

シクロメタル化キラル白金(II)錯体のらせん構造に基づく円偏光発光特性

日大生産工(院) ○渡邊 伸安 近大院総理工 鈴木 聖香・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)とは、キラル色素が発光する際に左または右円偏光を過剰に発する現象であり、異方性因子(g_{lum} 値)によって評価される。高効率なCPLを示す材料は、3Dディスプレイやセキュリティインクなどの次世代光学材料としての応用が期待され、近年盛んに研究されている。その中でも、CPL能を有した白金などの重原子を含んだ錯体は、エネルギー効率の良いりん光性CPL材料として注目されている。

我々の研究グループではこれまでに、キラル配位子を有する有機金属錯体に着目し、その一連の錯体の立体構造とキラル光学特性について調査を行ってきた。近年では、 $N^{\wedge}O$ キレートシッフ塩基配位子を有する対称型白金錯体が、高分子分散フィルム中で分子の折れ曲がりに応じた高効率なCPLを示すことを報告している²⁾。また、フェニルピリジン $C^{\wedge}N$ キレート配位子として導入した非対称型白金錯体 **3** では、KBr分散ペレット状態で g_{lum} 値が 2.9×10^{-3} となるCPLを観測することに成功した³⁾。しかし **3** は、溶液中でフェナントレン骨格の速いらせん反転が観測され、熱失活によって極めて低い発光量子収率($\Phi_{298K} = 0.002$)を示した。

本研究では、1-フェニルイソキノリン (piq)を $C^{\wedge}N$ 二座配位子として導入したキラル白金錯体**1**, **2**を新たに合成し、光学特性の調査を行った(Figure 1)。その結果、**1**, **2**は共に希薄 CH_2Cl_2 溶液中で Φ_{298K} が0.01となる赤色りん光発光を示し、発光強度の大幅な改善が達成された。さらに[4]ヘリセン骨格を有する**1**においては、希薄 CH_2Cl_2 溶液中で g_{lum} が 10^{-2} オーダーに迫る良好なCPLが観測されたので併せて報告する。

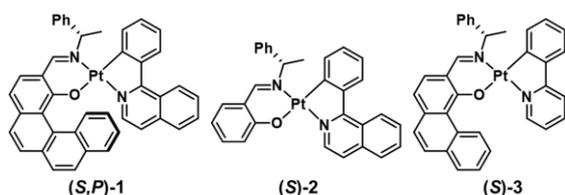


Figure 1. Structures of (S,P)-1, (S)-2, and (S)-3.

2. 実験

対応するキラルシッフ塩基配位子と $[Pt(piq)(\mu-Cl)]_2$ をDMSO/Tolueneの混合溶液に溶解させ120°Cで一晩攪拌し、抽出、シリカゲクロマトグラフィー、GPCにて精製を行うことで **1** (36 %), **2** (44 %)を得た。**1**, **2** はNMR, HRMS 及び単結晶 X 線構造解析 (XRD) によって同定後、Uv-vis吸収・発光・CD・CPLスペクトルの測定を行った。

3. 結果・考察

(S)-**1**の 1H NMRスペクトルを $CDCl_3$ 中室温下で測定したところ、(S,P)-体及び (S,M)-体のジアステレオマー平衡を示した(Figure 2a)。 1H NMRスペクトルの積分比からジアステレオマーの存在比は、(S,P)-体 : (S,M)-体 = 1 : 1と決定され、(S)-**1**は室温において[4]ヘリセン骨格のらせん反転を起こしていることが示唆された。続いて、(S)-**1**のらせん反転挙動の溶媒依存性について検討するため、 CD_2Cl_2 、DMSO- d_6 中での測定を行った(Figure 2b, c)。ジアステレオマーの存在比は、 CD_2Cl_2 中で(S,P)-体 : (S,M)-体 = 1 : 0.7、DMSO- d_6 中で(S,P)-体 : (S,M)-体 = 1 : 0.5と決定され、高極性な溶媒中で(S,P)-体に偏ることが明らかとなった。これらの結果から、(S)-**1**のらせん反転挙動は溶媒和の影響を大きく受けることが判明した。

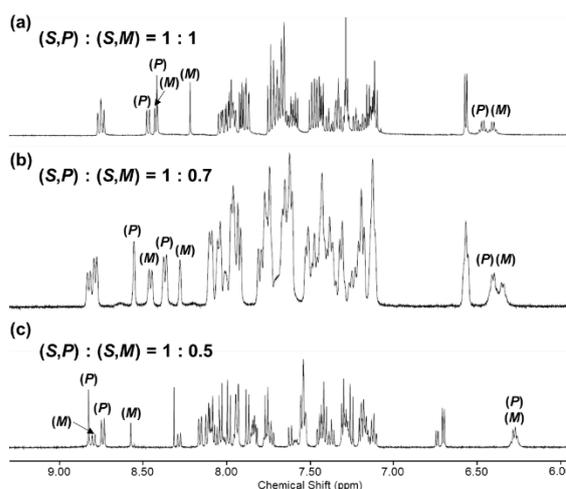


Figure 2. 1H NMR spectra of (S)-**1** in (a) $CDCl_3$, (b) CD_2Cl_2 , and (c) DMSO- d_6 at 298 K.

CPL Properties of Cyclometalated Chiral-Pt-Complexes with Helical Structures

Shinya WATANABE, Seika SUZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA,
and Takashi TSUNO

光学純粋な**1**, **2**は結晶性が低く、単結晶を得ることができなかつた。両エナンチオマーを等量混合したラセミ体(*rac*)を用い、**1**はEtOAc溶液、**2**はDMSO溶液から単結晶を得ることに成功しXRDを行った。結晶構造中における(*S*)-**1**及び(*S*)-**2**のORTEP図をFigure 3に示す。興味深いことに(*S*)-**1**は、フェニルエチルアミン骨格の不斉源に誘起され、単位格子内で(*P*)-体の一方方向のヘリシティを保持したまま晶析していた。**1**, **2**は、窒素上のフェニルエチル基とイミン水素間の立体障害により白金を中心としたお椀型の四配位構造を取っていた。白金に配位している酸素・窒素・炭素原子から配位平面の二面角O-N₁-C₁-N₂(ϕ)を見積もったところ、**1**は(-10.36°)、**2**は(-8.09°)と求められ、共役系の拡張に応じてより分子に歪みが生じていた。また、**1**のN^ΛOキレート環を含めた[5]ヘリセン骨格内辺がなすねじれ角(θ)の総和は、58.46°と求められ、報告されているカルボ[5]ヘリセン⁴のねじれ角(63.83°)よりも小さい値を示した。

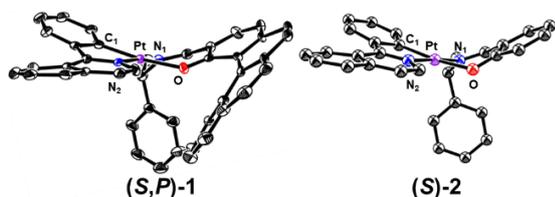


Figure 3. ORTEP drawings of (*S,P*)-**1** and (*S*)-**2**.

CD, UV-visスペクトルの測定は希薄CH₂Cl₂中で行われた(Figure 4)。UV-vis吸収スペクトルにて**1**, **2**は、400~500 nmにかけてMLCT/ILCT由来の吸収帯を観測した。**1**は485 nm、**2**は465 nmに極大吸収波長を示し、共役系の拡張に応じて20 nm程レッドシフトしていた。CDスペクトルにて**1**, **2**は共にMLCT/ILCTに由来される吸収帯で鏡像関係となるコットン効果が観測された。異方性因子 $|g_{\text{abs}}| (= \Delta\epsilon / \epsilon)$ 値を算出したところ、**1**は 2.36×10^{-4} 、**2**は 2.82×10^{-4} であった。

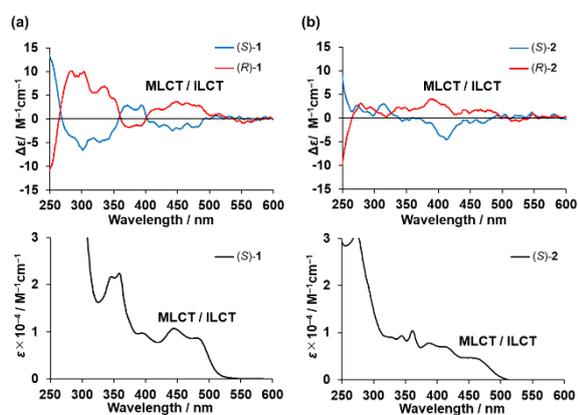


Figure 4. CD, UV-vis spectra of (a) **1** and (b) **2** in CH₂Cl₂ at 298 K.

続いて同条件下にてCPL、発光スペクトル測定を行った(Figure 5)。**1**は608 nm、**2**は607 nmを極大発光波長とする赤色りん光発光を示した。それぞれの吸収および発光極大波長からストークスシフトを算出したところ、**1**は 4171 cm^{-1} 、**2**は 5031 cm^{-1} と求められた。**1**のストークスシフトが**2**と比較して 1000 cm^{-1} 程減少した要因は、かさ高い[4]ヘリセン骨格の導入によってT₁励起状態における振動緩和が低減したためだと推察される。CPLスペクトルにて**1**, **2**は、それぞれのエナンチオマーが鏡像関係となるシグナルを示し、異方性因子(g_{lum} 値)がそれぞれ**1**(9.5×10^{-3})、**2**(2.3×10^{-3})と算出された。この**1**の 10^{-2} オーダーに迫る高い異方性は、**2**との比較から[4]ヘリセン骨格のキラリティーに誘起されていることが考えられる。さらに(*S*)-**1**は、(*S*)-**2**と同じ絶対配置を取っていながららせん骨格の導入に伴い回転方向が真逆となるCPLを示した。

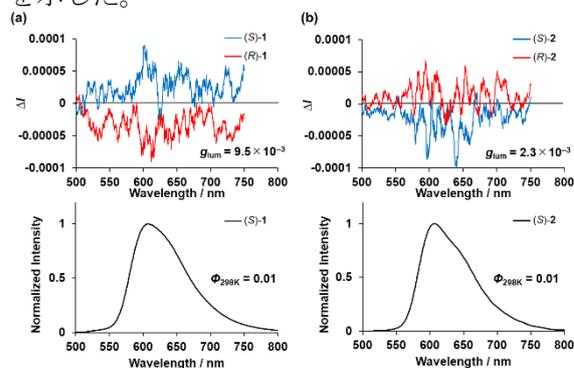


Figure 5. CPL and emission spectra of (a) **1** and (b) **2** in CH₂Cl₂ at 298 K.

4. 結言

本研究では、対応するキラリシップ塩基配位子と[Pt(piq)(μ -Cl)₂]との反応から白金(II)錯体**1**, **2**の合成に成功した。これら錯体のCPL特性を評価したところ、らせん構造を有する**1**では**2**と比較して5倍ほどの g_{lum} 値の向上が確認された。このようならせんキラリティーに伴うCPL特性の向上戦略は、今後の高効率なCPL材料の開発において重要な知見となると考えられる。

参考文献

- 1) C. Shen *et al.*, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1915.
- 2) M. Ikeshita, Y. Imai, T. Tsuno *et al.*, *ChemistryOpen* **2022**, *11*, e202100277.
- 3) 渡邊伸安, 池下雅広, 今井佳胤, 北原真穂, 津野孝, 第55回(令和4年度)日本大学生産工学部学術講演会, P-25, (2022).
- 4) T. Kaehler *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 5847.