



Title	Trans -ビス（イミノアゾレート）白金（II）錯体の 励起状態の分子構造とりん光特性制御
Author(s)	川守田, 創一郎
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2026, 16, p. 118- 121
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/106251
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Trans-ビス(イミノアゾレート)白金(II) 錯体の励起状態の分子構造とりん光特性制御

川守田 創一郎

大阪大学 大学院基礎工学研究科

1. はじめに

遷移金属錯体は、重原子効果と金属 d 軌道・配位子軌道の相互作用により多彩なりん光性を示すため、有機 EL、環境応答型センサー、イメージング材料など幅広い分野への応用が期待されている。これらの材料のりん光性を高効率化するには、励起状態における分子骨格の剛直性が重要とされる。励起状態の構造が柔軟な白金(II) 錯体は発光において不利であり、励起状態で大きな構造変形が生じ、三重項励起状態 T_1 と基底状態 S_0 の最低エネルギー交差点 (MECP) へ到達しやすくなることが、室温での発光効率を低下させる主要因と考えられている。この背景の元、申請者らは、構造柔軟性の高いイミン部位を有し、一般には発光に不利と考えられるイミノメチルアゾレート白金(II) 錯体を対象として、分子構造の拘束によって失活経路への到達を妨げる設計法を継続的に検討してきた[1-5]。その過程で、これらの錯体は発光性に乏しいとの予想に反し、配位子構造や会合構造を適切に制御することで、一部の錯体の特異的に強い発光を示すことを実験的に見いだしている。

本研究では、この一連の知見を二つの段階に分けて発展させた。第一の段階では、同一の trans-ビス(イミノメチルアゾレート)白金(II) 骨格を持ちながらアゾール環の種類と窒素位置のみが異なる錯体イミノピラゾレート (1)、2-イミノイミダゾレート (2)、5-イミノイミダゾレート (3)、イミノピロレート (4)、を比較し、どのアゾール骨格が強い室温りん光を与えるかを明らかにした。第二の段階では、そこで最も高い発光性を示したピラゾレート骨格に着目し、配位平面の湾曲と分子内 C-H $\cdots$ N 相互作用がりん光効率をどのように制御するかを検討した。

いずれの段階においても、放射速度定数 k_r を支配するスピン軌道相互作用と遷移確率、および非放射速度定数 k_{nr} を支配する T_1/S_0 間 MECP への到達障

壁を、実験と量子化学計算の両面から個別に評価した。これにより、骨格選択と置換基効果の両面から発光制御の指針を得ることを目的とした。

2. 研究方法

錯体 1(C₅H₁₁)-4(C₅H₁₁) について、脱気 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) 溶液中で 298 K および 77 K における吸収・発光スペクトル、発光量子収率 Φ および発光寿命 τ を測定した。 Φ と τ から、 $k_r = \Phi/\tau$ および $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$ をそれぞれ算出した。298 K と 77 K の結果を比較することで、非放射失活の温度依存性を評価した。

量子化学計算は大阪大学のスーパーコンピュータ SQUID の cpu ノードを用い、量子化学計算ソフトである ORCA を用いて実施した。アゾール骨格を比較した錯体 1(C₅H₁₁)-4(C₅H₁₁) については B3LYP/def2-TZVP レベルで S_0 、 T_1 および S_0/T_1 間の MECP を最適化し、ピラゾレート骨格内の置換基効果を検討した錯体 1(vC₁₀)、1(vC₁₂)、1(C₅H₁₁)、1(CH₂Ph) および 1(CH₂CF₃) については長距離補正を含む CAM-B3LYP/def2-TZVP レベルで同様の最適化と MECP 探索を行った。いずれも RIJCOSX 近似と def2/J 補助基底を併用し、ZORA による相対論的 TDDFT 計算および RI-SOMF(1X) 法により励起エネルギー、振動子強度およびスピン軌道相互作用を求めた。分子内 C-H $\cdots$ N 相互作用については、NBO 解析、NCI 解析を併用して評価した。

3. アゾール骨格の違いによる発光性の比較

まず、同一の trans-ビス(イミノメチルアゾレート)白金(II) 骨格を持ち、アゾール環の種類と窒素位置のみが異なる錯体 1(C₅H₁₁)-4(C₅H₁₁) (図 1) を比較し、アゾール骨格の違いが室温りん光に与える影響を検討した。

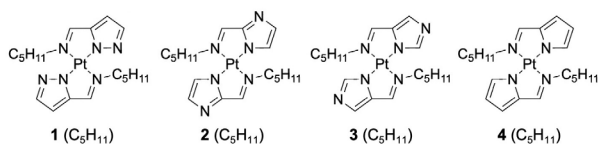


図1 検討したピラゾレート、イミダゾレートおよびピロレート白金(II)錯体 **1**(C₅H₁₁)-**4**(C₅H₁₁)。

3.1. アゾール骨格に依存する発光性

298 K ではピラゾレート錯体 **1**(C₅H₁₁) が量子収率 0.42 の強い黄色りん光を示し、2-イミノメチルイミダゾレート錯体 **2**(C₅H₁₁) は 0.13 の中程度の発光を示した。これに対し、5-イミノメチルイミダゾレート錯体 **3**(C₅H₁₁) およびピロレート錯体 **4**(C₅H₁₁) はほぼ非発光であった。ところが 77 K では、全錯体が量子収率 0.60-0.71 というほぼ同水準の強いりん光を示した(図2)。この顕著な温度依存性は、アゾール骨格による発光性の差が電子的な発光禁制によるものではなく、室温付近で活性化される非放射失活経路の起こりやすさに由来することを強く示唆している。

速度定数を見ると、錯体 **1**(C₅H₁₁) の発光寿命は 4.60 μs であり、 $k_r = 9.14 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{nr} = 12.62 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ であった。錯体 **2**(C₅H₁₁) では k_r が $3.19 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ へ低下し、 k_{nr} は $21.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ へ増加した。錯体 **3**(C₅H₁₁) および **4**(C₅H₁₁) は室温での発光が弱く、速度定数を信頼性よく算出できなかったが、77 K では k_{nr} が $1.03\text{--}5.55 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ まで全錯体で低下し、強発光化した。すなわち、アゾール骨格の違いは k_r と k_{nr} の両方に影響するものの、室温での発光性を大きく左右しているのは k_{nr} の変化であることが分かる。

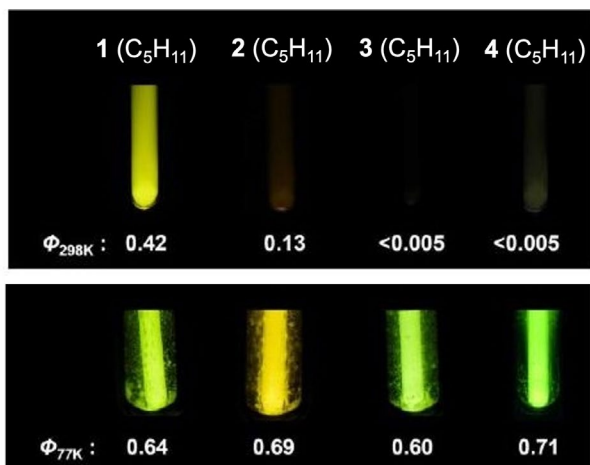


図2 錯体 **1**(C₅H₁₁)-**4**(C₅H₁₁) の 298 K (上) および 77 K (下) における発光と量子収率。

3.2. MECP を経由する非放射失活

S₀ および T₁ の最適化構造はいずれの錯体でも概ね平面四配位構造を保持したのに対し、MECP では全錯体に共通してイミン C=N 部位が N-Pt-N 平面から大きく折れ曲がった構造をとった。すなわち、アゾール環の種類が異なっても、柔軟なイミン部位の面外変形が非放射失活への共通の入口となっていることが構造最適化から確認された。

そこで、室温で観測された k_{nr} の差を構造変形に要するエネルギーの観点から説明するため、数値振動解析により T₁ 極小点と MECP の Gibbs 自由エネルギーを求めた(図3)。T₁-MECP 自由エネルギー障壁 ΔΔG は、錯体 **1**(C₅H₁₁)-**4**(C₅H₁₁) についてそれぞれ 20.2、17.0、18.0、16.4 kcal mol⁻¹ であり、 k_r が最も大きく k_{nr} が最も小さい錯体 **1**(C₅H₁₁) が最大の障壁を持ち、逆にほぼ非発光の錯体 **4**(C₅H₁₁) が最小の障壁を持った。絶対値や錯体間の細かな差を完全には再現できないものの、錯体 **1**(C₅H₁₁) で k_{nr} が抑制されるという全体傾向は実験結果と整合していた。錯体 **1**(C₅H₁₁) の強い室温りん光は、大きな k_r と高い ΔΔG の双方に由来すると考えられる。

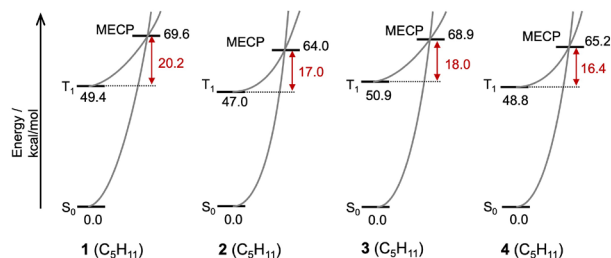


図3 錯体 **1**(C₅H₁₁)-**4**(C₅H₁₁) の S₀、T₁ および MECP の相対自由エネルギー。赤矢印は ΔΔG(T₁-MECP) を示す。

4. ピラゾレート骨格内での置換基による連続的な発光制御

3章の結果から、ピラゾレート骨格を持つ錯体 **1**(C₅H₁₁) が四つの中で最も優れた室温りん光を示すことが明らかになった。そこで次に、このピラゾレート骨格の中でさらに発光性を改善できるかを検討するため、イミン窒素上の置換基のみを系統的に変化させた trans-ビス(イミノメチルピラゾレート)白金(II)錯体 **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂)、**1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) お

および **1**(CH₂CF₃) と、分子内水素結合を形成できないピロレート類縁体 **4**(vC₁₀)、**4**(vC₁₂)、**4**(C₅H₁₁)、**4**(CH₂Ph) および **4**(CH₂CF₃) を合成し、比較した(図 4)。

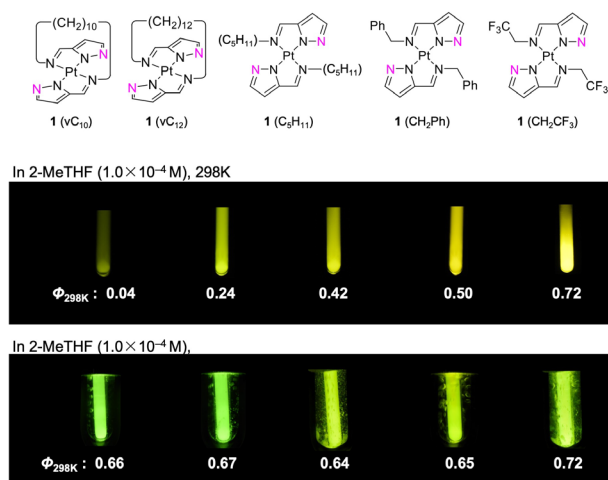


図 4 ピラゾレート錯体 **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂)、**1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) の分子構造と、2-MeTHF 中における 298 K および 77 K での発光。

4.1. 置換基によるりん光効率の制御

365 nm 照射下において、ピラゾレート錯体 **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂)、**1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) は室温で黄色りん光を示した。一方、対応するピロレート錯体 **4**(vC₁₀)、**4**(vC₁₂)、**4**(C₅H₁₁)、**4**(CH₂Ph) および **4**(CH₂CF₃) は同一条件でほぼ非発光であった。これらピラゾレート錯体の発光極大は 532-542 nm であり、発光量子収率は **1**(vC₁₀) の 0.04 から **1**(CH₂CF₃) の 0.72 まで連続的に増加した。すなわち、イミン窒素上の置換基を変えるだけで、量子収率は約 20 倍にまで増強された。

速度定数を比較すると、 k_r は **1**(vC₁₀) の $7.31 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ から **1**(CH₂CF₃) の $17.33 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ へ約 2.4 倍増加した。これに対し、 k_{nr} は $114.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ から $6.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ へ約 17 分の 1 まで低下した。したがって、この発光増強の主因は非放射失活の大幅な抑制であり、これに放射遷移確率の増加が加わったものと結論した。77 K で錯体間の k_{nr} の差が縮小したことも、熱活性化失活の寄与を支持した。

4.2. 配位平面の湾曲角と分子内水素結合

最適化した S₀ 構造から、二つのピラゾール環のなす角 $\angle AB$ と分子内 C-H $\cdots$ N 距離を抽出した。ポリメチレン鎖で渡環した **1**(vC₁₀) および **1**(vC₁₂) では $\angle AB$ がそれぞれ 21.6° および 14.0° となり、配位子骨格が大きく湾曲した。一方、非渡環型の **1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) はほぼ平面構造をとった。また、C-H $\cdots$ N 距離は **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂) の約 2.5 Å から **1**(CH₂CF₃) の 2.231 Å まで短縮しており、置換基により分子内相互作用が段階的に強められることが示された。NBO 解析では、ピラゾール窒素の孤立電子対から C-H 結合の反結合性軌道への電子供与に由来する安定化エネルギーが、**1**(C₅H₁₁) の 1.88 kcal mol⁻¹ から **1**(CH₂CF₃) の 4.97 kcal mol⁻¹ へ増加し、NCI 解析および ¹H NMR の化学シフトも同じ傾向を示した。

4.3. MECP 探索による失活機構の解析

各錯体について T₁ 構造と S₀/T₁ 間の MECP を探索したところ、T₁ 構造は S₀ 構造と概ね類似しているのに対し、MECP ではイミン炭素および水素が配位平面外へ大きく変形しており、3 章で見た錯体 **1**(C₅H₁₁)-**4**(C₅H₁₁) に共通する変形様式と一致した。T₁ 極小点から MECP までのエネルギー差 $\Delta E(T_1 - \text{MECP})$ は、**1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂)、**1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) の順に 13.8、16.2、17.3、18.7、19.1 kcal mol⁻¹ と系統的に増加し(図 5)、発光量子収率の増加と対応した。最も湾曲した **1**(vC₁₀) は T₁ 構造が MECP 構造に近く、小さな変形で交差点へ到達できるのに対し、平面性が高く分子内 C-H $\cdots$ N 相互作用が強い **1**(CH₂CF₃) では、配位平面の変形と分子内相互作用の弱化的双方が必要となるため、障壁が大きく増大したと解釈される。

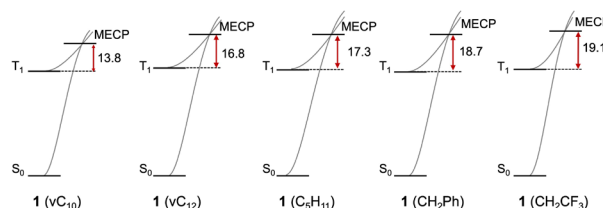


図 5 錯体 **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂)、**1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) の S₀、T₁ および MECP の相対エネルギー。赤矢印は T₁ 極小点から MECP へ到達するための障壁 $\Delta E(T_1 - \text{MECP})$ を示す。

この障壁は、実測値から得た $\ln(k_{nr})$ と良好な直線相関を示した (図 6)。MECP を熱活性化失活過程の遷移状態とみなすと、 $k_{nr}=A \exp(-E_a/RT)$ で表される Arrhenius 型の関係が期待され、計算で得た $\Delta E(T_1\text{-MECP})$ と実測 k_{nr} の対応は、室温での非放射失活が主として T_1 から MECP への熱的到達によって進行することを直接支持する結果である。図 6 に示すように、湾曲角が段階的に変化する **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂) および **1**(C₅H₁₁) では $\angle AB$ の増大に伴って T_1 構造が MECP 構造に近づき障壁が低下する一方、平面な **1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) では MECP へ近づく際に C-H $\cdots$ N 相互作用を部分的に切断する必要があり、相互作用が強いほど障壁が高くなる。骨格と置換基による発光性の差は、共通の MECP 失活機構として説明できた。

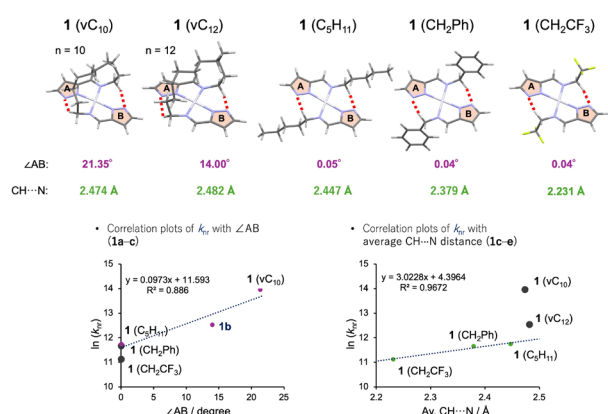


図 6 錯体 **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂)、**1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) の配位平面の湾曲角 $\angle AB$ および分子内 C-H $\cdots$ N 距離と、非放射速度定数 k_{nr} との相関。

5. まとめ

本研究では、アゾール骨格の選択とピラゾレート錯体の置換基設計により、柔軟な白金 (II) 錯体の室温りん光を制御できることを示した。量子化学計算から、配位平面の平面性と分子内 C-H $\cdots$ N 相互作用が MECP への到達を妨げ、非放射失活を抑制することが明らかになった。これらの結果は、分子全体を一様に剛直化するのではなく、失活に直結する局所変形を抑えることが有効な設計方針となることを示している。

構造と速度定数の相関を調べると、湾曲角が段階的に変化する **1**(vC₁₀)、**1**(vC₁₂) および **1**(C₅H₁₁) の比較では $\angle AB$ が大きいほど k_{nr} が増加し、ほぼ平面な **1**(C₅H₁₁)、**1**(CH₂Ph) および **1**(CH₂CF₃) の比較では C-H $\cdots$ N 距離が短いほど k_{nr} が低下すると同時に k_r が増加した。すなわち、非放射失活を支配する構造因子は一つではなく、湾曲角が変化する分子群では配位平面の歪みが、平面な分子群では分子内水素結合の強さが支配的となる、二段階の構造制御機構が明らかとなった。

参考文献

- [1] S. Huang, N. H.-T. Le, S. Kawamorita, S. Suzuki, T. Naota, *Chem. Lett.* **2025**, 54, upaf206.
- [2] N. H.-T. Le, R. Inoue, S. Kawamorita, N. Komiya, T. Naota, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9076-9086.
- [3] J. Adachi, T. Mori, R. Inoue, M. Naito, N. H.-T. Le, S. Kawamorita, J. P. Hill, T. Naota, K. Ariga, *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 406-415.
- [4] J. Adachi, M. Naito, S. Sugiura, N. H.-T. Le, S. Nishimura, S. Huang, S. Suzuki, S. Kawamorita, N. Komiya, J. P. Hill, K. Ariga, T. Naota, T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 889-897.
- [5] S. Kawamorita, S. Huang, A. Yoshida, S. Suzuki, T. Naota, *Chem. Eur. J.* **2025**, 31, e01670.