ISSN 2186-5647

P-50

O-N 配位子を有する Pt 錯体の合成とその立体化学

日大生産工(院)　○古川　聖　　日大生産工　津野　孝

1. 緒言

Pt錯体は，有用な蛍光機能材料として知られているが，結晶中における分子内，分子間の相互作用による構造の変化に伴い，発光の量子収率が大きく変化することが知られている。ポルフェリンやサレンなどの配位子を有する従来のPt錯体は，上下の配位平面が空いているため，結晶状態では自己集積が起こり，分子間エネルギー移動によって発光の量子収率が低くなる。Naotaら[1-2]は，*N*部位をメチレン鎖で架橋した渡環型Pt錯体を合成し，メチレン鎖の長さを変更することで，配座が変化し結晶状態での構造が変化することを明らかにした。また，パッキングされた結晶では，分子間相互作用(Pt-Pt相互作用や三次元水素結合ネットワーク)が異なり，発光の量子収率が変化することを明らかにした。

近年，Tsunoら[3]によって合成された光学活性*O-N*型二座配位子[(1-フェニルエチル)イミノ]メチルナフタノールを有する Pd(*O-N*)$_2$錯体(**1**, **2**)は，X線結晶構造解析により，**1**はBowl型，**2**はStep型配座をとることが明らかにされた(Figure 1)。これらの錯体は，ナフタレン環の分子間πスタッキングではなく，分子間CH-π相互作用により格子内でパッキングされていた。**1**，**2**の結晶構造に基づいて同族のPt錯体も同様の結晶構造をとることができれば，分子間でのエネルギー失活がなく，良好な発光特性を示すと考察した。また，ラセミ*O-N*型配位子を用いた同一構造の錯体であっても，結晶構造が異なり発光効率に差異が認められると予想した。

今回，キラル(*S,S*)-，ラセミ(*S,S*)/(*R,R*)-，メソ(*S,R/R,S*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体の合成(Scheme 1)ならびにその立体化学について報告する。

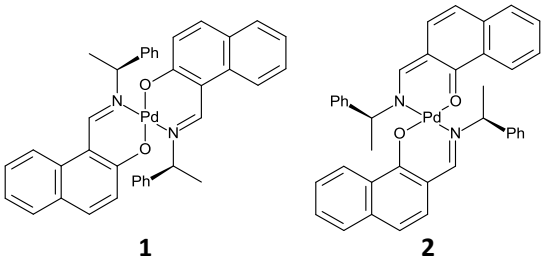
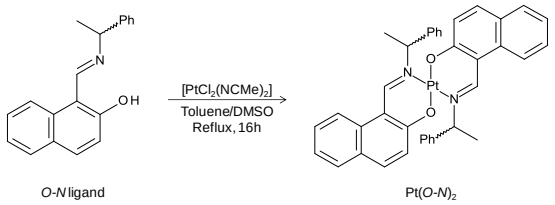


Figure 1. Pd(*O-N*)$_2$ complexes

2. 実験

キラル(*S,S*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体の合成: 窒素雰囲気下，Toluene/DMSO (20/5 mL)中で，[PtCl$_2$(MeCN)$_2$] (2.87 × 10^{-1} mmol), (*S*)-*O-N*型配位子 (2 eq.)，K$_2$CO$_3$ (12 eq.)を加え，80 ^{o}Cで16時間加熱した。冷却した反応溶液をAcOEt/H$_2$Oで抽出した。抽出液の濃縮残分をMeOHで洗浄し，CH$_2$Cl$_2$/Hexane で再結晶することで橙色結晶のキラル(*S,S*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体を得た(22%)。

ラセミ(*S,S*)/(*R,R*)- および メソ(*S,R/R,S*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体の合成: 配位子をラセミ*O-N*型配位子に変更し，上記と同様の方法で合成を行い，橙色粉末のラセミ(*S,S*)/(*R,R*)-およびメソ(*S,R/R,S*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体混合物(1 : 1)を得た(53%)。CH$_2$Cl$_2$/Hexaneに溶解させた溶液からの晶析成分より橙色結晶のメソ(*S,R/R,S*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体を得た。また，母液の濃縮残分をCH$_2$Cl$_2$/Hexaneで再結晶することで赤色結晶のラセミ(*S,S*)/(*R,R*)-Pt(*O-N*)$_2$錯体を得た。



Scheme 1. Preparation of Pt(*O-N*)$_2$ complexes

Synthesis and stereochemistry of Pt complexes with *O-N*-ligands

Sho FURUKAWA and Takashi TSUNO

3. 結果・考察

CH_2Cl_2/Hexane の再結晶からキラル(*S*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$錯体の単結晶が得られ，X線結晶構造解析を行った。キラル(*S*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$ 錯体は，**1** と同じ晶系Orthorhombic，空間群$P22_12_1$であった。配位子の*N*-*N*, *O*-*O*がPt^{2+}を挟んで*trans*配置をとり，Pt(II)中心の結合角の和が360.4°であった。二つのナフタレン環は，Bowl型の配座を取っており，そのBowl角は49.6°であった。これらの結果は，**1**のPd(II)中心の結合角の和360.6°とBowl角48.1°と近似する。さらに，分子間CH-π相互作用がフェニル水素とナフタレン環(2.61 Å)の間で認められた(Figure 2)。結晶構造，分子間相互作用ともに**1**と類似しており，分子内･分子間でのエネルギー失活を受けにくいと期待できる構造であることが明らかとなった。

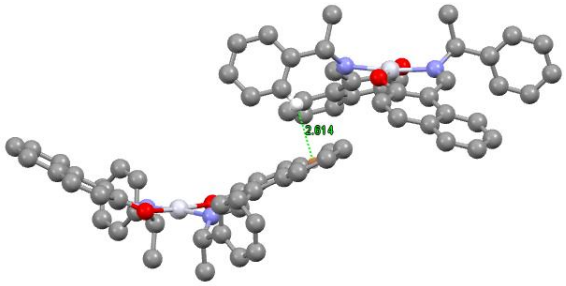


Figure 2. The intermolecular CH-π bond between *chiral*-(*S*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$ complexes.

ラセミ配位子を用いて調製したPt(*O*-*N*)$_2$錯体のNMRを測定した結果，二つのジアステレオマー(*S*,*S*)/(*R*,*R*)および(*S*,*R*/*R*,*S*)が1：1で生成していることを確認した。CH_2Cl_2/Hexane溶液より晶析した成分を分析したところ，ジアステレオマー比10 : 90となるメソ(*S*,*R*/*R*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$錯体過剰の結晶を得た。再度，CH_2Cl_2/Hexaneで再結晶することでメソ(*S*,*R*/*R*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$錯体の単結晶を得た。一方，母液の濃縮残分をCH_2Cl_2/Hexaneで再結晶をくり返すことでラセミ(*S*,*S*)/(*R*,*R*)-Pt(*O*-*N*)$_2$錯体の単結晶を得た。それぞれの結晶のX線結晶構造解析を行った。

最初に晶析した結晶はメソ(*S*,*R*/*R*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$ 錯体であり，晶系はTriclinic，空間群は$P\bar{1}$であった。2つのナフタレン環はPlanar型に近いStep型の配座を取り，分子間πスタッキングが2つのナフタレン環の間で認められた(Figure 3)。

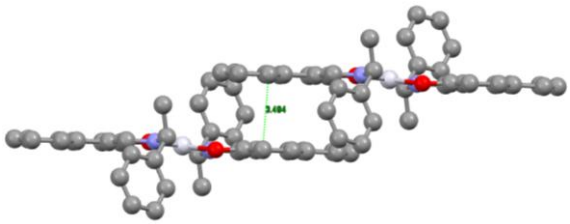


Figure 3. The intermolecular π-π stacking between *meso*-(*S*,*R*/*R*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$ complexes.

母液の再結晶から得た結晶は，(*S*,*S*)/(*R*,*R*) = 1：1のラセミ結晶であり，晶系Monoclinic，空間群$P2_1$，であった。キラル(*S*,*S*)-Pt(*O*-*N*)$_2$錯体は，Bowl型の配座であったのに対し，ラセミ(*S*,*S*)/(*R*,*R*)-Pt(*O*-*N*)$_2$-錯体は2つのナフタレン環がPlanar型に近い配座を取る。二つの同じエナンチオマー間でフェニル水素とナフタレン環で分子間CH-π相互作用(2.59 Å)が認められた(Figure 4)。

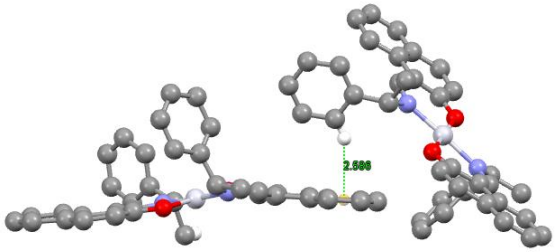


Figure 4. The intermolecular CH-π bond between *racemic*-(*S*,*S*)/(*R*,*R*)-Pt(*O*-*N*)$_2$ complexes.

4. 参考文献

1) Komiya, N.; Okada, M.; Fukumoto, K.; Jomori, D.; Naota, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6493-6496.

2) Komiya, N.; Okada, M.; Fukumoto, K.; Jomori, D.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4798-4811.

3) Tsuno, T.; Iwabe, H.; Brunner, H. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *400*, 262-286.