

塩基存在下におけるイミノ基を有するヒドロキシアレーンの発光

日大生産工(院) ○古川 聖

日大生産工 津野 孝 レーゲンスブルグ大 Henri Brunner

1. 緒言

有機化合物の発光を利用した機能性材料に有機ELや蛍光センサーがある¹⁾。発光とは、物質が外部からエネルギーを受けた際、電子が基底状態から励起状態へと励起され、再度、基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象のことである。この時、励起された電子が励起一重項状態か励起三重項状態によって、発光する光は蛍光と燐光の2種類に分かれる。励起状態におけるエネルギー比は、一重項:三重項 = 1:3であることから蛍光のみの場合、内部量子収率は最大25%となる。そのため、燐光を発する白金やイリジウムなどの金属錯体の研究が行われた。しかし、白金やイリジウムなどの貴金属は高価なため、他の有機金属錯体や有機化合物からなる発光機能材料の開発が求められる。

近年、ヒドロキシアレーンとアミンの縮合反応から誘導される Schiff 塩基と Zn^{2+} を選択的に錯形成させた後、この系に種々の塩基を添加したところ、リン酸イオン添加時に発光強度が大幅に減少する、蛍光センサーが開発された²⁾。本研究室においても、Schiff 塩基を用いて $[Pd(O-N)_2]$ 錯体³⁾、 $[Pt(O-N)_2]$ 錯体⁴⁾ を合成し、それら錯体の立体化学、発光特性について明らかにしている。表題化合物は、それ自体で発光物質として期待できる。

今回、配位子として用いた **1** (Figure 1) が非プロトン性溶液中で塩基を添加すると、発光現象が見出された。また、新たに調製した **2** (Figure 1) においても同様な条件下で発光を示した。

今回、**1** および **2** の発光に対する、溶媒効果ならびに塩基効果について報告する。

2. 実験

配位子 (**2**) の合成 : 4-hydroxy-3-phenanthrenecarboxaldehyde²⁾ (1.0 g, 4.50 mmol) と (*S*)-phenylethylamine (1.2 eq.) の CH_3Cl (30 mL) 溶液を、60 °C で3時間加熱し

た。冷却後、溶媒を真空留去し、濃縮残分を Ether/Hexane (*v/v* = 1/50) を溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーにかけた。熱 MeOH で再結晶することで黄色結晶の **2** を得た (82%)。

ヒドロキシアレーンの発光測定:**1** または **2** と塩基 (**a**; KO^tBu, **b**; NaOMe, **c**; LiOH·H₂O, **d**; Triethylamine) を DMSO または EtOH に溶解した溶液 (1×10^{-3} M) を調製した。溶液を更に DMSO または EtOH で希釈した混合溶液 (1×10^{-4} M) を、発光測定用試料とした。

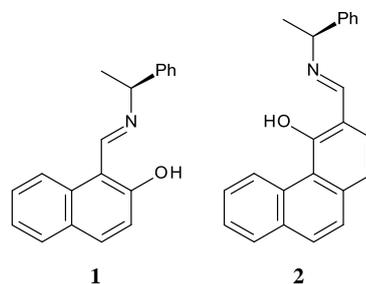
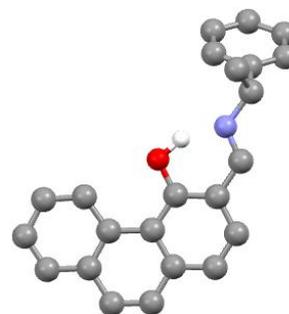


Figure 1. O-N ligands.

3. 結果・考察

熱 MeOH の再結晶から **2** の単結晶が得られ、X線結晶構造解析を行った。(Figure 2)。

Figure 2. Molecular structure of **2**.

Luminescence of hydroxyarene with an imino group in the presence of bases

Sho FURUKAWA, Takashi TSUNO, and Henri BRUNNER

2は、晶系がOrthorhombicであり、空間群は $P2_12_12_1$ であった。また、OH-N分子内水素結合が認められた。

1a-dまたは2a-dのEtOH溶液(1×10^{-4} M), DMSO溶液(1×10^{-4} M), DMSO/EtOH混合溶液(9:1-1:9) (1×10^{-4} M)に室温で $\lambda_{ex} = 450$ nmの光を照射し、発光を測定した。1a-dおよび2a-dのEtOH溶液は、極めて弱い発光を示した。2a-dのEtOH溶液の発光をFigure 3に示す。次に、1a-dおよび2a-dのDMSO溶液の発光を測定した。1a-dは、465 nmに極大発光(Figure 4)を示し、KO'Buを添加した系における量子収率は $\Phi = 0.22$ であった(Table 1)。2a-dは495 nmに極大発光を示し(Figure 4), KO'Buを添加した系における量子収率は $\Phi = 0.06$ であった(Table 1)。1a-dまたは2a-dのEtOH溶液, DMSO溶液において、塩基を変更しても極大発光波長に変化は見られなかったが、塩基の強さ(a > b > c > d)に伴い発光強度、量子収率が増加した(Figure 4, Table 1)。Triethylamineを塩基として用いた際には、配位子のみの発光とほとんど差が認められなかった。

1a-dまたは2a-dのDMSO/EtOH混合溶液(9:1-1:9) (1×10^{-4} M)の発光は、EtOHの割合の増加に伴い発光強度が減少したが、極大発光波長のシフトは、殆ど認められなかった(Figure 5)。

以上、溶媒効果、塩基効果による発光の結果より、塩基によって生成されるアニオンが良好な発光を示していることは明らかであり、水素結合を介さない非プロトン性溶媒中で高い量子収率を示す。プロトン性溶媒であるEtOHを添加すると、アニオンと水素結合を形成し、熱的失活が主となり、発光の量子収率が低下することが明らかとなった。

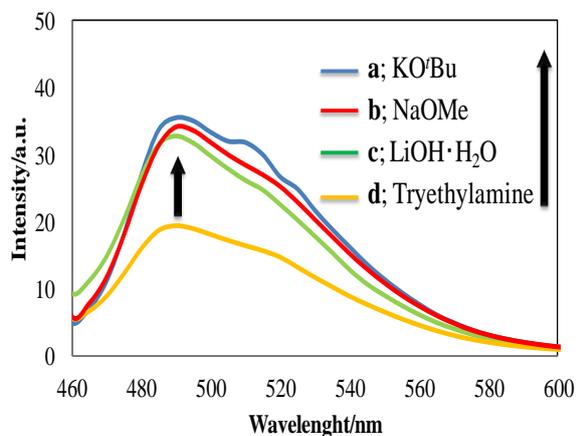


Figure 3. Emission spectra of 2a-d in EtOH solutions (1×10^{-4} M) at 293 K

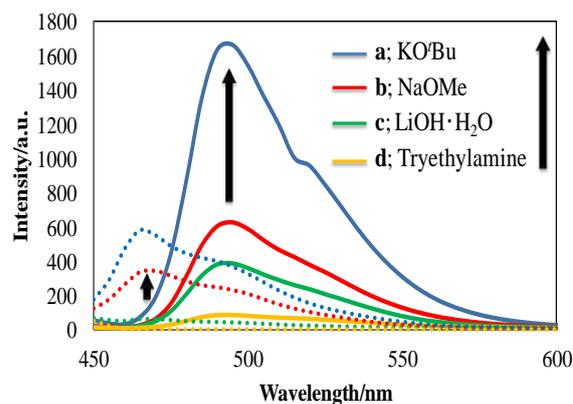


Figure 4. Emission spectra of 1a-d (...) or 2a-d (—) in DMSO solutions (1×10^{-4} M) at 293 K

Table 1. Emission and excitation data for 1a-d and 2a-d in DMSO solutions (1×10^{-4} M)

base	ligand				
	1		2		
	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ	λ_{em} [nm]	Φ
a; KO'Bu	450	465	0.22	495	0.06
b; NaOMe	450	465	0.17	495	0.02
c; LiOH·H ₂ O	450	465	0.07	495	0.017
d; Tryethylamine	450	465	<0.01	495	<0.01
—	450	465	<0.01	495	<0.01

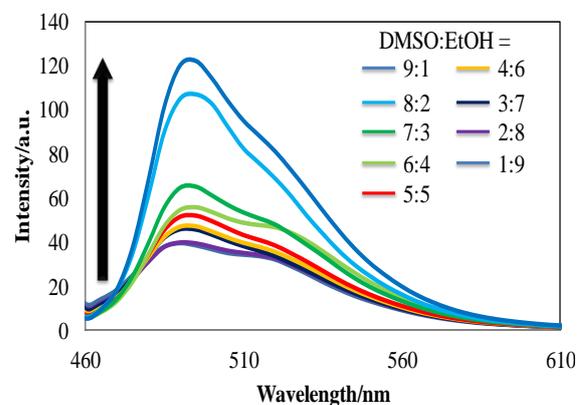


Figure 5. Emission spectra of 2a in DMSO/EtOH (9:1-1:9) solutions (1×10^{-4} M) at 293 K

4. 参考文献

- 1) Wiznycia, A. V.; Desper, J. and Levy, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 37, 4693-4695.
- 2) Zhang, M.; Lu, W.; Zhou, J.; Du, G.; Jiang, L.; Ling, J.; Shen, Z. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1011-1015.
- 3) Tsuno, T.; Iwabe, H.; Brunner, H. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 400, 262-286.
- 4) 古川, 津野, Brunner, 第 65 回錯体討論会要旨集 **2015**