

アミノ基を有するキラルホウ素錯体の共鳴構造に基づく発光制御

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、CPLレーザーなどへの応用可能な物質が示す重要な物理特性である¹⁾。特に有機ホウ素錯体は、効率のかつ制御可能な発光特性を有することから、近年に注目されている²⁾。我々は、ジエチルアミノ基を有するキラルホウ素錯体^{1,3,4,5)}を合成し、外部環境 (溶媒、pH) に依存してCPLの色および強度が変化することを見出している。本研究では、CPL特性のさらなる強度および色調制御性の拡張を目的とし、シッフ塩基配位子の4位にジアルキル基または環状アミノ基を有するキラルホウ素錯体^{2, 3}の合成し、それらのX線単結晶構造解析から得た4位のアミノ基の立体化学と分光特性について検討した。今回、アミノ基の共鳴構造に基づいて発光挙動の変化が認められたので報告する。

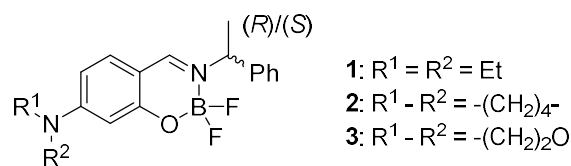


Fig. 1. Structures of chiral boron difluoride complexes **1-3**

2. 実験方法

脱水1,2-ジクロロエタン (DCE) 中で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ と4位にピロリジンおよびモルホリンを有するシッフ塩基配位子と反応させ、新規キラルホウ素錯体² (13%), ³ (76%) を得た。また、参照化合物として、錯体¹も文献記載の手法により合成を行った⁴⁾。^{2, 3}はIR, NMR, HRMSより同定し、単結晶X線構造解析により構造を明らかにした。また、¹⁻³のジクロロメタン溶液および結晶状態におけるUV-Vis・CD・発光・CPLスペクトルを測定し、DFT計算によって光物性の考察を行った。

3. 結果および考察

¹⁻³のジクロロメタン溶液中における紫外可視吸収スペクトル (Fig. 2 (a)) を測定したところ、 $\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$ (¹), 380 nm (²), 371 nm (³)に極大吸収を示した。これらの極大吸収は、CDスペクトルにも反映され、(R)-体は正、(S)-体は負の Cotton 効果を示した (Fig. 2 (b))。

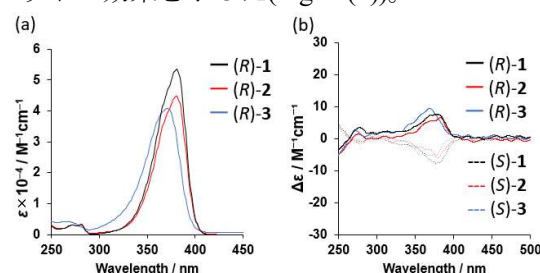


Fig. 2. (a) UV-vis and (b) CD spectra of $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ solutions of **1, 2, and 3** in CH_2Cl_2 at 298

¹⁻³のジクロロメタン溶液及び結晶状態における発光スペクトルをFig. 3に示す。ジクロロメタン溶液中 (Fig. 3(a))で¹⁻³は、420-434 nmに極大発光を示した。一方、結晶状態において¹は472 nm、²は464 nmとレッドシフトしたが、モルホリン環を有する³は、溶液中の極大発光波長と殆ど変化しなかった (Fig. 3(b))。

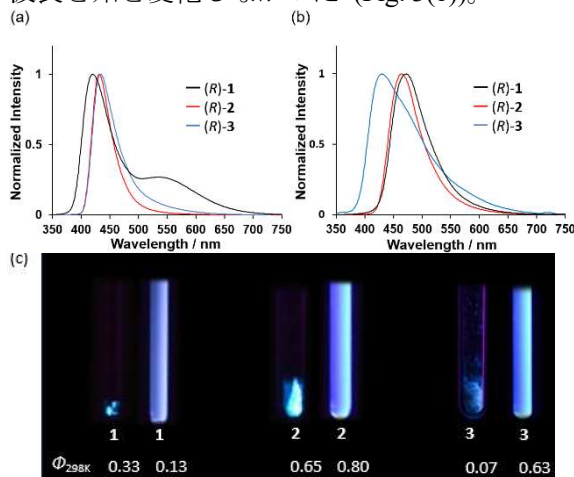


Fig. 3. Normalized emission spectra of **1-3** (a) in $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ solutions of CH_2Cl_2 and (b) in the crystalline state. Photographs of complexes **1-3** under UV irradiation.

Luminescence Control based on Resonance Structure of Chiral Boron Complexes with Amino Groups

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

続いて、単結晶X線構造解析装置を用いて、得られた**2**、**3**の立体化学について検討した(Fig. 4)。**2**のピロリジン環の窒素を中心とした、C_i-N₂-C₁-C₂二面角は176.3°、芳香環と結合するC_i-N₂結合長は1.341 Åであった(Fig. 4 (a), Table 1)。**2**のこれらの数値は、既に報告した**1**⁴⁾のジエチルアミノ基を有した窒素のsp²混成軌道性がより高いことを示している。一方、モルホリン環を有した**3**のC_i-N₂-C₁-C₂二面角とC_i-N₂結合長は、145.2°および1.391 Å (Fig. 4 (b), Table 1)であった。この結果は**3**が結晶状態でモルホリン環の窒素原子による電子供与性を殆ど受けていないことを示している。

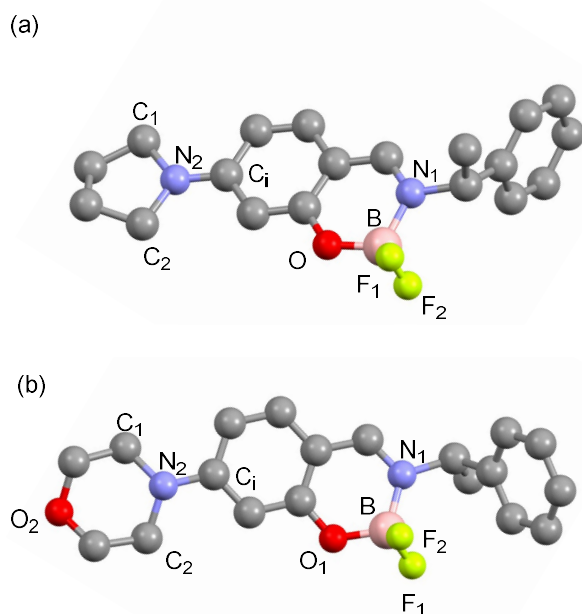


Fig. 4. Molecular structures of (a): (R)-**2** and (b): (R)-**3**

1-3のジクロロメタン溶液及び結晶状態における量子収率について測定を行った (Table 1)。モルホリン環を有する**3**は溶液中での量子収率が63%あったが、結晶状態で約7%しかなかった。それに対してsp²混成軌道の**2**は、溶液または結晶状態でも量子収率が非常に高く、**3**より約10倍以上の値となった。**3**の結晶状態における量子収率の低下は、モルホリン環の窒素原子のsp³混成軌道性による電子供与能の低下によるものと考察される。

Table 1. Quantum yields, C_i-N₂-C₁-C₂ dihedral angles, and C_i-N₂ bond lengths of **1-3**

Complex	$\Phi_{298\text{ K}}$ (solution)	$\Phi_{298\text{ K}}$ (crystal)	C _i -N ₂ -C ₁ -C ₂ / °	C _i -N ₂ / Å
1	0.13	0.33	168.0	1.355
2	0.80	0.65	176.3	1.341
3	0.63	0.07	145.2	1.391

2、**3**のジクロロメタン中及び結晶状態における円偏光発光スペクトルをFig. 5に示す。ジクロロメタン溶液中 (Fig. 5(a))で**2**の g_{lum} は 3.3×10^{-4} 、**3**は 2.1×10^{-4} となり、既に報告した**1**⁴⁾($g_{\text{lum}} = 2.8 \times 10^{-4}$)とほぼ近似した値であった。KBr分散ペレット状態で**2**の g_{lum} は 4.4×10^{-4} 、変化が観測されなかったが、**3**は 1.0×10^{-3} となり、約5倍に増幅した。

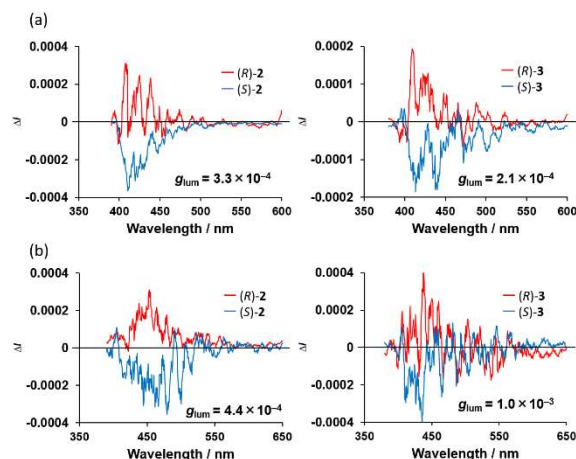


Fig. 5. CPL spectra of (R)/(S)-**2** and **3** (a) in solution (2.0×10^{-4} M, CH₂Cl₂) and (b) in the KBr-dispersed pellet state at 298 K.

4. まとめ

本研究では、アルキルアミノ基と環状アミノ基を有する新規ホウ素錯体の合成に成功した。環状アミノ基を導入したキラルホウ素錯体は、環サイズによってアミノ窒素上の電子供与能を制御できる可能性を示した。特にピロリジン環を有する**2**は、窒素のsp²混成軌道による電子供与能が高く、液体、固体状態で高い発光量子収率を示した。

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, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, **24**, 15502–15510.
- 4) M. Ikeshita, H. He, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *RSC Adv.* 2022, **12**, 34790–34796.
- 5) H. H. T. Al-Sharif, R. Ziessel, P. G. Waddell, C. Dixon, A. Harriman, *J. Phys. Chem. A* 2020, **124**, 2160–2172.