

整理番号	2020-J-023	報告者氏名	井上 僚
------	------------	-------	------

研究課題名

メタロヘリセノファンを基にした高効率円偏光燐光材料の開発

<代表研究者> 機関名： 関西学院大学 職名：助教 氏名： 井上 僚

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では有機 EL ディスプレイの消費エネルギーを最大半減させ、3D ディスプレイ等の高機能なデバイスへと応用が期待される、燐光性円偏光発光材料の開発を行った。

まず [2.2]-パラシクロファンをキラル配位子として用い、ビピリジン配位子を有する白金錯体と錯形成を行うことで、光学活性な二核錯体を合成した。本分子は室温溶液中で $|g_{lum}| = 1.0 \times 10^{-3}$ の赤色円偏光燐光を示すことが明らかとなった。当該結果は、*Chemical Communications* 誌に掲載された(*Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15438–15441)。

続いて [2.2]-パラシクロファンをキラル源とし、5-ヨード-2-ホルミルピロールとの菌頭萩原クロスカップリング反応により、当該申請の中心的内容であるメタロヘリセノファンの配位子を合成した。白金との錯形成を試みたところ、目的化合物の検出は行えたが、難溶性の固体となったため、各種物性検討には不向きと判断した。その後、キラル源として *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンを用いることで、当初予定していた化合物と同様の骨格を有するヘリカルな Pt 錯体の合成に成功した。各種光学測定 (CD, UV-Vis, PL, CPL) の結果、本金属錯体は $g_{abs} = 10^{-2}$, $g_{phos} = 10^{-3}$ の優れた円偏光燐光特性を有することが明らかとなった。

さらに我々は、速度論と熱力学を用いた円偏光燐光特性の理論解析法の開発に成功した。本手法は、当該分野において重要な貢献を行うことができると考えられる。現在、論文の投稿準備を行っている。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

発表論文

- (1) “Heterotriptycene Consisting of Unsubstituted Bispyrrole: Synthesis, Crystal Structures, and 2D Nested Hexagonal Array Constructed by $\text{NH}\cdots\pi$ Intermolecular Interactions” Ryo Inoue, Kyosuke Furumoto, Toshiki Osada, Yasuhiro Morisaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, in press.
- (2) “Experimental and theoretical studies on circularly polarized phosphorescence of a [2.2]paracyclophane-based platinum(II) complex” Ryo Inoue, Riki Kondo, Yasuhiro Morisaki, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 15438–15441.
- (3) “Efficient Stereoselective Synthesis and Optical Properties of Heteroleptic Square-Planar Platinum(II) Complexes with Bidentate Iminopyrrolyl Ligands” Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 3959–3966.

学会発表

- (1) “Zeise's dimer を用いた 異種二座非対称白金錯体の 高選択的かつ高効率な合成法の開発” 井上 僚、森崎泰弘、日本化学会 第 101 春季年会 (2021)
- (2) “面性不斉 [2.2] パラシクロファンを用いたキラルな白金二核錯体の合成とキロプティカル特性” 近藤利樹、井上 僚、森崎泰弘、錯体化学会第 70 回討論会 (2020)

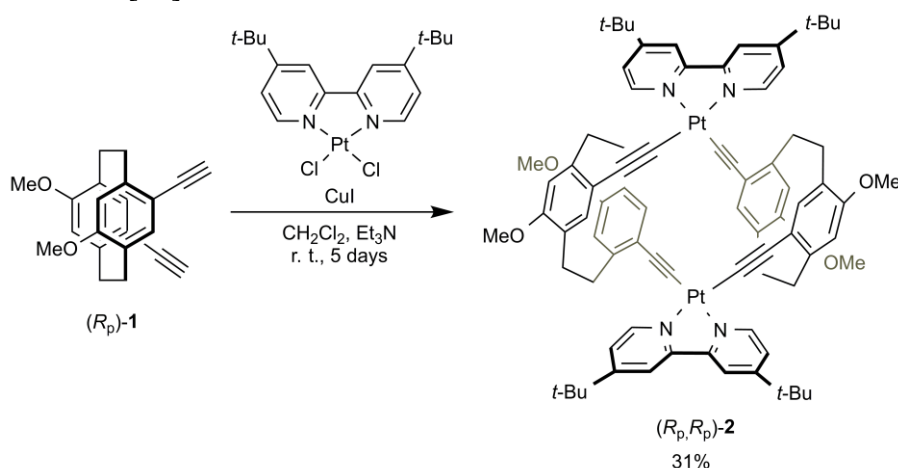
<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

本研究では、高効率な円偏光燐光(CPP; Circularly Polarized Phosphorescence)材料の開発を目的とし、以下に示す Pt(II) 錯体の合成を行った。詳細を以下に記述する。

1. [2.2] パラシクロファンを用いた光学活性 2 核白金錯体

まず、当研究室で開発している[2.2]パラシクロファンをキラル配位子とし、白金錯体 (R_p,R_p)-**2** の合成を Scheme 1 に従って合成した。

Scheme 1. [2.2]パラシクロファンを用いた光学活性 2 核白金の合成



得られた白金錯体の結晶構造を図 1 に示す。本錯体は、結晶状態でくの字型の三次元構造を構築しており、それらが集合し螺旋束を構築することが明らかとなった。このユニークな三次元構造は二つの光学活性 [2.2]パラシクロファンに由来する。

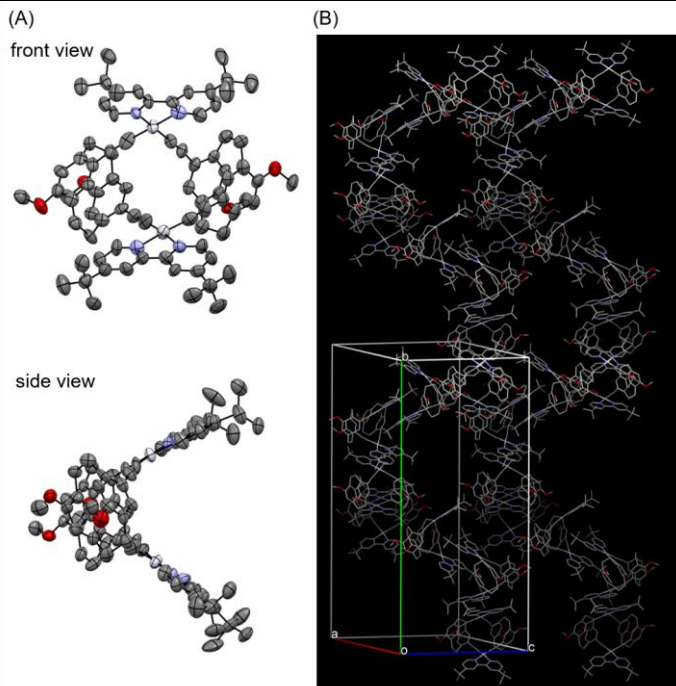


図 1. (R_p,R_p) -2 の単結晶 X 線構造解析

続いて本分子の光学特性を図 2 に示す。2 は、400 nm~500 nm に LLCT (Ligand to Ligand Charge Transfer) 性の吸収を持つことが明らかとなった。CD スペクトルでは (R_p,R_p) -2 及び (S_p,S_p) -2 でミラーイメージのスペクトルが確認できた。CPP スペクトルでは 600 nm 付近に $|g_{lum}| = 1.0 \times 10^{-3}$ の赤色 CPP を示すことが明らかとなった。これは、既存の CPP 材料と比較し中程度の値である。

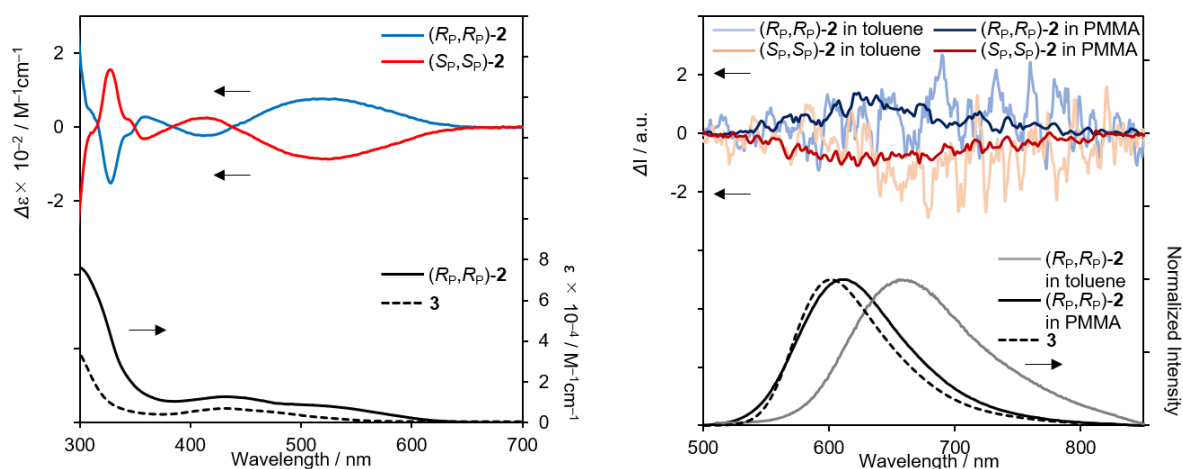


図 2. (R_p,R_p) -2 のトルエン中・薄膜状態における光学特性

各種理論解析の結果、LLCT 性の吸収・発光は CPP に不利であることが明らかとなった。本研究成果は、英国王立化学会 (The Royal Society of Chemistry) の速報誌である、*Chemical Communications* に掲載された。以上の結果を踏まえ、新たな CPP 材料であるメタロヘリセノファン合成を行った。結果を以下に示す。

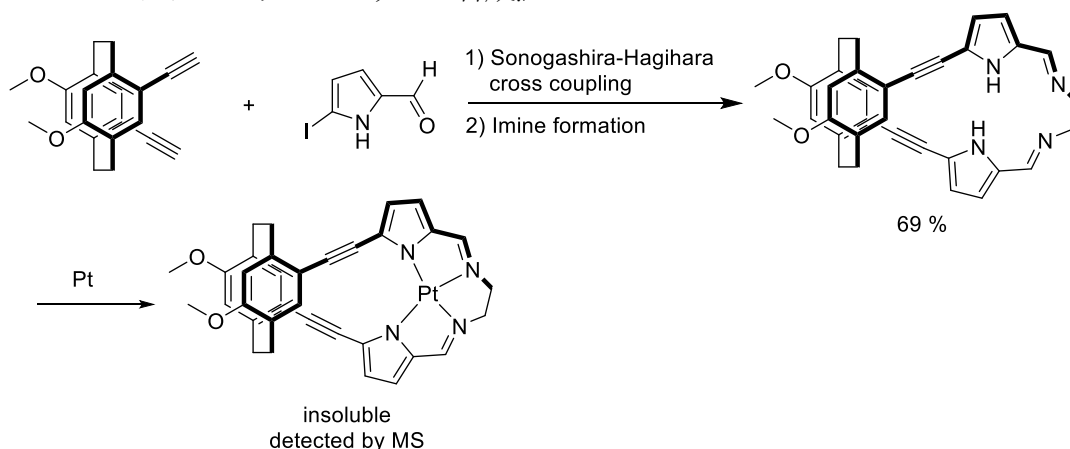
2. メタロヘリセノファンの合成

イミノピロリル白金錯体は、ILCT (intra ligand charge transfer) 性の発光を有することが知られている。本研究では、高効率な CPP を期待し、[2,2]パラシクロファンにイミノピロリル白金錯体を導入したメタロヘリセノファンの合成を試みた。

Scheme 2 に合成法を示す。アセチル基を有する[2,2]パラシクロファンと 5-ヨード-2-ホルミルピロールとの菌頭萩原クロスカップリング反応後、ジアミノエタンとのイミン形成でメタロヘリセノファ

ンの配位子を、収率 69% で得た。塩基存在下、この配位子と K_2PtCl_4 との錯形成により、目的の化合物の合成を試みた。質量分析による化合物の検出は行えたものの、種々の有機溶媒への溶解性が悪く、単離には至っていない。よって各種分光測定には不適であると判断し、次に示すヘリカルな白金錯体の合成を試みた。

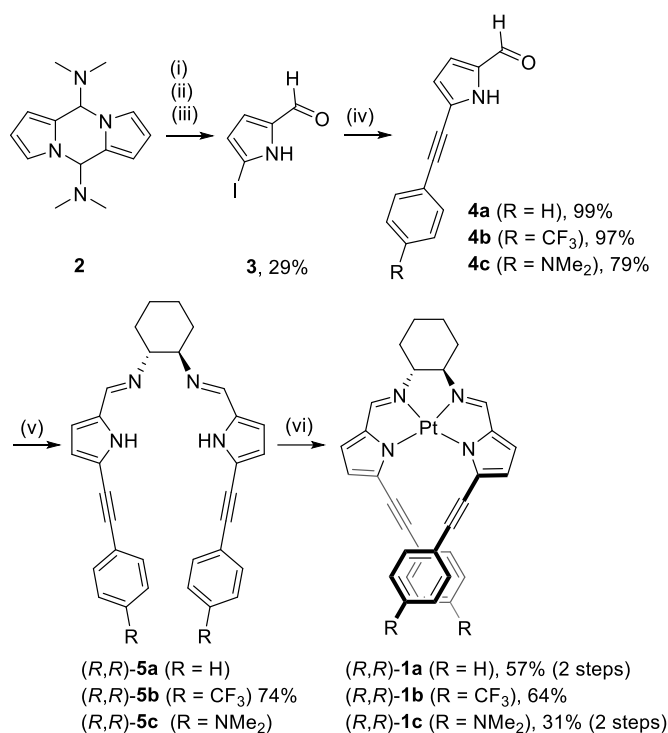
Scheme 2. メタロヘリセノフェンの合成法



3 ヘリカルな白金錯体の合成

ヘリカルなイミノピロリル白金錯体の合成を行うため、キラル配位子として光学活性な *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンを用いることとした。具体的な合成法を Scheme 3 に示す。

Scheme 3. ヘリカルな白金錯体の合成法



(i) *n*-BuLi in THF at 5 °C for 2h; (ii) I_2 at r. t. for 2 h; (iii) $NaHCO_3$ and H_2O in THF, reflux for 5 h; (iv) corresponding 4-substituted ethynylbenzene, $PdCl_2(dppf)$, CuI in THF and Et_3N at 50 °C for 12 h; (v) For **5a** and **5c**, (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexane, $AcOH$ in $EtOH$, reflux for 12 h, For **5b**, (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexane in $EtOH$ and H_2O , r. t. for 1 d; (vi) K_2PtCl_4 , $AcOK$ in DMF and $DMSO$, 80 °C for 4 h.

既報に従って合成した、**2** を原料に、*n*-BuLi と I_2 によりピロールの α 位をヨウ素化することで **3** を得た。続いてエチニルベンゼンとの菌頭蕈原クロスカップリングにより、配位子前駆体 **4** を得た。これと光学活性な *trans*-1,2-シクロヘキサンジアミンとのイミン形成の後、塩基存在下、 K_2PtCl_4 との

錯形成により、目的のヘリカルな白金錯体 (*R,R*)/(*S,S*)-**1a-1c** を中程度の収率で得た。

得られた化合物 **1a** のラセミ体の単結晶 X 線構造解析の結果を図 3 に示す。図 3A に示すように、**1a** は二つのエチニルベンゼンが交差するように配向したヘリカル構造を持っていた。Side view に示すように、白金配位部位の $\angle\text{C-N-N-C}$ は 32.8° であり、これからもヘリシティが誘起されていることが分かる。図 3B には、ジアミノシクロヘキサンのエナンチオマーとヘリシティ *M/P* の比率を示している。(1*R,2R*)-1,2-ジアミノシクロヘキサンを有する錯体は *M* 体 : *P* 体 = 9 : 1 であり、(1*S,2S*)-1,2-ジアミノシクロヘキサンの場合は *M* 体 : *P* 体 = 1 : 9 であった。これらは、本質的にヘリシティを有する白金錯体のヘリカルなエナンチオ過剰率を遠隔部位であるジアミノシクロヘキサンの点不斉で制御できたことを示している。溶液中における $^1\text{H NMR}$ スペクトルからも、*M* 体 : *P* 体 = 9 : 1 であることを指示する結果が得られた。

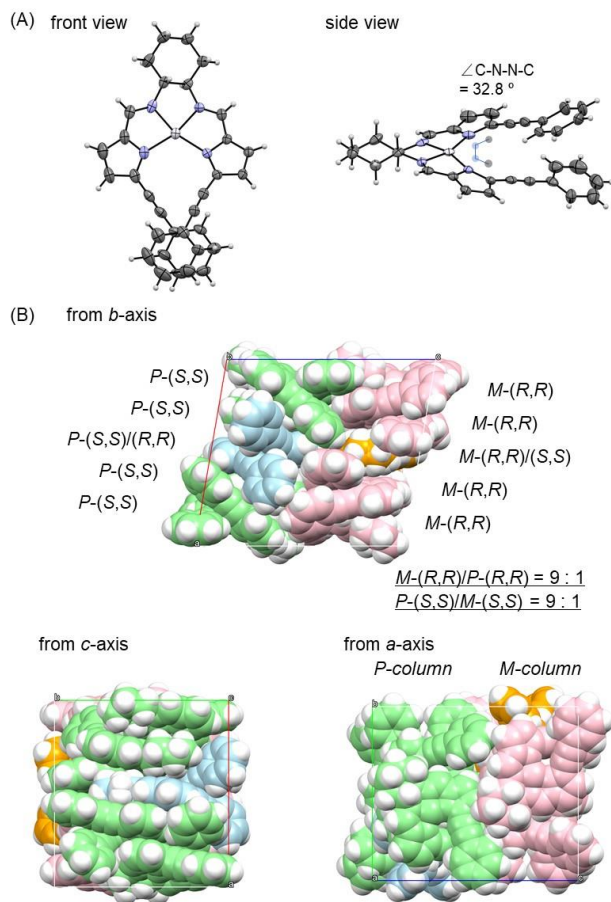


図 3. **1a** の単結晶 X 線構造解析

続いて本分子 **1a-1c** とエチニルベンゼンを持たないイミノピロリル Pt 錯体 **2** の光学特性を図 4 に示す。**1a-1c** はジクロロメタン溶液中で優れたキロプティカル特性を有していた。図 4A,C にはそれぞれ、UV-Vis/CD スペクトル、 g_{abs} チャートを示している。**2** は $g_{\text{abs}} = 10^{-3}$ であるのに対し、**1a-1c** は ILCT 領域において $g_{\text{abs}} = 10^{-2}$ と大きな値が観測された。これらは **2** 平面性の錯体であるのに対し、**1a-1c** はヘリカルな構造を有しているためであると考えられる。続いて CPP 特性について議論する。図 4B, D にはそれぞれ PL, CPL スペクトル及びそれらの g_{lum} チャートを示している。**2** は $g_{\text{lum}} = 10^{-4}$ の弱い黄色 CPP を示す一方で、**1a-1c** は $g_{\text{lum}} = 10^{-3}$ の強い赤色 CPP を示した。これらからヘリカルな Pt 錯体がそうでないものに対し 10 倍以上の g 値を持つキロプティカル特性を有することが明らかとなった。

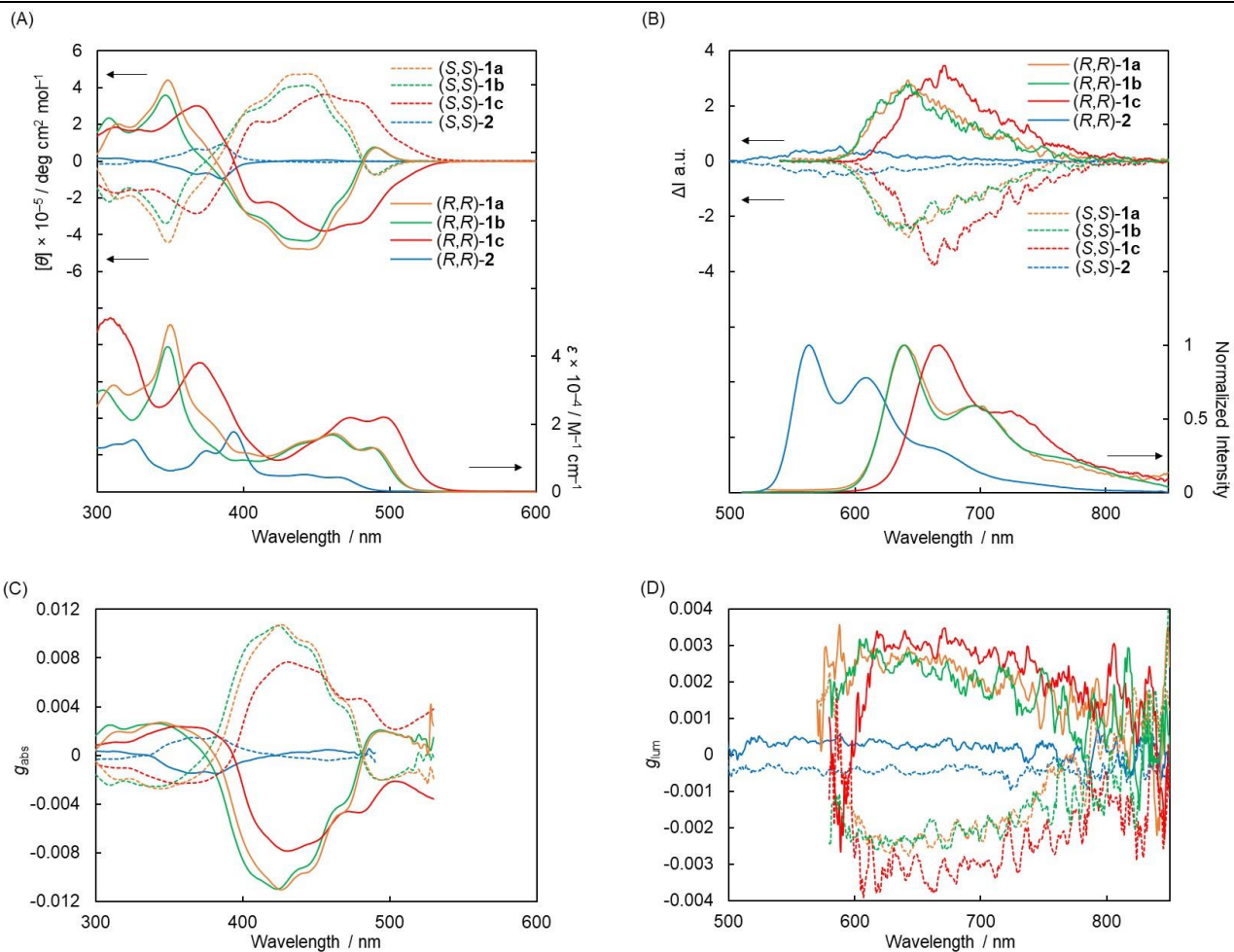


図 4. 1 及び 2 の光学特性 (A) UV-Vis 及び CD スペクトル (B) PL 及び CPL スペクトル (C) g_{abs} チャート (D) g_{lum} チャート ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液)

さらに本研究では、これら CPP の g_{phos} 値の理論解析を、速度論と熱力学を用い世界に先駆けて行うことに成功した。以上の成果に関し、現在論文投稿準備中である。