

柔軟性白金錯体のゆがみ構造に基づく 高効率キラル発光材料の開発

川守田 創一郎*

High-efficient Chiral Photophysical Properties of the Flexible Platinum Complexes Based on their Distorted Structure

Soichiro KAWAMORITA*

To develop High-Efficient Chiral Photophysical Properties of the Flexible Platinum Complexes Based on their Distorted Structure, the molecular design and synthesis of chiral platinum complexes, as well as data from measurements of their chiral photophysical properties are reported. Two type of platinum complexes with distorted structures were synthesized and found to exhibit efficient CPL properties.

1. 本研究計画の背景と狙い

円偏光発光 (Circular Polarized Luminescence: CPL) を示す発光材料は 3D ディスプレイや、セキュリティ印刷、暗号化通信技術に応用が見込まれ、さらにりん光性 CPL とすることで有機 EL 材料としての高効率化や、酸素応答性を活かした高度なセンサーへも展開でき、近年盛んに研究されている。効率の良いりん光 CPL 材料の候補として、d 電子遷移金属錯体は d- π 共役に基づく金属-配位子間の電荷移動が発光特性に大きく影響し、その優れた分子設計性においても注目されている。しかしながら、多彩な配位構造が実現する広範な金属錯体の化学においても、キラリティを実現する「ゆがみ」や「ねじれ」のような柔軟な 3 次元構造導入の方法論は確立されておらず、例えば生体分子にみられる多様な諸現象を実現する鍵となっている「柔軟性や可動性」を、剛直な配位平面が支配する人工の発光性金属錯体の化学へいかに展開していくかが次世代の機能材料研究に求められる。

本研究ではこれまで注目されてこなかった柔軟な d- π 共役を有するりん光性白金錯体に着目し、「折れ曲げ」や「ねじれ」を導入しても d- π 共役を損なわない柔軟性平面白金構造を構築し、既存の分子設計では達成できない高効率 CPL 特性を有するりん光性材料の創出を目指している。

従来の CPL 特性を有する d 電子金属錯体の分子設計は、ヘリセンやピナフチル、シクロファンのような「キララな蛍光性分子」を金属の配位子とすることで、金属の重原子効果により CPL にりん光性を付与するものであり (図 1 左)、CPL を発現する元になる不斉構造はキララな炭化水素骨格に由来する。一方、本研究が目指すのは図 1 右に示すようなアキラルな配位子が、錯体化によって形成される柔軟でねじれたキララ錯体であり、有機分子だけでは到達できない歪んだ錯体構造が作り出すねじれた π 共役間での電荷遷移を CPL に応用する分子設計であり、特異で多彩な不斉発光性材料が提供される。本報告では、申請時の分子設計に基づき、りん光性 CPL 材料の探索の結果、新たに配位平面に歪みを有する新たな発光性錯体の合成を達成し、キララ光物性を示すことを見出した。

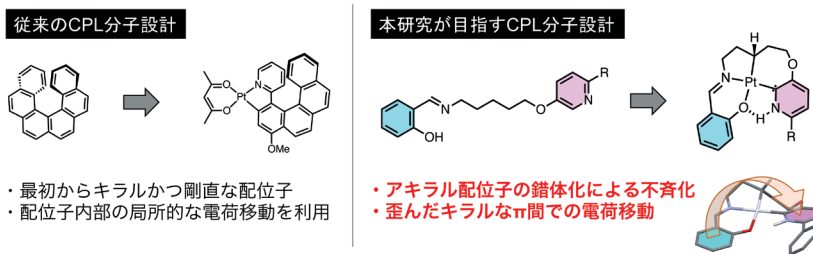


図 1 CPL 材料を指向した従来と本研究の分子設計。

2. ゆがんだ $O^N^C^C$ 配位子を有する白金錯体の CPL 特性

円偏光発光 CPL を志向した、歪んだ平面構造を有する白金錯体の合成として、 $O^N^C^C$ 4 座配位子を有する白金錯体の合成とキララ光物性の調査をおこなった。図 2 に合成した錯体の構造を示した。これらはすべてキララカラムによって光学分割を実施してキララ光物性を調査した。2-MeTHF 溶液、および PMMA に分散させたフィルム状態での発光量子収

2023 年 3 月 6 日 受理

* 豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

率，加えて円偏光発光の効率 (g 値) を示した．これらの錯体は室温溶液状態では発光生が弱い，ナフタレン部位を有する場合，高効率の発光性を示すことがわかった．合成した錯体の一部をPMMAに分散させたフィルムとし，この状態で円偏光発光を測定し， $1.3\text{--}9.3\times 10^{-3}$ の g 値を示すことを明らかにした．ナフタレン部位を有する分子が高い発光量子収率を示す理由に興味もたれ，現在詳細を検討中である．非対称性因子 g の値はサリチルアルジミン部位にメトキシ基を有するものが 9.3×10^{-3} という比較的高い値を示すことがわかった．

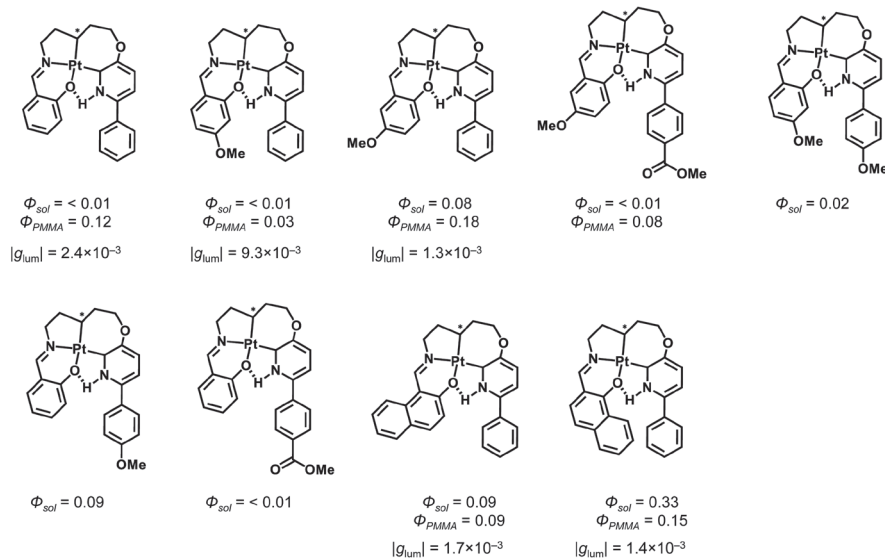


図2 0^NC^C 4座配位子を有する白金錯体の発光特性.

3. ゆがんだ0^NC^C配位子を有する白金錯体のCPL特性

CPL を目指したゆがんだ白金錯体とし，サリチルアルデヒド部位とフェニル基が配位した0^NC^C 3座配位白金錯体を合成し，配位子内部での立体障害によって配位平面を歪める効果でCPL特性の制御を試みた．窒素上にベンジル基を持つ一連の錯体は，無置換体はアキラルであるが，置換基がメチルから *tert*-ブチルとかさ高くなり，ベンゼン側の置換基との立体反発によって配位平面が歪む．結果として円偏光発光が右に示すように徐々に増大することが明らかになった．本錯体を構成するサリチルアルジミンとベンゼンという二つの芳香族領域が同一平面からずれることでCPLを変化させることが明らかになった．

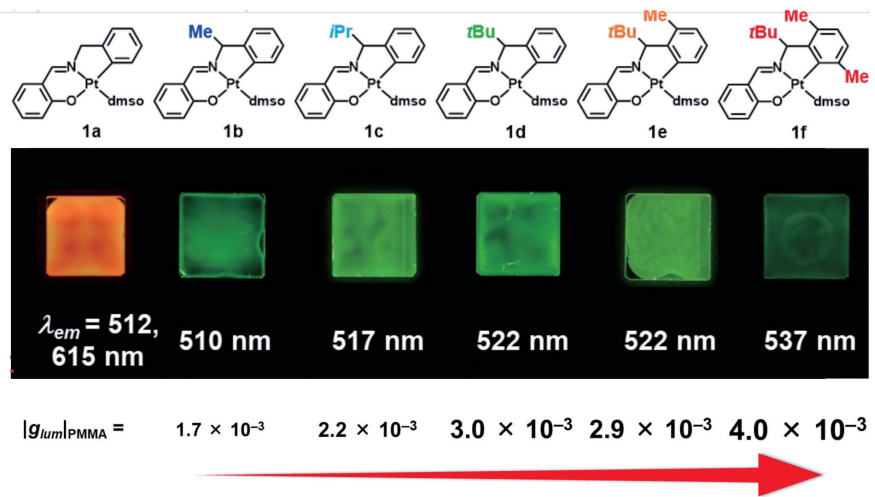


図3 0^NC^C配位子を有する白金錯体の発光特性.

4. ポリマー分散キラル金属錯体の合成

本申請では，上記のようなキラル錯体の合成と，それをマクロな刺激によってCPL特性を調節することを目的とする．その足掛かりとして，高分子に分散した白金錯体としてPMMA分散体を使っているが，より柔軟に構造を変化させることができるような材料に分散させる準備として，白金錯体を含むポリウレタン系ポリマーの合成に着手しており，これらの白金錯体の外的刺激に応答するCPL特性を調査していく．