

## らせん構造を有した新規円偏光発光性キラル白金(II)錯体の合成

日大生産工(院) ○渡邊 伸安 近大院総理工 北原 真穂・今井 喜胤  
日大生産工 池下 雅広・津野 孝

## 1. 緒言

円偏光発光 (CPL : Circularly Polarized Luminescence) は、分子が左回転または右回転の偏りを持つ光を発する現象である。一般的に CPL の性能を定量的に評価するための指標として異方性因子 ( $g$  値) が用いられ、 $g_{\text{lum}} = l_L - l_R / 0.5(l_L + l_R)$  という Kuhn 非対称性因子で表せる。ここでの、 $l_L$  と  $l_R$  は左円偏光発光強度と右円偏光発光強度を表し、この  $g_{\text{lum}}$  値が大きく発光強度の高い円偏光発光材料を開発することが、材三次元ディスプレイや光暗号通信などの高度な光情報プロセッシングなどへの応用の観点から非常に重要である。

らせん型金属錯体は、その構造に基づいてキラル光学特性を持つことから、多くの研究者を魅了し幅広く研究されている。特に、中心金属の重原子効果からりん光発光を示す白金錯体などは、円偏光発光を示す新規光学材料として期待され、有機 EL デバイスなどへの応用検討がなされている<sup>1)</sup>。

当研究室では、キラルな分子構造を持つ有機金属錯体を主な研究対象とし、次世代光学材料の開発を目的として研究を行っており、近年キラルな Schiff 塩基配位子を有した白金(II)錯体が溶液および高分子分散フィルム状態で円偏光発光を示すことを見出している<sup>2,3)</sup>。そこで、本発表では、キラル光学特性を有した材料の創出を目指し、配位子の芳香環の拡張によって新規らせん型白金錯体 $\mathbf{1}$ 及び参照化合物の白金錯体 $\mathbf{2}$ を合成した (Figure 1)。 $\mathbf{1}$ からは、らせん構造に基づいた比旋光度、円偏光二色性 (CD) 並びに CPL の向上が達成されたので報告する。

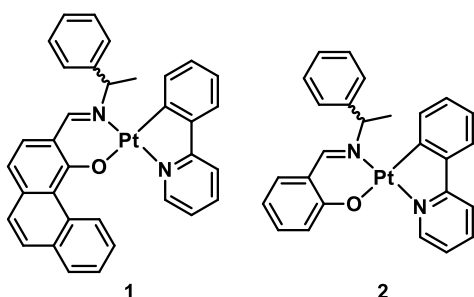


Figure 1. Structures of  $\mathbf{1}$  and  $\mathbf{2}$ .

## 2. 実験

フェナントレン骨格を有したキラル Schiff 塩基配位子は、ナフタレン及び無水コハク酸を出発物質として6段階の反応を経て合成した。不活性ガス雰囲気下において、キラル Schiff 塩基配位子と  $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-Cl})_2]$  ( $\text{ppy}$  = 2-フェニルピリジン) を DMSO/Toluene 混合溶液にて  $120^\circ\text{C}$  で一晚反応させ、ジアステレオマー混合物を GPC (Gel Permeation Chromatography) にて精製し *trans*-白金錯体 $\mathbf{1}$ を収率45%で得た。同様手順にて参照化合物である *trans*-白金錯体 $\mathbf{2}$ を収率62%で得た。 $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2}$ は NMR, IR および HRMS によって同定し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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. 結果・考察

$\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2}$  の NOESY 測定を行ったところ、 $\mathbf{1}$  では、フェナントレン骨格部分の水素 ( $\text{H}^a$ ) とピリジン環部分の水素 ( $\text{H}^b$ ) で相関関係があることを確認し、立体的に近いことが判明した。一方  $\mathbf{2}$  では、キラル配位子骨格部分の水素とピリジン環部分の水素の相関は確認できなかった (Figure 2)。

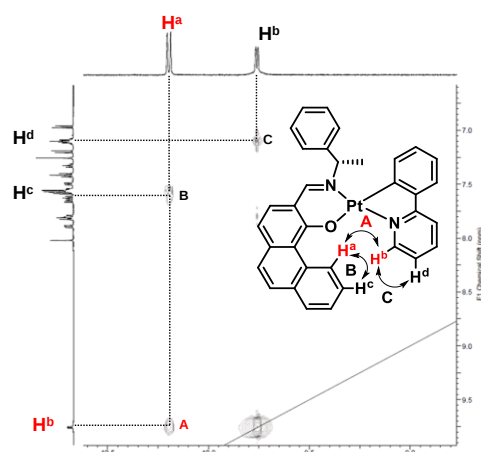
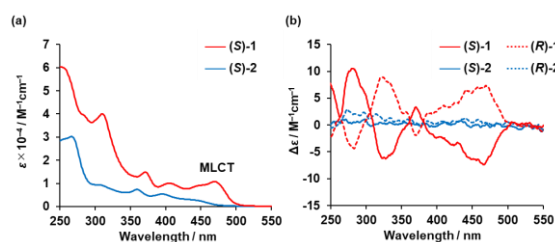


Figure 2. NOESY spectrum of (*S*)- $\mathbf{1}$  in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz, 298 K).

Synthesis of CPL-active Chiral Platinum(II) Complexes with Helical Structure.

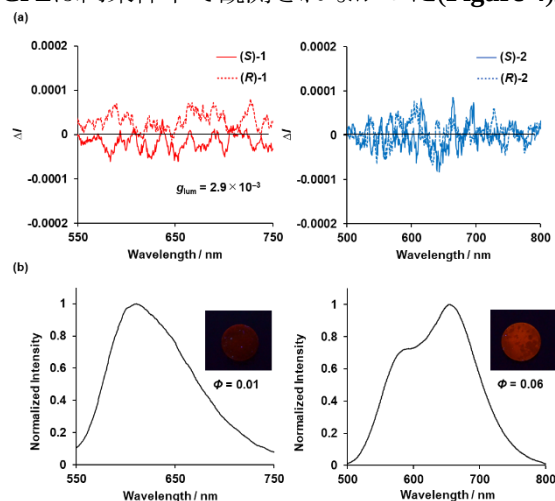
Shinya WATANABE, Maho KITAHARA, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA, and Takashi TSUNO

**1, 2**のUV-vis吸収測定を行ったところ、**1, 2**では400~500 nm付近にかけてMLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)由来の吸収帯が観測された(**Figure 3a**)。次に、CD測定を行ったところ、らせん構造を持つ**1**では明確なミラーイメージとなるコットン効果が得られたのに対し、**2**では微弱なコットン効果が得られた(**Figure 3b**)。この結果は**1**のらせん型分子構造がCDの向上に起因していることを示唆する。CDの増大に対して定量的な評価を行うため、異方性因子 $g_{\text{abs}} (= \Delta\epsilon / \epsilon)$ 値を算出した。ここで、 $\Delta\epsilon$ 、 $\epsilon$ はそれぞれモル円二色性並びにモル吸光係数で与えられる。**1**は、 $-6.98 \times 10^{-4}$ であり、**2**は $-8.50 \times 10^{-5}$ であることが算出され、異方性因子 $g_{\text{abs}}$ 値は約8倍の値を示した。



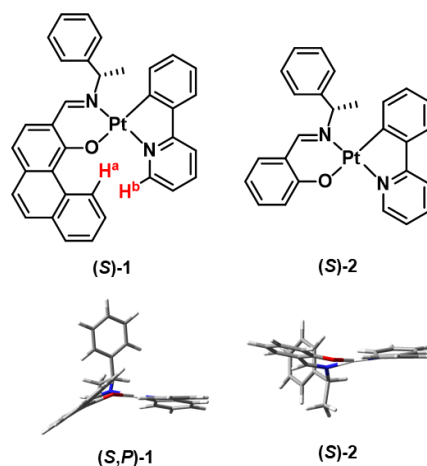
**Figure 3.** (a) UV-vis and (b) CD spectra of  $2.0 \times 10^{-4}$  M solution of **1** and **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

**1, 2**をKBr粉末とすり潰して作製したペレット状態において発光およびCPLスペクトル測定を行った。**1**は620 nm、**2**は590, 660 nm付近に発光極大ピークを持ち、発光量子収率 $\phi$ はそれぞれ0.01, 0.06であった。**1**のCPL測定を行ったところミラーイメージとなるスペクトルを観測することに成功し、異方性因子( $g_{\text{lum}}$ )が $2.9 \times 10^{-3}$ であることが求められた。一方、**2**のCPLは同条件下で観測されなかった(**Figure 4**)。



**Figure 4.** (a) CPL and (b) emission spectra of (S)- and (R)-**1** and **2** in the KBr-dispersed pellet state at 298 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm (**1**), 440 nm (**2**)).

Gaussian 16 を用いた DFT 計算(B3LYP/6-31G(d), LanL2DZ)によって、(S)-**1**, (S)-**2** の最適化構造を見積もった。**2**では、平面から少し歪んだお椀型構造をとることが予測された一方、**1**からは、 $\text{H}^{\text{a}}$ ,  $\text{H}^{\text{b}}$ に対応している水素が立体反発を起こし *P*-helicity を有していることが推定された。当日は、得られた錯体の溶液中における構造変化を含めた、より理論的な考察を交えて議論を行う。



**Figure 4.** Optimized structures of (S)-**1** and (S)-**2** estimated by DFT calculation (B3LYP/6-31G(d), LanL2DZ).

## 4. 結言

本研究では、キラル配位子の共役系の拡張により立体障害を生じさせて、分子構造にらせん構造を持たせた白金(II)錯体の合成に成功した。それぞれを各種分光法にて比較検証をしたところ、**1**からは、らせん構造に基づいたキラル光学特性の向上が達成された。また、**2**はCPLのシグナルが明確に観測されなかったのに対し、**1**は、CPLの測定にも成功し異方性因子 $g_{\text{lum}}$ が $2.9 \times 10^{-3}$ と比較的に大きい数値を示した。このようならせん構造の発現によるCPL特性の向上戦略は、今後の新規光学材料開発において新たな視点を提供するものと考ええる。

## 参考文献

- 1) J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743.
- 2) M. Ikeshita, T. Yamamoto, S. Watanabe, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 832.
- 3) M. Ikeshita, S. Furukawa, T. Ishikawa, K. Matsudaira, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemistryOpen*. **2022**, *11*, e202100277.