

異なる光学活性 Schiff 塩基配位子を有する

白金錯体[Pt(*N*-*O*)(*N'*-*O'*)]の分光特性

日大生産工(院) ○西倉 あすか 日大生産工 池下 雅広・津野 孝

1. 緒言

外部刺激に応答する機能性材料は、次世代の光学デバイスやセンサー技術の基盤として注目されている。特に円偏光発光 (CPL: Circularly Polarized Luminescence) は分子のキラリティーを反映した光学現象であり、三次元ディスプレイ、光情報処理、光暗号通信、がん細胞診断薬など幅広い分野への応用が期待されている¹⁾。 CPLを発現する有機分子の開発は進んでいるものの、外部刺激によって発光特性を変化させる材料はまだ限られている。さらに、生体内では細胞ごとに水素イオン濃度 (pH) が異なることが知られており、外部刺激に応答して CPL を示す発光物質は次世代の生体イメージング材料となり得ると考えられる¹⁾。

シップ塩基 (Schiff base) はアミンとカルボニル化合物の縮合により容易に得られ、分子設計の自由度が高いことから多くの機能性材料が開発されている²⁾。特にシップ塩基の発光特性は、細胞イメージング試薬や金属イオン検出試薬として利用されている³⁾。また、出発原料に不斉中心を導入することで多様な光学活性シップ塩基を調製することが可能である。近年、低温下でも柔軟性を示す単結晶シップ塩基が報告されており⁴⁾、固体状態におけるシップ塩基の動的な分子挙動にも注目が集まっている。本研究室では、光学活性シップ塩基を配位子に用いた金属錯体を創製し、そのCPL特性について報告した^{5,6)}。光学活性シップ塩基配位子有した白金(II)錯体は、分子のコンフォメーションによって CPL 特性が変化することを報告した⁶⁾。これまで白金に配位する光学活性二座 Schiff 塩基は同じ配位子であった。しかし、配位子を段階的に導入することにより、非対称型の白金(II)錯体[Pt(*N*-*O*)(*N'*-*O'*)]の創成に成功した。

今回、[Pt(*N*-*O*)(*N'*-*O'*)](1a, 2a)と対照型錯体 [Pt(*N*-*O*)₂] (1b,c, 2b,c)との分光特性について比較検討した (Figure 1)。

2. 実験

1a, 2aの調製 : (*N*-*O*)Pt(DMSO)Cl錯体(1 eq.)と (*N*'-*O*'H) 配位子(1 eq.)、KOBu' (1 eq.)とを PhMe/DMSO (8:2, v/v)に溶解し、80 °Cで一昼夜加熱した。冷却後、水を加えAcOEtで抽出、MgSO₄で脱水し、濃縮した。濃縮残分をシリカゲルクロマトグラフィー (溶離液 : hexane:DCM=3:1) により精製し得た(1a: 55%, 2a: 40%)。

1a-c, 2a-cの分光測定 : 1.0 × 10⁻⁴MのCH₂Cl₂溶液のUV/Vis吸収スペクトル (SIMADZU社製 UV-1900i), CDスペクトル (JASCO社製J-720), 発光スペクトル (JASCO社製FP-6500) を測定した。

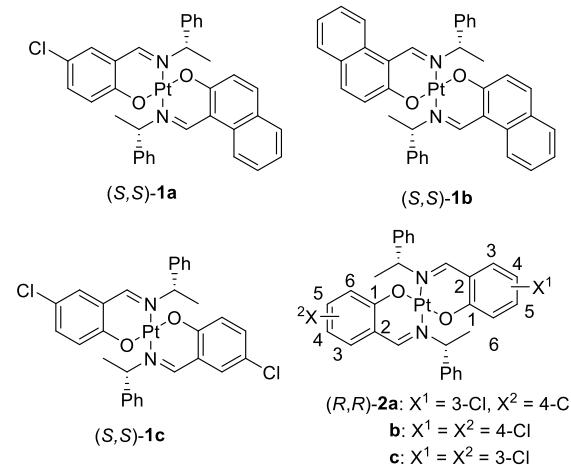


Figure 1. Structures of 1a-c and 2a-c.

3. 結果および考察

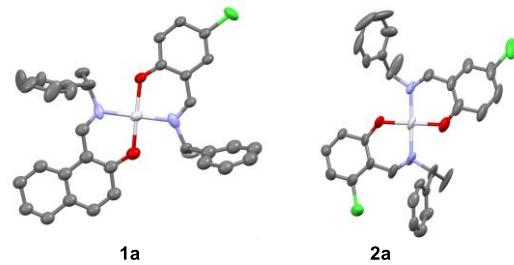


Figure 2. ORTEP drawings of (S,S)-1a and (R,R)-2a. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Spectroscopic Properties of Platinum(II) Complexes with Different Optically Active Schiff Base Ligands

Asuka NISHIKURA, Masahiro IKESHITA, and Takashi TSUNO

(S,S)-**1a** は DCM/hexane、(R,R)-**2a** は DCM/MeOH より単結晶が得られ、X 線結晶構造解析を行った (Figure 2)。

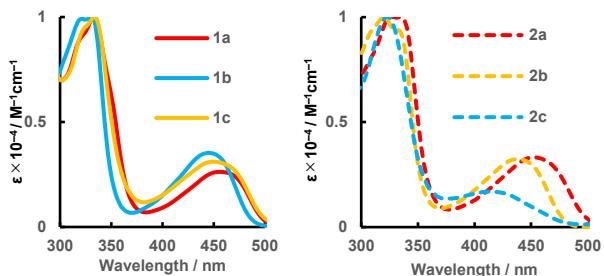


Figure 3. UV/vis spectra of (S,S)-1a-c and (R,R)-2a-c in DCM.

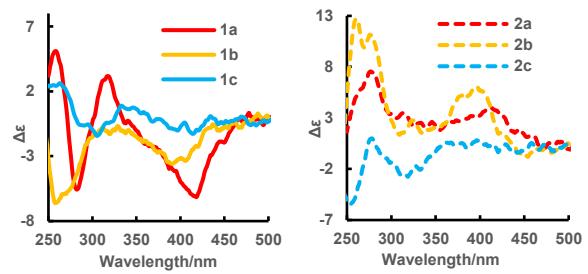


Figure 4. CD spectra of (S,S)-1a-c and (R,R)-2a-c in DCM

Figure 3 より (S,S)-1a-c, (R,R)-2a-c は何れも 400-500 nm の範囲に MLCT または ILCT 吸収帯を示した。一方、Figure 4 より CD スペクトルは、非対称の (S,S)-1a は、既に報告している (S,S)-1b⁶⁾ の MLCT または ILCT 吸収帯の負のコットン効果より強い吸収をしめした。一方、(R,R)-2a は、正のコットン効果を示した。

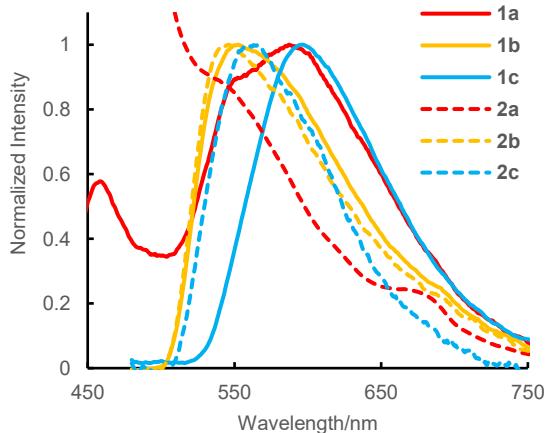


Figure 5. Emission spectra of 1a-c and 2a-c in DCM.

Figure 4 より対称錯体 (1b,1c,2b,2c) においてはほとんど CD シグナルが認められず、吸収帯に明瞭なコットン効果は見られなかった。一方、非対称錯体 **1a** および **2a** では強いコットン効果が現れ、**1a** では約 320 nm 付近に正のピーク、約 340 nm 付近に負のピークが、**2a** では約 330 nm および 350 nm 付近にそれぞれ対応する双極性のピークが観測された。これは対称性を欠く構造がキラリティーをもたらし、吸収バンドで正負両符号の差吸収を引き起こすためと考えられる。対称錯体では分子全体の光学活性が互いに打ち消されるため、CD 信号がほとんどなくなると考えられる。

Figure 5 より錯体 **1a**、**1b**、**1c** はそれぞれ 587 nm、553 nm、596 nm に極大を示した。一方、錯体 **2a**、**2b**、**2c** はそれぞれ約 547 nm、546 nm、566 nm にピークを示した。以上より、Cl 置換基の有無が発光波長に顕著な影響を及ぼし、Cl 置換配位子を含む錯体では発光ピークが長波長側へシフトすること、さらに非対称錯体では低エネルギー側 (Cl 置換) 配位子由来の発光が優勢となる傾向が示唆された。

講演会では、他の光学活性シップ塩基を有する白金錯体の分光特性について報告する

参考文献

- 1) J. Liu, Z.-P. Song, L.-Y. Sun, B.-X. Li, Y.-Q. Lu, Q. Li, *Responsive Mater.* **2023**, *1*, e20230005.
- 2) C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, A. Djedouani, A. Kahlouche, A. Boubli, A. S. Darwish, T. Lemaoui, R. Verma, Y. Benguerba, *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *150*, 110451; P. Barman, A. Singh, *Schiff Base Metal Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2023.
- 3) A. Afrin, P. C. A. Swamy, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *494*, 215327; A. Afrin, A. Jayaraj, M. S. Gayathri, P. C. A. Swamy, *Sens. Diagn.* **2023**, *2*, 988.
- 4) X. Pan, A. Zheng, X. Yu, Q. Di, L. Li, P. Duan, K. Ye, P. Naumov, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203938.
- 5) M. Ikeshita, S. Watanabe, T. Oka, A. Kuroda, S. Suzuki, D. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2024**, *8*, e202400265.
- 6) M. Ikeshita, S. Furukawa, T. Ishikawa, K. Matsudaira, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemistryOpen* **2022**, *11*, e202100277.