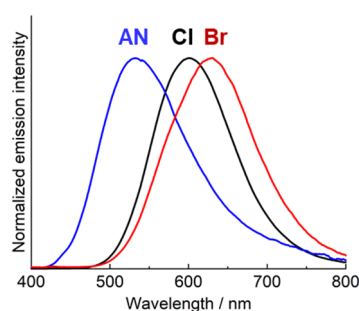


Fig.2 Emission spectra
(RT, solid, λ_{ex} = 350 nm)