電子・光機能性を発現するアニオン応答性 Pt^{II} 錯体の合成

（立命館大生命科学）前田 大光・〇河見 真帆・羽毛田 洋平

Synthesis of Anion-Responsive Pt^{II} Complexes That Exhibit Electronic and Optical Properties

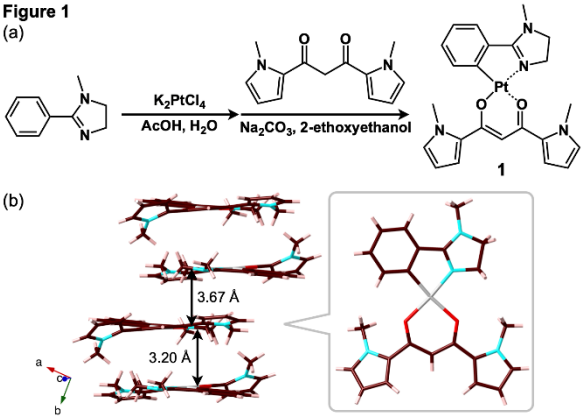
(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, 〇Maho Kawami, Yohei Haketa

Dipyrrolyldiketone Pt^{II} complexes as anion-responsive π-electronic systems show phosphorescence property, which can be modulated by structures and electronic states of the π-electronic ligands introduced at the Pt^{II} site. 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, synthesis of Pt^{II} complexes with a π-electronic ligand consisting of a nonconjugated five-membered ring has been attempted for investigating their electronic and optical properties.

Keywords : π-electronic systems; Pt^{II} complexes; anion binding

アニオン応答性π電子系であるジピロリルジケトン Pt^{II} 錯体はりん光を示すことから、Pt^{II} に導入されたπ電子系配位子の構造や電子状態に依存した電子・光機能性の発現が可能である。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。[1] とくに、適切な対カチオンをともなうアニオン会合体のイオンペア集合体は固体状態での発光物性の制御が可能となる。[2] 本研究では、さまざまな置換基導入が可能な非共役 5 員環を有するπ電子系配位子を構成ユニットとする新規 Pt^{II} 錯体の合成を行い、配位子の構造や電子状態に依存した電子・光機能性の発現を試みた。π電子系配位子と K_2PtCl_4 を反応させて得た Pt 錯体 2 量体を用い、塩基性条件下でジピロリルジケトンと反応することで Pt^{II} 錯体 **1** を得た（Figure 1a）。**1** は CH_2Cl_2 溶液中 362 nm に極大吸収波長を示し、フェニルピリジン体と比べ 30 nm 短波長シフトした。また、単結晶 X 線構造解析からコア Pt および配位子は平面構造（平均面偏差 0.38 Å）を示し、π–π スタッキングによるカラムナー構造を形成することを見出した（Figure 1b）。さらに、ピロール *N* 位置換基を除去することでアニオン応答性部位へと変換できることから、脱離可能な *N* 位置換基の検討を行った。

Figure 1



1) Kuno, A.; Hirata, G.; Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10068.
2) Haketa, Y.; Komatsu, K.; Sei, H.; Imoba, H.; Ohta, W.; Sato, T.; Murakami, Y.; Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Yasuda, N.; Tohnai, N.; Maeda, H. to be submitted.

© The Chemical Society of Japan