

円偏光発光性キラル遷移金属錯体の開発

日大生産工 ○池下 雅広 近大・理工 松平 華奈 今井 喜胤
レーゲンスブルク大 Henri Brunner 日大生産工 津野 孝

1. 緒言

円偏光発光 (CPL; Circularly Polarized Luminescence) は、キラルな色素が示し得る発光特性であり、三次元ディスプレイやセキュリティデバイスなどの次世代光情報技術への応用を期待して、近年大きな注目を集めている。現在円偏光は、無偏光の発光源から円偏光フィルターを通して作り出されており、この方法ではフィルターによる光強度の大幅な減少が生じる。そこで、左右どちらかの円偏光が過剰なCPLを示すキラルな化合物を利用することで、フィルター無しに円偏光を作り出す技術の開発がエネルギー効率の向上に向けた重要な研究課題となっている (図 1)。Pt(II)やIr(III)錯体は中心金属の強いスピン軌道相互作用によって高効率な燐光発光を示すことが知られており、有機ELの発光素子材料に向けた研究が盛んに行われている²⁾。また近年では、円偏光有機ELデバイスの作成を目的としたCPL活性燐光性錯体の開発に注目が集まっており、高効率なCPLを示す材料の開発が望まれる。

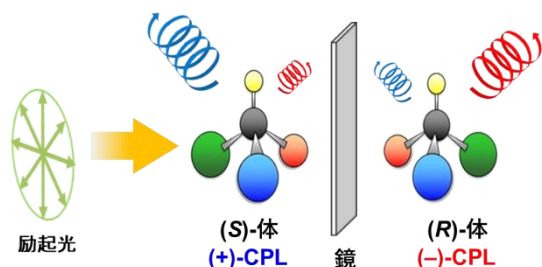
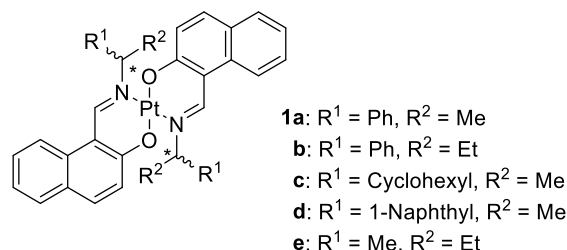


図 1. キラル分子の円偏光発光

本研究では、キラルな配位子を有する新規Pt(II)錯体**1a-e**の合成を行い、その構造とキラル光学特性の相関関係に関して調査を行った。その結果、嵩高い環状置換基 (Ph, Cyclohexyl, 1-Naphthyl) を有する**1a-d**は特異的なおわん型構造をとり、その構造歪みに基づいた円二色性 (CD) および CPL特性の向上が観測された。



2. 実験方法および測定方法

白金前駆体 PtCl₂(CH₃CN)₂ と対応する光学純粋なシッフ塩基型配位子を K₂CO₃ 存在下、DMSO/トルエン混合溶媒中で反応させることにより、Pt(II)錯体(*R,R*)-/(*S,S*)-**1a-e** を中程度の収率で得た。得られた白金錯体は ¹H, ¹³C NMR, HRMS, IR 測定により同定を行い、その構造は単結晶 X線構造解析により明らかにした。また、ジクロロメタン溶液・結晶・PMMA分散フィルム各状態における発光スペクトルを分光蛍光光度計により測定した。さらに、得られた物性データの理論的解析を Gaussian 16 を用いた DFT 計算によって行った。

Development of CPL-active Chiral Transition Metal Complexes

Masahiro IKESHITA, Kana MATSUDAIRA, Yoshitane Imai,
Henri Brunner, and Takashi Tsuno

3. 実験結果および考察

ジクロロメタン/ヘキサン混合溶媒からの再結晶により得られた結晶を用いて単結晶X線構造解析を行うことにより、(R,R)-1aの分子構造を明らかにした(図 2a)。(R,R)-1aは窒素上のフェニルエチル基とイミン水素の間の立体障害により、金属配位平面がおわん型に歪んだ構造を有していた。対照的に、窒素上にsec-ブチル基を有する(R,R)-1eは非常に平面性の高い構造を有しており(図 2b)、窒素上の置換基のかさ高さで金属配位平面の平面性を制御可能なことがわかった。

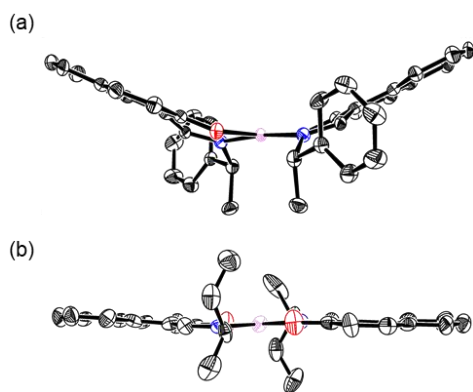


図 2. (a) (R,R)-1a、(b) (R,R)-1e の ORTEP 図

錯体 1a-e のジクロロメタン溶液中での CD スペクトルを測定したところ、1e では非常に弱いシグナルしか観測されなかったのに対し、1a-d では 420 nm 付近に¹MLCT/¹ILCT に帰属される負のコットン効果が観測された(図 3)。これは、単結晶X線構造解析によって得られた特異なボウル型構造に由来するものだと考えられる。さらに、錯体 1a は 10% PMMA フィルム分散状態において、紫外線照射化で 590 nm を発光極大とするオレンジ色発光を示した(図 4b)。この状態における CPL スペクトルを (R,R)-体、(S,S)-体それぞれについて測定したところ、590 nm を極大とするミラーイメージのスペクトル

が得られた(図 4a)。当日は得られた錯体の分子構造と光学特性について、DFT 計算による理論的考察を交えて議論を行う。

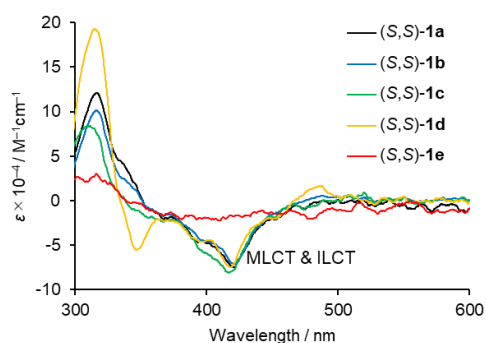


図 3. 1a-e のジクロロメタン溶液中での CD スペクトル

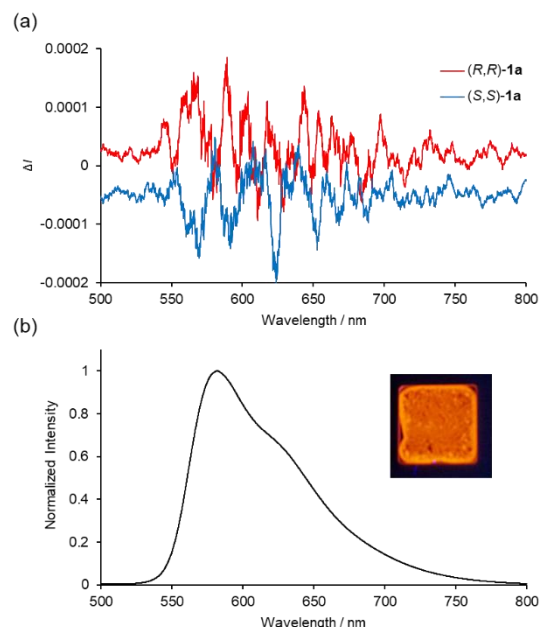


図 4. 1a の 10% PMMA 分散フィルム状態での (a) CPL, (b) 発光スペクトル

参考文献

- 1) a) E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. de La Moya, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488; b) *Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules* (Eds.: T. Mori), Springer **2020**.
- 2) a) Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* **2009**, 1267–1282; b) S. Huo, J. Carroll, D. A. K. Vezzu, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 1210–1245.