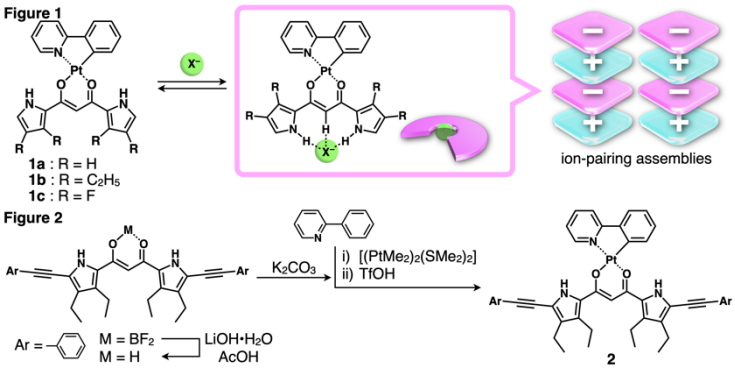
π 電子系を拡張したアニオン応答性ジピロリルジケトン Pt^{II} 錯体の合成

（立命館大生命科学）前田 大光・○村上 優・羽毛田 洋平
Synthesis of π-Extended Dipyrrolyldiketone Pt^{II} Complexes as Anion-Responsive Molecules (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Yu Murakami, Yohei Haketa

Pt^{II} complexes with appropriate π-electronic ligands were found to show stacking assemblies and phosphorescence properties due to their characteristic electronic properties based on the square planar coordination of Pt^{II}. Thus far, dipyrrolyldiketone Pt^{II} complexes have been prepared as π-electronic systems exhibiting unique electronic and optical properties upon anion binding. In this study, π-extended dipyrrolyldiketone Pt^{II} complexes were synthesized for the investigations of electronic and optical properties as well as the anion-binding and assembling behaviors.

Keywords : anion-responsive π-electronic systems; ion-pairing assemblies; pyrrole derivatives; Pt^{II} complexes; phosphorescence emission



適切なπ電子系配位子を有する Pt^{II} 錯体は、平面4配位構造を基盤とした集合体の形成やリン光などの光物性を示す。これまで、アリールピリジンを配位子として用いたジピロリルジケトン Pt^{II} 錯体は、アニオン会合にともなう電子・光物性の変調およびイオンペア集合化が可能であることを明らかにした（Figure 1）。[1] 本研究ではπ共役拡張型ジピロリルジケトン Pt^{II} 錯体を合成し、電子・光物性やアニオン会合挙動の検証、またイオンペア集合化を検討した。α-フェニルエチニル置換ジピロリルジケトン BF_2 錯体[2]と水酸化リチウムを酢酸中で加熱することで、脱 BF_2 化したジケトンを得た。つづいて THF 中でフェニルピリジンと Pt^{II} 試薬を混合したのち、TfOH を滴下し、さらに塩基性条件下で調製したジケトンの THF 溶液を加えることで、Pt^{II} 錯体 **2** を収率 15%で得た（Figure 2）。脱酸素 CH_2Cl_2 中で **2** は 462 nm に極大吸収を示し、室温で蛍光（490 nm）とリン光（600 nm）が観測され、吸収、リン光が **1b** よりもそれぞれ 47 nm、79 nm 長波長側にシフトすることが示された。[3]

1)(a) Kuno, A.; Hirata, G.; Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10068; (b) Haketa, Y.; Komatsu, K.; Murakami, Y.; Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. to be submitted. 2) Yamakado, R.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Yasuda, N.; Akine, S.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 626. 3) Maeda, H.; Murakami, Y. manuscript in preparation.

© The Chemical Society of Japan