

## ジエチルアミノ基を有するキラルホウ素錯体の環境依存型円偏光発光特性

日大生産工(院) ○何 鴻曦 日大生産工 池下 雅広・津野 孝  
近畿大学(院) 北原 真穂 近畿大学 今井 喜胤

## 1. 緒言

円偏光発光 (CPL) は、左円偏光と右円偏光の差分発光と定義され、3Dディスプレイ、不斉合成、CPLレーザーなどへの応用が期待される重要な化合物として注目されている<sup>1)</sup>。特に有機ホウ素錯体は、効率的かつ制御可能な発光特性を有することから、近年特に注目されている<sup>2)</sup>。我々の研究グループでは、キラルなシッフ塩基配位子を有するホウ素錯体が、配位子の $\pi$ 共役系に依存して、青色から赤色までの多彩なCPLを示すことを報告している<sup>3)</sup>。本研究では、ジエチルアミノ基を有するキラルホウ素錯体 (Fig. 1) を新たに合成し、その円偏光発光特性 (CPL) について調査を行った。その結果、本錯体は外部環境 (溶媒、pH) に依存して円偏光発光の色および強度が変化することを見出した。さらに、固体状態の錯体をKBrペレットに分散させることで、その円偏光発光の性能を8倍以上に増幅させることにも成功した。

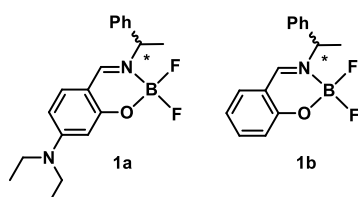


Fig. 1 Structures of boron difluoride complexes

## 2. 実験方法および測定方法

脱水1,2-ジクロロエタン (DCE) 中で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ とジエチルアミノ基を持つシッフ塩基配位子と反応させてキラルホウ素錯体(1a)の合成に成功した。また、参照化合物として、無置換類縁体(1b)も同様手順により合成を行った。得られた錯体はIR・NMR・MS・元素分析測定によって同定を行い、単結晶X線構造解析によりその構造を明らかにした。また、溶液およびKBr分散ペレットの各状態における紫外可視吸収・発光・CD・CPLスペクトルを分光蛍光光度計により測定した。さらに、得られた物性データの理論的解析をGaussian 16を用いたDFT計算によって行った。

## 3. 実験結果および検討

錯体1aおよび1bのジクロロメタン溶液中における円二色性 (CD) および紫外可視吸収スペクトル (UV) を測定したところ、350–400 nm付近の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯が、ジエチルアミノ基の導入によって大幅に向上していることがわかった (Fig. 2)。さらに、錯体1aの有機溶液中における発光スペクトル測定を行った (Fig. 3)。その結果、溶媒の極性に依存して発光色変化が観測され、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ およびDCE中においては青白い発光を示した。

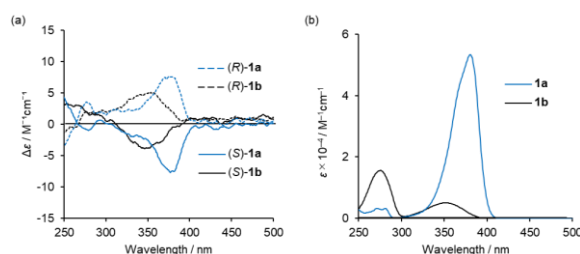


Fig. 2 (a) CD and (b) UV-vis spectra of  $2.0 \times 10^{-4}$  M solutions of **1a** and **1b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 298 K.

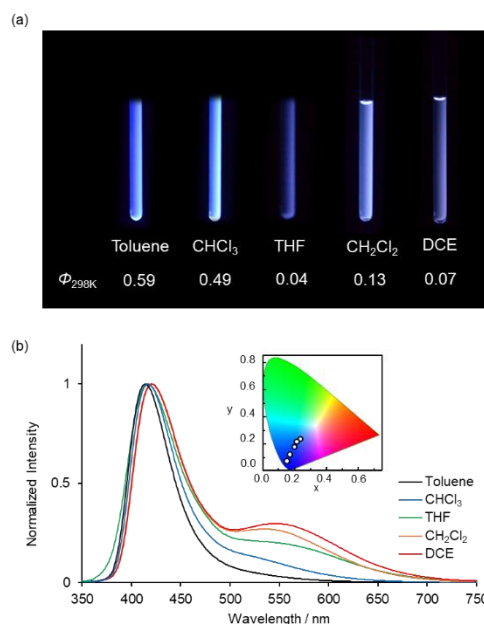
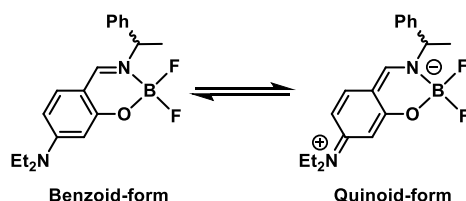


Fig. 3 (a) Photographs and (b) normalized emission spectra of  $2.0 \times 10^{-4}$  M solutions of (*S*)-**1a** in various organic solvents at 298 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm).

External Environment Sensitive Circularly Polarized Luminescence Properties of Chiral Boron Difluoride Complex with Diethylamino Groups

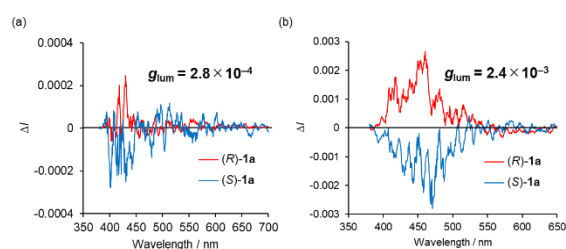
Hongxi HE, Maho KITAHARA, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESITA  
and Takashi TSUNO

溶液状態における発光色変化は、励起状態における準安定状態からの2重発光によるものであると考えられる。ジエチルアミノ基の窒素原子は非共有電子対を有しており、錯体**1a**は溶液状態において、Scheme 1に示したようなBenzoid型およびQuinnoid型の共鳴構造をとっていることが予測される<sup>4)</sup>。DFT計算の結果からは、Benzoid型が安定であることが予測されており、溶媒の極性に依存してQuinnoid型励起状態の安定化、および発光が観測されたことが考えられる。



**Scheme 1.** Plausible equilibrium of the resonance structures of complex **1a** in the excited state.

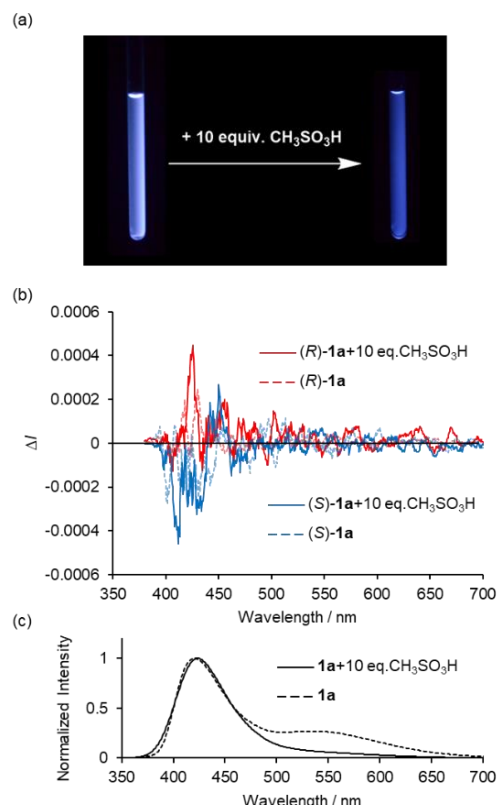
続いて、錯体**1a**のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中およびKBr粉末に分散させたペレット状態におけるCPLスペクトル測定を行った(**Fig. 4**)。いずれの状態においても(*R*)-体では正、(*S*)-体では負のミラーイメージのCPLを示した。一方、CPLの性能を示す $g_{lum}$ 値は、KBr分散ペレット状態において溶液状態と比較して8倍以上の向上が見られた。これは凝集状態における超分子キラリティーの発現が起因していると考えられる。



**Fig. 4** (a) CPL spectra of (*R*)- and (*S*)-**1a** (a) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) and (b) in the KBr-dispersed pellet state at 298 K ( $\lambda_{ex} = 350$  nm).

最後に、錯体**1a**の外部刺激応答性について検討を行った。錯体**1a**はジエチルアミノ基を有するため、窒素原子の非共有電子対のプロトン化によって電子状態を変化させることが可能であると考えられる。実際に、ジクロロメタン溶液中においてメタンスルホン酸を添加したところ、発光色は青色へと変化した(**Fig. 5a**)。さらに、酸添加後の溶液状態でのCPL測定を行ったところ、 $g_{lum} = 9.0 \times 10^{-4}$ のCPLが観測され、これは酸添加前よりも約3倍大きい値であった

(**Fig. 5b, c**)。このCPL増大は、窒素原子のプロトン化によるn- $\pi^*$ 性の減少が鍵となっていることが予想される。



**Fig. 5** (a) Photographs under UV illumination at 365 nm and (b) CPL and (c) normalized emission spectra of  $2.0 \times 10^{-4}$  M CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions of (*S*)-**1a** in the absent and presence of CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H at 298 K ( $\lambda_{ex} = 350$  nm).

#### 4. まとめ

本研究では、ジエチルアミノ基を有する新規ホウ素錯体の合成に成功し、そのキラル光学特性について検討を行った。その結果、本錯体は外部環境(溶媒、pH)に依存して円偏光発光の色および強度が変化することを見出した。さらに、固体状態の錯体をKBrペレットに分散させることで、その円偏光発光の性能を8倍以上に増幅させることにも成功した。

#### 参考文献

- 1) D.-Y. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, 2006, **49**, S505–S508.
- 2) F. Jäkle, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3985–4022.
- 3) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai and T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, **24**, 15502–15510.
- 4) H. H. T. Al-Sharif, R. Ziessel, P. G. Waddell, C. Dixon and A. Harriman, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 2160–2172.