

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05492

研究課題名(和文) 配位子の可変制御に基づくキラル複核錯体の創製と機能創出

研究課題名(英文) Construction and Functionalities of Chiral Multinuclear Complexes Based on Variable Transformation of Ligands

研究代表者

岡本 和紘 (Okamoto, Kazuhiro)

北海道大学・理学研究院・特任講師

研究者番号：30552658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではイミン部位を支持配位子に有するねじれ型ピピリジンが配位した二核白金錯体が白金-白金間の相互作用に起因した光学特性を示し、MLCT (metal to ligand charge transfer) 遷移に由来する特徴的な吸収帯が単核錯体と比較して長波長シフトすることを見出した。また、アセチリド基を有する二核白金錯体は近赤外領域に発光を示し、キラル分取した錯体はCPL (円偏光発光) 特性を示した。また、ピピリジンの3,3'-位をキラルなリンカーを介して連結することで、ピピリジン二面間の軸性キラリティーおよび二面角が制御できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光発光 (CPL) 材料の開発は光学異方性を持つ先端材料、例えば3Dディスプレイなどへの応用も可能な重要課題であり、その基礎的知見は有機材料において数多く発表されているが、発光効率などの面でまだまだ改善の余地が多い分野である。特に有機化合物と金属元素の性質を併せ持つ有機金属錯体はd電子がかかわるキラリティー制御と新たなCPL発現機構により、これまでにない全く新しい基礎学理に基づく材料創出へと進展する可能性もあることから、本研究結果はその端緒として大きな社会的意義を有するものと言える。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have demonstrated the optical properties derived from platinum-platinum intramolecular interactions of the newly developed dinuclear platinum complexes bearing a diimine supporting ligand, which exhibited the red-shifted characteristic absorption band due to MLCT (metal to ligand charge transfer) transition. Moreover, chiral dinuclear acetylide-platinum complexes showed CPL (circularly polarized luminescence) in the near-infrared region. Besides the chiral HPLC separation of racemic complexes, chiral binaphthyl linker could also control the axial chirality of the bipyridine complexes as well as their dihedral angles.

研究分野：有機金属化学，錯体化学

キーワード：platinum chirality circular dichroism

## 1. 研究開始当初の背景

円偏光発光 (CPL) とは、光励起された分子の発光において、円偏光の左旋および右旋に強度差が生じる現象であり、その効率は左旋右旋の差をもとに表される  $g$  値 (式 1) によって評価される。なお、式中の  $I_L$  および  $I_R$  はそれぞれ左円偏光、右円偏光の発光強度を表す。

有機分子における CPL の  $g$  値は  $10^{-3}$  から  $10^{-4}$  程度であることが多く、他の材料と比べて一般に高くないため、その性能の向上は重要な課題である。有機分子では、吸発光を示す平面同士が互いにねじれることによって発現する螺旋状キラリティーにより、CPL が効率良く誘起されることが知られており、ヘテロ原子による縮環によりヘリセン様構造を構築した例や、さらに近年、遷移金属との錯形成により簡便に構築できるメタラヘリセン構造も注目されており、錯体構成金属の白金がもつ重原子効果や MLCT 遷移に伴う燐光発光などの特徴を活かした新たな CPL 分子の開発は重要な課題である。

$$g_{lum} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)} \quad (-2 \leq g_{lum} \leq 2) \quad (1)$$

著者らはこれまで、系のねじれを利用した構造として、ブタジエン-1,4-ジイル基を母骨格としたイリジウム二核錯体が、アルキン配位子の変形を伴う錯形成反応によって得られることを見出している。このイリジウム錯体をもとに考えると、1,2-ジイミン構造もブタジエン-1,4-ジイル構造の類縁体として機能すると考えられ、通常平面構造をとるピピリジン錯体のピピリジン上の 3,3'-位に高い置換基を導入することで、ピピリジンがねじれた構造をとり、クロロ架橋型の二核パラジウム錯体が得られることを見出している。さらに Ruffo らは、6,6'-位に支持配位子を有し、3,3'-位をリンカーを用いて連結した二核パラジウム錯体を、Dai らは、キラル補助基を有しビスイソキノリンが配位したクロロ架橋二核パラジウム錯体をそれぞれ報告している。しかし、これらの錯体は金属間相互作用を有しておらず、かつ、キラルな性質に基づく光学特性や反応性については明らかとなっていない。

## 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、本研究では、より安定な二核ピピリジン錯体を得るため、ピリジン環上に支持配位子としてイミン部位を導入した配位子、さらに 3,3'-位にキラルなピナフチル基をリンカーを介して連結することで、ピピリジンの軸性キラリティーを制御した配位子を設計し、それらが配位した二核白金錯体の光学特性について調査した。白金錯体には、metal to ligand charge transfer (MLCT) 遷移を鍵として、強発光性を示すものが数多く報告されている。さらに、2 価白金が示す重要な金属-金属間相互作用として、metal-metal to ligand charge transfer (MMLCT) 遷移が知られており、加藤らはピリジンチオールで連結した 2 価白金錯体がアンチ型、シン型それぞれにおいて Pt-Pt 間相互作用に依存した吸発光を示すことを報告している。本研究においても、ピピリジン二面間のねじれ角を調整することで金属-金属間相互作用に由来する光学特性の発現が期待できる。

## 3. 研究の方法

### 3-1. ピピリジン配位子および二核白金錯体の合成

3,3'-位にフェニル基を有し、6,6'-位にイミン部位を有するピピリジン配位子の合成を行っ

た．ヒドロキシピリジンを原料として，文献既知の酸化カップリングにより化合物 **1** を得た．さらに **1** をジトリフラートへと変換し，フェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により 3,3'-位にフェニル基を導入した **2** を得た．ピピリジン **2** の 6,6'-位の二つのメチル基を二酸化セレンを用いて酸化し，得られたアルデヒド **3** に対して二種類のアリアルアミンを縮合させることで，イミン部位の置換基が異なる二種類の配位子 **4** と **5** をそれぞれ収率 86% , 69% で得た．続いて，ピピリジンの 3,3'-位にキラルなピナフチル連結部位を導入して，ピピリジンの軸不斉を制御した配位子の合成を行った．**1** と求電子部位を導入したキラルなピナフチル化合物との反応によりいくつかの種類の連結体が生成したが，GPC により副生成物との分離を行うことにより，1:1 連結体 (*S*)-**6** を収率 31% で単離した．続いて，*m*-CPBA を用いた *N*-オキシドの生成を鍵とする酸化反応により，6,6'-位のメチル基をアルコール (*S*)-**7** へと変換し，二酸化マンガンによる酸化，アリアルアミンとの縮合反応により軸不斉が制御された配位子 (*S*)-**9** を合成した．また，*R* 体のキラルなピナフチル化合物を用いて，同様の手法により配位子 (*R*)-**9** を合成した．Me<sub>2</sub>Pt(cod)前駆体とピピリジン配位子 **4** との反応は進行しなかったため，*cis*-Me<sub>2</sub>Pt(dmsO)<sub>2</sub> を用いてピピリジン配位子 **4**, **5** との反応を行ったところ，二核ジメチル白金錯体 **IP-bpy-Ph-M** , **Mes-bpy-Ph-M** をそれぞれ収率 74% , 59% で得た．また，二種類のピピリジン配位子と *cis*-PtCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub> との反応により，対応する二核ジクロロ白金錯体がそれぞれ得られ，フェニルアセチレン存在下，ヨウ化銅を触媒とするアセチリド化反応<sup>11</sup> により，二核アセチリド白金錯体 **IP-bpy-Ph-A** と **Mes-bpy-Ph-A** をそれぞれ収率 32% , 18% で得た．イミノピリジン配位子 **10** を用いて同様の手法により，単核ジメチル錯体 **IP-py-M** および単核アセチリド錯体 **IP-py-A** をそれぞれ合成した．3,3'-位にキラルなピナフチル連結部位を有するピピリジン配位子 (*S*)-**9**, (*R*)-**9** と，*cis*-Me<sub>2</sub>Pt(dmsO)<sub>2</sub> との反応により，(*S*<sub>nap</sub>,*S*<sub>py</sub>)-**IP-bpy-BN-M** と (*R*<sub>nap</sub>,*R*<sub>py</sub>)-**IP-bpy-BN-M** をそれぞれ収率 62% , 41% で得た．

### 3-2. 二核白金錯体の構造的特徴

得られた二種類の二核ジメチル白金錯体 **IP-bpy-Ph-M** と **Mes-bpy-Ph-M** の X 線結晶構造解析の結果を示す．結晶構造はいずれも C<sub>2</sub> 対称性を有しており，白金-白金間距離はそれぞれ 4.29 Å, 3.92 Å となっており，直接的な金属-金属間結合を有していないことがわかる．ピピリジン二面角と白金-白金間距離の間には相関が見られ，イミン部位の高さの減少により，二面角が小さくなり白金-白金間距離も短くなっている．また，X 線結晶構造解析の結果，二核アセチリド錯体 **IP-bpy-Ph-A** の白金間の距離は 3.79 Å であったことから，メチル錯体とアセチリド錯体を比較すると，アセチリド錯体は最も白金-白金間距離が短いことがわかる．これは，直線的に張り出したアセチリドの影響によりとりうる二面角に制限が生じたためと考えられる．次に，DFT 計算 (ωB97XD//SDD (Pt)/6-311+G(d,p) (others)) を用いて得られた二核錯体の白金-白金間距離および二面間のねじれ角を算出し，X 線結晶構造解析の結果と比較した．**Mes-bpy-Ph-M** および **IP-bpy-Ph-A** では，計算値と実測値の間に大きな差が見られないのに対し，**IP-bpy-Ph-M** では，理論値は実測値よりもかなり小さく算出された．これは，**IP-bpy-Ph-M** が結晶状態において，イミン部位のイソプロピル基によりパッキングの影響を受けているからと推測される．

### 3-3. 二核白金錯体の光学特性

上述の結果から，より白金間の距離の短い **Mes-bpy-Ph-M** は **IP-bpy-Ph-M** よりも，白金

間相互作用が強く、より長波長領域に吸収を示すことが期待される。そこで、これらの錯体の紫外可視吸収スペクトルを比較した。Mes-bpy-Ph-M は 552 nm に極大吸収波長を示し、IP-bpy-Ph-M の 562 nm よりも、10 nm 短波長側にみられた。次に、二核錯体形成に伴う吸光特性の影響を調べるため、単核ジメチル錯体 IP-py-M の場合と比較した。IP-py-M の極大吸収波長は 532 nm であり、IP-bpy-Ph-M のものよりも 30 nm 短波長側に観測されたことから、白金-白金間相互作用が吸光特性に影響を与えていることが示唆された。

電子遷移に伴う溶媒効果を調べるため、4 種類の溶媒を用いて IP-bpy-Ph-M の紫外可視吸収スペクトルを測定した。THF を用いた場合には、おそらく錯体が分解してしまったために、主たる吸収帯は観測されなかったが、他の 3 種類の溶媒を用いた場合に観測される 550 nm 付近の吸収帯は溶媒の極性が大きくなるにしたがって短波長シフトし、負のソルバトクロミズムが観測された。このことから、IP-bpy-Ph-M は励起状態よりも基底状態の方がより分極した電子構造をとっており、基底状態の方が極性溶媒との溶媒和による安定化を受けて HOMO のエネルギー準位の低下によって短波長シフトをもたらしたと考えられる。

ジメチル白金錯体の電子遷移についてのさらなる知見を得るため、IP-bpy-Ph-M と IP-py-M について TD-DFT 計算を行った。二核錯体、単核錯体のいずれにおいても、HOMO は白金の  $d_{z^2}$  軌道、LUMO はイミノピリジン配位子の  $\pi^*$  軌道に基づいており、可能な遷移は MLCT 遷移に帰属できる。二核錯体では、HOMO-1 に二つの  $d_{z^2}$  軌道の結合性相互作用が、HOMO に反結合性の相互作用がみられる。つまり二核錯体では、金属間相互作用により HOMO のエネルギー準位が上昇し、HOMO-LUMO ギャップが単核錯体よりも小さいために、単核錯体よりも長波長領域に吸収を示したと考えられる。

発光性を示すアセチリド錯体の光学特性を、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルにより調べた。イミン部位の置換基の異なる二種類の二核アセチリド錯体を比較すると、極大吸収波長に大きな違いはみられなかったものの、発光スペクトルでは、IP-bpy-Ph-A が近赤外領域の 680 nm に極大を有する幅広のピークを示し、その発光強度も Mes-bpy-Ph-A の約 9 倍となった。これは、イミン部位の置換基の高さにより、白金周りがより立体的に覆われているために酸素等による失活が防げられたからだと推測される。続いて、対応する単核アセチリド錯体 IP-py-A との比較を行ったところ、二核錯体の極大吸収波長は単核錯体のものよりも 30 nm 程度長波長側に観測されたのに対し、発光極大波長は二核錯体の方が逆に 20 nm 短波長側にみられ、白金-白金間相互作用に伴う光学特性の変化は観測されなかった。

### 3-4. 二核白金錯体のキラル光学特性

( $S_{\text{nap}}$ ,  $S_{\text{py}}$ )-IP-bpy-Ph-M と ( $R_{\text{nap}}$ ,  $R_{\text{py}}$ )-IP-bpy-Ph-M を用いて CD スペクトルの測定を行った。MLCT 遷移に帰属される吸収帯は 530 nm に観測され、その値での CD の  $g$  値は  $1.0 \times 10^{-3}$  と算出された。また、X 軸に対して二つのスペクトルが対称に観測されたことから、これら二つの錯体のピピリジン二面間の軸不斉は、キラルなビナフチル連結部位によりそれぞれ逆に制御されていることがわかった。さらに、ラセミ体である二核アセチリド錯体 IP-bpy-ph-A をキラル HPLC により、二つのエナンチオマー A (96% ee) と B (97% ee) をそれぞれ分取し、CD スペクトルおよび CPL スペクトルの測定を行った。CD スペクトルにおいて、二つのエナンチオマーのスペクトルは X 軸に対して対称となっており、547 nm における CD の  $g$  値は  $1.3 \times 10^{-3}$  と算出された。また、480 nm 付近と 540 nm 付近の二つの極大において、スペクトルの符号が反転していたことから、この二つの吸収帯ではそれぞれ異なる遷移が

関与していることが示唆された。CPL スペクトルでは、発光強度は弱いものの、二つのエナントオマーのスペクトルは正負逆に観測され、**IP-bpy-ph-A** が CPL 特性を有していることがわかった。

#### 4. 研究成果

本研究ではイミン部位を支持配位子に有する 3,3'-ジフェニル-2,2'-ビピリジンが配位した二核ジメチル白金錯体が白金-白金間の相互作用に起因した光学特性を示し、MLCT 遷移に由来する吸収帯が単核錯体と比較して長波長シフトすることを見出した。また、イミン部位に 2,6-ジイソプロピルフェニル基を有する二核アセチリド白金錯体は、近赤外領域に発光を示し、HPLC により分取したキラル錯体は CPL 特性を示した。また、ビピリジンの 3,3'-位をキラルなビナフチル基をリンカーを介して連結することで、ビピリジン二面間の軸性キラリティーおよび二面角が制御できることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazuhiro Okamoto, Kohei Sasakura, Satoshi Funasaka, Hiroyuki Watanabe, Masahiro Suezaki, and Kouichi Ohe	4. 巻 40
2. 論文標題 Properties and Reactivities of Zwitterionic Platinum(II)-ate Complexes Generated by Transforming Coordination of an Alkyne - Bisphosphine Ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 848-856
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.0c00759	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------