

## 液状化シッフ塩基ホウ素錯体の合成と発光特性

日大生産工(院) ○一ノ瀬 未来 日大生産工 池下 雅広  
日大生産工 津野 孝

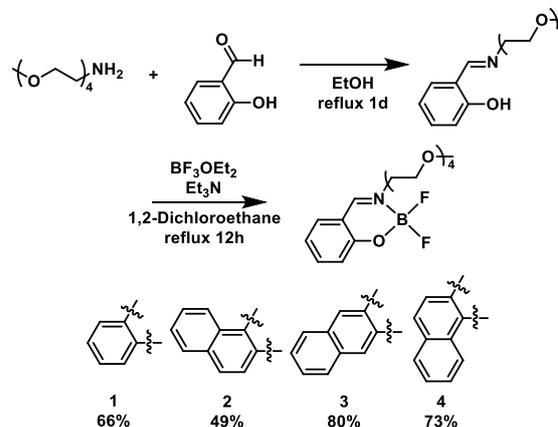
## 1. 緒言

機能性液体材料は無溶媒処理や不揮発性といった利点から、有機トランジスタや液晶などに使用されており、次世代のソフトマテリアルとして注目されている<sup>1)</sup>。中でも発光を示す液体材料はセキュリティデバイスや折り畳み可能なデバイスなどへの応用が期待されており、現在までに様々な液体材料が報告されている。また、有機発光性液体材料は発光素子材料としてだけでなく、溶媒として用いることで、白色発光を示す混合液体の創出やキラルな化合物の混合によるキラル光学特性の発現も可能であり、液体材料の持つ可能性はまだまだ計り知れない<sup>2)</sup>。

我々の研究グループでは、シッフ塩基錯体にポリエチレングリコール (PEG) 鎖を導入して低融点化し、室温で液体状態を保持する有機発光性液体材料の開発を行ってきた。ごく最近では、燐光発光を示す白金錯体の分子骨格にPEG鎖を導入して、世界初の円偏光燐光を発する無溶媒液体材料を報告した<sup>3)</sup>。さらに、キラルな分子骨格を有したシッフ塩基配位子のベンゼン環上にPEG鎖を導入した常温で液体状態の円偏光発光性キラルホウ素錯体の開発にも成功している<sup>4)</sup>。本研究では、液体材料の発光色の多様化を目的として、シッフ塩基配位子の窒素上にPEG鎖を導入した液状化シッフ塩基ホウ素錯体 $\mathbf{1-4}$ の合成を行った。その結果、錯体 $\mathbf{1-4}$ は $\pi$ 共役系の拡張方向に依存して、無溶媒液体状態で青色から黄色の発光を示した。

## 2. 実験方法および測定方法

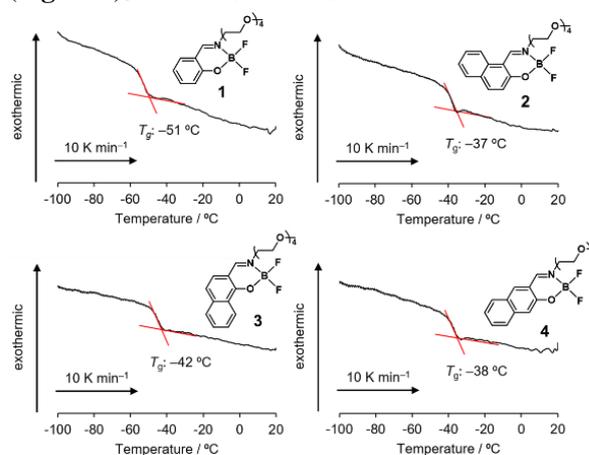
塩基存在下で対応するシッフ塩基配位子と $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を反応させることでホウ素錯体 $\mathbf{1-4}$ を得た(Scheme 1)。錯体 $\mathbf{1-4}$ はIR・NMR・MS測定によって同定を行い、示唆走査熱量測定(DSC)分析によって熱的挙動を明らかにした。また、無溶媒液体状態および希薄溶液状態における紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルを分光光度計により測定した。さらに、得られた物性データの理論的解析を、Gaussian16を用いたDFT計算によって行った。

Scheme 1. Synthesis of  $\mathbf{1-4}$ .

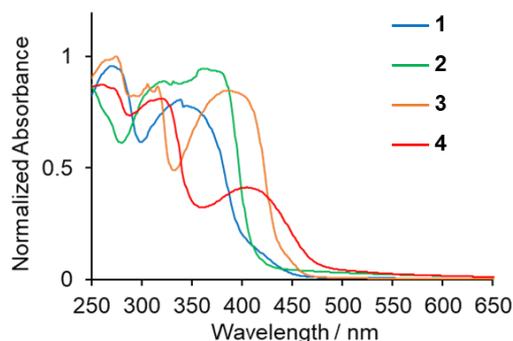
## 3. 実験結果および考察

合成した錯体 $\mathbf{1-4}$ は、常温・常圧下において固化せず、液体状態を保持することが判明した。 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $20\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲でDSC測定を行ったところ、すべての錯体で $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 付近にガラス転移温度( $T_g$ )が観測された(Figure 2)。PEG鎖を持たない類縁体が $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の融点を示すことから、窒素上へPEG鎖を導入することで分子の流動性の向上に成功した。

錯体 $\mathbf{1-4}$ の無溶媒液体状態における紫外-可視吸収スペクトルを測定した結果、 $300\text{--}500\text{ nm}$ 付近で $\pi$ - $\pi^*$ 遷移由来の吸収帯を確認した(Figure 3)。さらに、 $\mathbf{1}$ と比較して $\mathbf{2-4}$ の極大吸

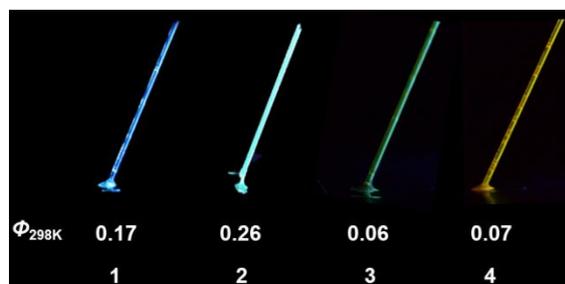
Figure 2. DSC curve of  $\mathbf{1-4}$ .

収波長は  $\pi$  共役系の拡張に伴って長波長側へとシフトしていることが分かり、**2,4** は 450–650 nm の間でブロードした吸収帯を示した。

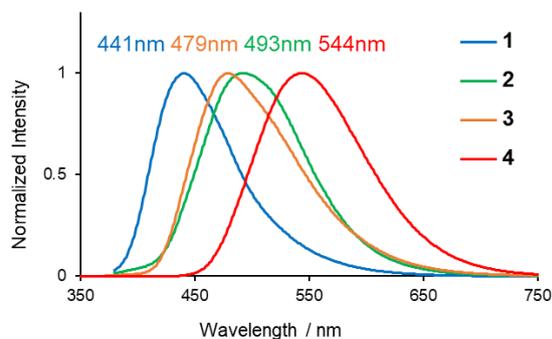


**Figure 3.** UV-Vis spectra of **1–4** in the solvent-free liquid state.

無溶媒溶液状態の **1–4** は紫外線ライトを照射すると青から黄色の蛍光発光を示した (**Figure 4**)。積分球を用いて絶対発光量子収率を算出したところ、錯体 **2** において最大で 0.26 の値を示した。続いて液体状態における発光スペクトルを測定したところ、極大発光波長は **1** (441 nm) < **3** (479 nm) < **2** (493 nm) < **4** (544 nm) の順にシフトしていた (**Figure 5**)。また、希薄溶液状態のスペクトルと比較すると、すべての錯体において発光極大波長が長波長側にシフトしていた。

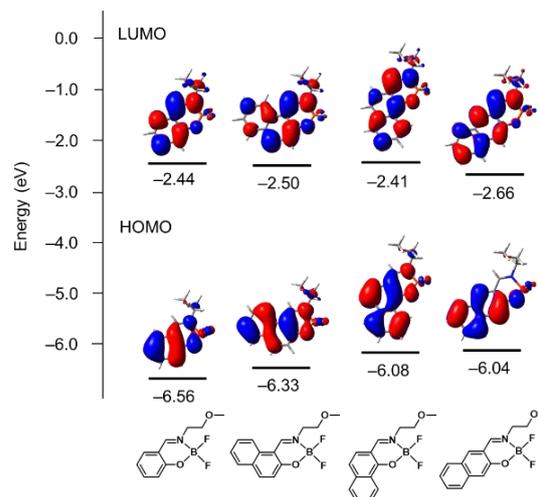


**Figure 3.** Photographs of **1–4** in the solvent-free liquid state under UV irradiation (365 nm).



**Figure 5.** Emission spectra of **1–4** in the solvent-free liquid state.

最後に、錯体 **1–4** で観測された発光色調変化について考察を行うため、PEG 鎖をメトキシエチル鎖に変更したモデル錯体を用いた DFT 計算を行った (**Figure 6**)。その結果、錯体 **3, 4** では錯体 **1** と比較して小さな HOMO-LUMO ギャップを有していることが判明し、実験的に得られた発光スペクトルと整合性の取れる結果を得ることができた。



**Figure 6.** Molecular orbitals and eigenvalues [eV] for the frontier orbitals of model complexes estimated from DFT calculations (B3LYP/6-31+G(d,p)).

#### 4. 結言

本研究ではシッフ塩基配位子の窒素上に PEG 鎖を導入した液状化シッフ塩基ホウ素錯体 **1–4** の合成に成功した。これらの錯体は  $\pi$  共役系の拡張に伴って青から黄色の発光色を示し、最大で 0.26 の発光量子収率を観測した。DFT 計算により、HOMO-LUMO ギャップの変化が発光色に大きな影響を与えていることが判明した。

#### 参考文献

- 1) S. S. Babu, T. Nakanishi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9373.
- 2) F. Lu, T. Nakanishi, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 7, 1900176.
- 3) M. Ikeshita, K. Orioku, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2023**, 7, e202300010.
- 4) M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 556.