

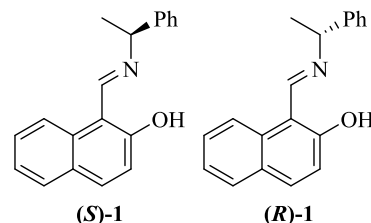
光学活性 $M(O-N)_2$ 錯体 ($M = Pt, Pd$) の共晶体の作製と結晶構造

日大生産工(院) ○李 鎬成

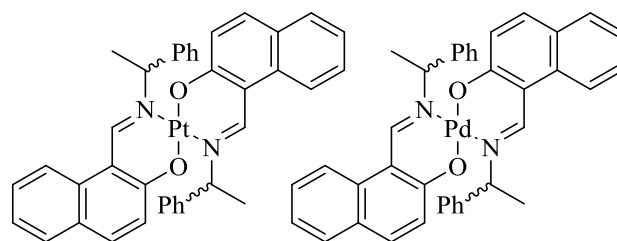
日大生産工 津野 孝 レーゲンスブルグ大 ヘンリ ブルナー

1. 緒言

Schiff 塩基はアルデヒド誘導体と第一級アミンの脱水縮合反応によって生成される化合物である。この化合物中の窒素の非共有電子対が属イオンに配位することから配位子として用いられ、近年このような配位子を使った錯体は有機 EL ディスプレイ¹⁾や蛍光センサー²⁾などの発光材料として研究されている。発光材料の錯体の中心金属として Pt が用いられる。しかし Schiff 塩基を有する Pt 錯体は平面四配座型構造を取る為、上下の配位平面が空いていることから自己集積型結晶を取り、金属間の分子間エネルギーの移動によって発光の量子収率が低下してしまう。Tsuno らは 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドと (*S*)-1-フェニルエチルアミンからなる光学活性 Schiff 塩基配位子を用いた金属錯体である $M(O-N)_2$ ($M = Pt, Pd$) 錯体の立体化学を報告し、また Pt に関する発光挙動についても報告した^{3,4)}。この二つの金属錯体は同一空間群を持ち、格子定数がほとんど同じである。異種金属による類似した構造の錯体から誘導される共晶体は、物理的性質や、化学的特性の観点からとても興味深い。このような共晶体に関する知見が数少ないため、本研究では同じ (*O-N*) 配位子を有する Pt, Pd 錯体の共晶体の作製及び、それらの結晶構造について報告する。



(O-N) ligands



(S,S)- or (R,R)-2

(S,S)- or (R,R)-3

Scheme 1. $M(O-N)_2$ complexes

2. 実験方法

(S,S)- or (R,R)-Bis[1-[(1-phenylethyl)imino]-methyl-2-naphthalenolato-*N,O*]platinum(II)⁴⁾ の合成 (2): 窒素雰囲気下シュレンク中に $[PtCl_2(NCMe)_2]$ (0.29 mmol), (*S*) 又は (*R*)-**1**³⁾ (0.58 mmol), K_2CO_3 (3.5 mmol) を加えた。DMSO/トルエン (5/20 mL) で 80 °C で 16 時間加熱させた。水/酢酸エチルで有機層を抽出し真空濃縮をした。残留物をメタノールで洗浄しジクロロメタン/ヘキサン で再結晶することで赤橙色の単結晶を得た(38%)。

(S,S)- or (R,R)-Bis[1-[(1-phenylethyl)imino]-methyl-2-naphthalenolato-*N,O*]palladium(II)³⁾ の合成 (3): 窒素雰囲気下シュレンク中に (*S*) 又

Preparation of Co-crystals of Optically Active $M(O-N)_2$ ($M = Pt$ and Pd) Complexes and Their Structure Analysis

Kousei LEE, Takashi TSUNO, and Henri BRUNNER

は (*R*)-**1** ³) (1.01 mmol)と KO^tBu (1.10 mmol)を加えて室温で 1 時間攪拌した後、PdCl₂ (0.5 mmol)を加えてさらに 16 時間攪拌した。溶液をセライトろ過した後、残留分をジクロロメタンで溶かし濃縮した。ジクロロメタン/ヘキサンで再結晶することで橙色の結晶を得た (84 %)。

3. 結果・考察

(*S,S*)-**2** と (*S,S*)-**3** の粉末を 1:1 のモル比率で混合させジクロロメタン/ヘキサンで再結晶し、析出した結晶を X 線構造解析した。この共晶体の晶系は orthorhombic であり、空間群は *P*₂₁₂₁₂ であった(**Fig. 1**)。しかし分子の構造が 1 分子で解析されていたため、Pt および Pd の混合比率が決定できなかった。しかしこの結晶の ¹H-NMR は、積分値から 1:1 の(*S,S*)-**2**, (*S,S*)-**3** を示した(**Fig. 2**)。365 nm の紫外線光を **2** に照射すると橙色の発光を呈するが、作製した共晶体では発光が抑えられ、わずかな橙色の発光を呈した(**Fig. 3**)。(*R,R*)-**2**/*(R,R)*-**3** の共結晶の作製も成功し、解析から 1:1 の混合結晶であった。

続いて (*S,S*)-**2**, (*R,R*)-**3** の共晶体を作製した。X 線構造解析は、晶系が monoclinic であり、空間群は *P*₂₁ で ¹H-NMR から 1:1 の混合結晶であった (**Fig. 4**)。(*R,R*)-**2**/*(S,S)*-**3** の共晶体も構造を解析し、1:1 の混合結晶であった。

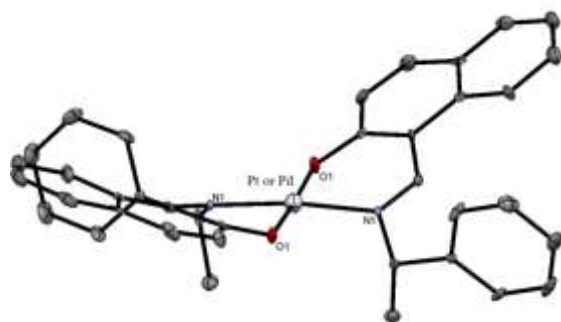


Fig. 1. Molecular structure of (*S,S*)-**2**/*(S,S)*-**3** in co-crystal. Space group *P*₂₁₂₁₂. *a* = 14.586 Å *b* = 11.116 Å *c* = 10.085 Å.

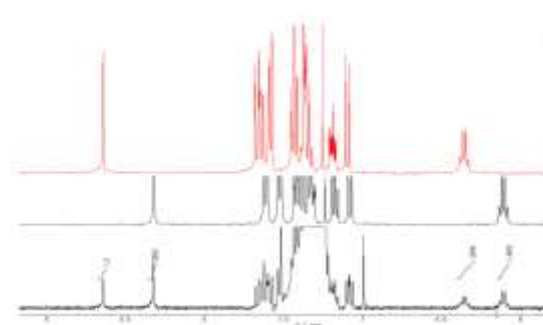


Fig. 2. ¹H-NMR Spectra of co-crystal of (*S,S*)-**2**/*(S,S)*-**3**. co-crystal (bottom), (*S,S*)-**2** (top), (*S,S*)-**3** (middle).



Fig. 3. Emission of complexes: 1: (*S,S*)-**2**, 2: co-crystal of (*S,S*)-**2**/*(S,S)*-**3**, 3: co-crystal of (*S,S*)-**2**/*(R,R)*-**3**, 4: co-crystal of (*R,R*)-**2**/*(S,S)*-**3**, 5: co-crystal of (*R,R*)-**2**/*(R,R)*-**3**.

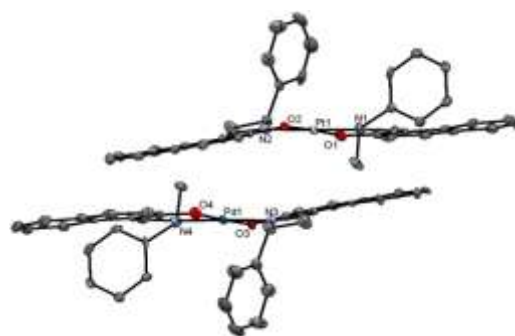


Fig. 4. Molecular structure of (*S,S*)-**2**/*(R,R)*-**3** in co-crystal. Space group *P*₂₁. *a* = 9.487 Å *b* = 15.663 Å *c* = 20.627 Å. β = 101.389°

4. 参考文献

- 1) Zhou, J.; Liu, Q.; Feng, W.; Sun, Y.; Li, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 395-465.
- 2) Wiznycia, A. V.; Desper, J.; Levy, C. J. *Chem, Commun.* **2005**, *37*, 4693-4695.
- 3) Tsuno, T.; Iwabe, H.; Brunner, H. *Inorg. Chem. Acta* **2013**, *400*, 262-286.
- 4) 古川 聖, 平成 27 年度日本大学生産工学研究科修士論文, **2016**.