

キラリティを導入したボール型金属錯体の合成とその分光特性

(¹金沢大院自然科学・²金沢大 NanoLSI)○忍久保芳崇¹・西村達也¹・前田勝浩^{1,2}・前多肇¹・古山溪行¹

Synthesis of chiral ball-shaped metal complexes and their optical properties (¹Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University, ²NanoLSI, Kanazawa University)

○Yoshitaka Shinokubo¹・Tatsuya Nishimura¹・Katsuhiro Maeda^{1,2}・Hajime Maeda¹・Taniyuki Furuyama¹

We have recently developed ball-shaped metal complexes as novel near-infrared materials. The complexes can be synthesized in a single step and various substituents can be easily introduced. An introduction of asymmetric ligands to the complexes is expected to have axial chirality. In this study, we synthesized the chiral ball-shaped ruthenium complexes with bulky aryethynyl groups. The optical resolution of these complexes was achieved by chiral HPLC. Their CD and VCD spectra showed mirror images, indicating that each fraction was an enantiopure structure. Absolute structure of complexes could be determined by the combination of VCD spectra and theoretical calculations.

Keywords : Axial chirality, Near-infrared light, Ball-shaped metal complexes, Porphyrinoids, Optical resolution

当研究室で開発されたボール型金属錯体は骨格単独で近赤外光を強く吸収する¹⁾。一段階での合成が可能かつ置換基の導入も容易といった特徴から、ポルフィリノイドに代わる新たな近赤外光材料として期待できる。この錯体において配位子を非対称化することで軸不斉キラリティを導入可能であると考へ、本研究ではキラルボール型金属錯体の光学分割と絶対構造の決定を目的に、配位子として嵩高いアリールエチニル基を導入した錯体を合成した (Figure 1 上)。キラル HPLC を用いることで光学分割に成功し、各々のフラクションにおける CD スペクトルが紫外～近赤外領域のすべての領域でミラーイメージを示したことから、お互いがエナンチオマーの関係にあることが証明できた。VCD スペクトルにおいても同様にミラーイメージが確認され (Figure 1 下)、実測のスペクトルと理論スペクトルを比較した結果、ボール型金属錯体の特異な骨格由来の振動を利用した絶対構造の決定に成功した。

1) T. Furuyama *et al*, *Sci Rep.* **2019**, 9, 16528.

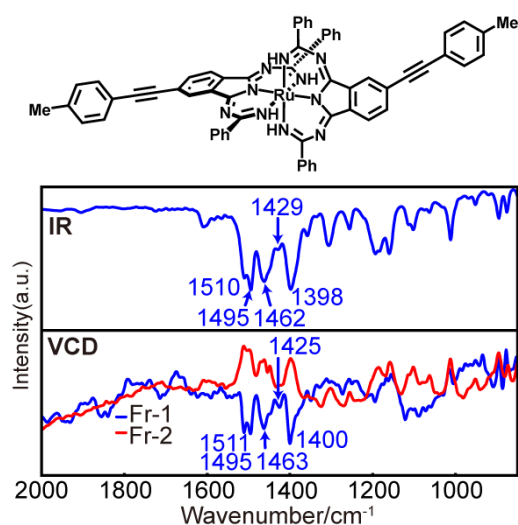


Figure 1. 合成したキラルボール型金属錯体の構造 (上) および IR、VCD スペクトル (下)