

研究課題名	低エネルギー励起と高効率発光を実現する新規ランタノイド錯体の設計と合成
研究代表者	三枝 栄子（大阪市立大学 理学研究科 講師）
共同研究者	林 聡子（和歌山大学 システム工学部 准教授）

研究成果

本研究課題は、低いエネルギーで高輝度な発光を発する有機金属発光体の開発を指向し、光増感部位にヘテロ元素を導入した配位子を活用したランタノイド錯体の設計・合成について検討を行った。分子設計に際し、量子化学計算を用いて構造予測を行い、配位部位の元素が錯体の安定構造に与える影響を系統的に調査した。さらに、実際に合成した配位子を用いてランタノイド錯体の合成検討を行った。

《結果》

1. 量子化学計算を利用した配位子設計

本研究では、高周期元素を導入した化合物をランタノイド錯体の配位子として活用できるか検証するために、まずは計算化学の観点からアプローチした。林准教授が合成したナフタレン骨格の配位部位に 16 族元素（O、S、Se）を導入した化合物（図 1）[S. Hayashi *et al.*, *New J. Chem.*, **43**, 14224 (2019).] を配位子としたランタノイド錯体の構造計算を実施した。

図 2 に、硫黄を配位部位とする **2-Lu** 錯体の構造を示す。3 分子の **2** が互いに直交した立体配置が最も安定であり、ナフタレン骨格と硫黄原子が平面をなし、共役平面が保たれていることが分かった。

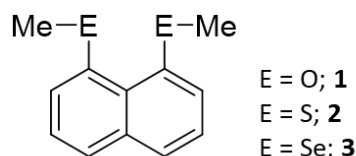
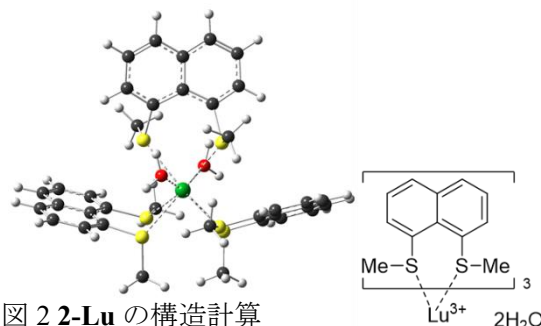


図 1 配位子の分子構造



構造計算結果を基に、この配位子を用いてランタノイド錯体合成を試みた。反応条件を種々検討したが、いずれも反応の進行は認められなかった。この配位子は有機溶媒への溶解性が低く、反応溶液の濃度を上げることができなかつたため、反応効率が低かつたと考えられる。比較として、硫黄と同族でランタノイドとの相性が良い酸素原子を配位部位に持つ配位子 **1** を用いて同様の反応を行ったが、すべて原料回収であった。以上の結果から、これらの化合物を配位子として用いるためには、有機溶媒への溶解性を向上させることが必要であることがわかり、そのために、芳香環上へ官能基を導入するなど分子設計の再構築が必要であることが明らかとなった。

《まとめと今後の展望》

現在のところ、目的としたランタノイド錯体の合成単離には至っていないが、今回の検討より得られた知見から新たな分子設計の指針を見出すことができた。すでに次の設計で構造計算を実施し、実際に合成にも取り掛かっている。ランタノイドイオンとの錯形成反応の進行も認められ、さらなる検討を継続する予定である。