

## キラル Zn(II)錯体の配位幾何変化に基づく円偏光発光特性制御

日大生産工 ○池下 雅広・水書 百望・石川 貴大・津野 孝  
近大院総理工 松平 華奈・北原 真穂・今井 喜胤

## 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)。外部環境や外部刺激によって CPL の強度・色調・シグナル方向を制御可能な材料は、次世代光情報技術の開発の観点から特に興味を持たれる<sup>1)</sup>。本研究では、キラルシッフ塩基配位子を有する Zn(II)錯体 **1** および **2** の合成を行い、錯体 **1** が外部環境に依存した CPL 特性のシグナル反転を示すことを見出した (図 2)<sup>2)</sup>。単結晶 X 線構造解析および DFT 計算による考察からこの CPL シグナル反転は、配位子の不斉炭素によって誘発される  $\Delta$  および  $\Lambda$  の配位キラルティー変化が鍵となっていることが判明した。

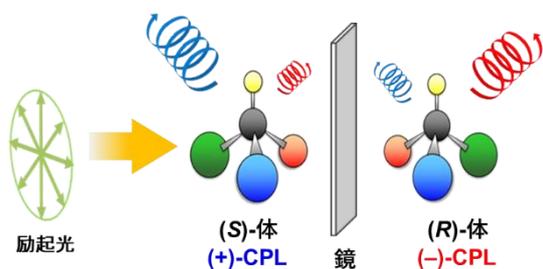
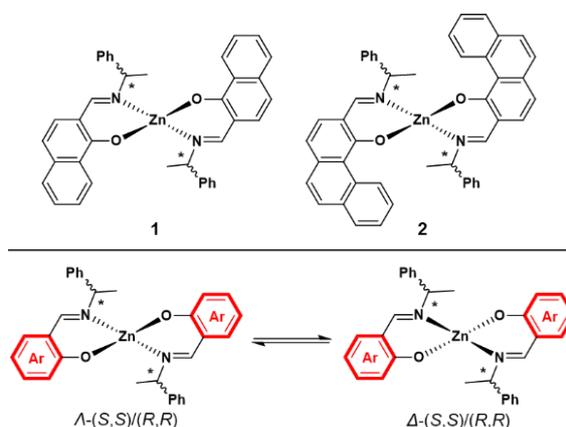


図 1. キラル分子の円偏光発光

図 2. 亜鉛錯体 **1** および **2** の構造と溶液中におけるジアステレオマー平衡。

## 2. 実験方法および測定方法

ZnCl<sub>2</sub> と光学純粋なシッフ塩基配位子を <sup>t</sup>BuOK 存在下、メタノール溶媒中室温で反応させ、対応する Zn(II)錯体 **1** および **2** を得た。得られた錯体は NMR・MS・元素分析測定によって同定を行い、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。また、ジクロロメタン溶液および KBr 分散ペレットの各状態における紫外可視吸収・発光・CPL 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。

## 3. 実験結果および考察

単結晶 X 線構造解析により錯体 (S,S)-**1** および (S,S)-**2** の分子構造を解析したところ、いずれの錯体においても四面体型の配位構造をとっていることが判明した (図 3)。興味深いことに、錯体の配

## Control of Circularly Polarized Luminescence of Chiral Zinc(II) Complexes through Coordination geometry Changes

Masahiro IKESHITA, Momo MIZUGAKI, Takahiro ISHIKAWA,  
Kana MATSUDAIRA, Maho KITAHARA, Yoshitane IMAI, and Takashi TSUNO

位キラリティーを配位原子の二面角 ( $\varphi = \text{O}(1)\text{--N}(1)\text{--O}(2)\text{--N}(2)$ ) から解析したところ、(S,S)-**1**は $\Delta$  ( $\varphi < 0$ )、(S,S)-**2**は $\Lambda$  ( $\varphi > 0$ )とそれぞれ真逆の配位キラリティーを有していることがわかった

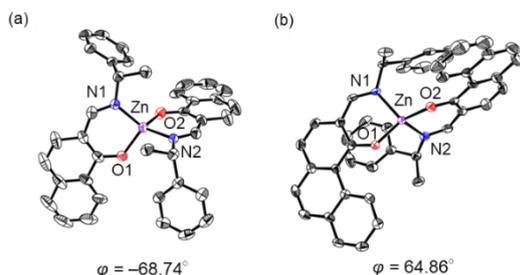


図 3. (a) (S,S)-**1**と(b) (S,S)-**2**の ORTEP 図.

錯体(S,S)-**1**および(S,S)-**2**は溶液状態において、 $\Delta$ -(S,S)-体および $\Lambda$ -(S,S)-体のジアステレオマー平衡を示し、 $\text{CDCl}_3$ 中での $^1\text{H}$  NMRスペクトルの積分比からその存在比はいずれの錯体においても $\Delta$ -(S,S)-体: $\Lambda$ -(S,S)-体 = 1 : 2と決定された。それぞれのジアステレオマーのシグナルは2D NMRによって帰属することに成功しており、NOESYスペクトルからは $\Delta$ -(S,S)-体では窒素上置換基のメチルプロトンと配位芳香環のペリ位のプロトンの相関が観測された一方で、 $\Lambda$ -(S,S)-体では観測されなかった(図 4)。これは単結晶X線構造解析により得られた立体配座と整合性のとれる結果である。

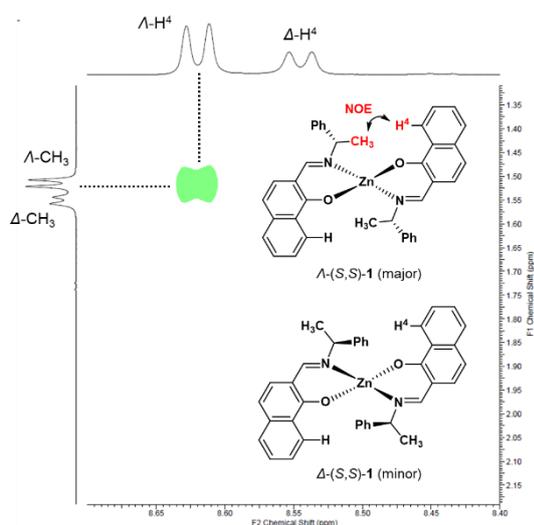


図 4. (S,S)-**1**の NOESY スペクトル.

錯体**1**および**2**はジクロロメタン溶液中において、紫外線照射下で青色の蛍光発光を示した(図 5 下図)。溶液状態におけるCPLスペクトルを測定したところ、いずれの錯体においても(S,S)-体では正、

(R,R)-体では負のミラーイメージのCPLを示した(図 5 上図)。一方、単結晶をKBr粉末とすり潰し作成したペレット状態においては、紫外線照射下で錯体**1**は青色、錯体**2**は黄緑色の蛍光発光を示した(図 6 下図)。KBrペレット状態におけるCPLスペクトルを測定したところ、錯体**1**では(S,S)-体で負、(R,R)-体で正のCPLを示し、これは溶液状態と反転する結果となった(図 6 上図)。このシグナル反転は錯体**1**が溶液状態では $\Lambda$ -(S,S)、KBrペレット状態では結晶状態と同様の $\Delta$ -(S,S)-体が主生成物であることが要因であると考えられる。

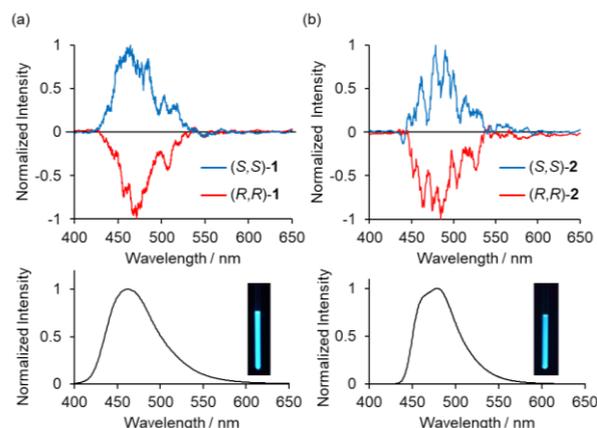


図 5. (a) **1**と(b) **2**の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液状態での CPL (上)・発光スペクトル(下).

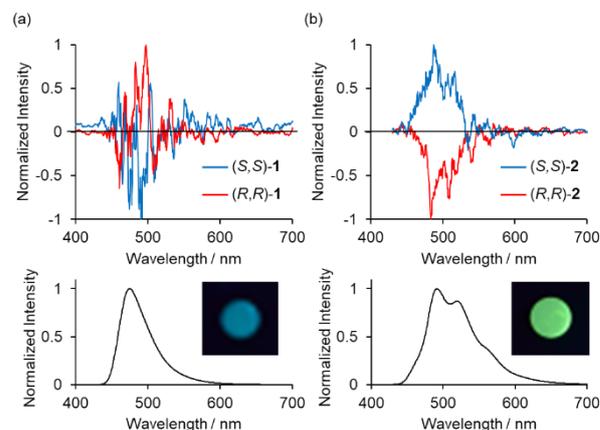


図 6. (a) **1**と(b) **2**の KBr 分散ペレット状態での CPL (上)・発光スペクトル(下).

#### 参考文献

- 1) J.-L. Ma, Q. Peng and C.-H. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15441–15454.
- 2) M. Ikeshita, M. Mizugaki, T. Ishikawa, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7503–7506.