

7位にイミノ基を有する光学活性インドール配位子を用いた ホウ素錯体の合成とその発光特性

日大生産工(院) ○堀尾 亮佑 日大生産工 池下 雅広・津野 孝

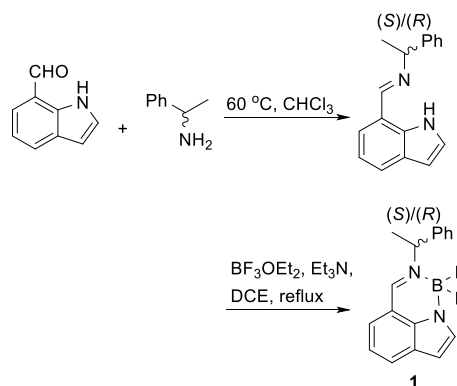
1. 諸言

近年、有機ELの発光素子などへの応用の期待から、有機発光材料の研究が進められている。中でも、ソルバトクロミズムは、分子の周囲の環境によって吸収スペクトルが大きく変化する現象であり、ソルバトクロミック特性を示す有機蛍光色素は、生細胞の蛍光プローブ¹⁾や溶媒特性の測定²⁾などに用いられている。この蛍光色素の発する光にキラリティーを取り入れることは、溶媒極性、水素イオン濃度により円偏光発光 (CPL: Circularly Polarized Luminescence)のソルバトクロミズム、左右円偏光反転による機能を付加させることができる。

我々の研究グループでは、CPLを発するホウ素錯体の開発を行っている³⁾。本研究では、ソルバトクロミック特性を有する円偏光キラルホウ素錯体の開発を目的とし、置換基導入可能な母体骨格となる光学活性インドールホウ素錯体を合成し、分光特性について検討を行った。

2. 実験

7-ホルミルインドールと(S)/(R)-1-フェニルアミンとを熱クロホルム中で縮合させ、光学活性配位子を調製し、続いてこれをDCEに溶解させた後、BF₃OEt₂ (5 eq.), Et₃N (5 eq.) を加え、一昼夜還流させた。反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出した。Na₂SO₄で脱水後、濃縮残分をシリカゲルクロマトグラフィーにかけ淡黄色固体のホウ素錯体(**1**: 53%)を得た(Scheme 1)。1は、NMR・MS測定によって同定した。CH₂Cl₂/MeOHより晶析させた(R)-1の単結晶を用い、X線単結晶構造解析より構造を明らかにした。固体および溶液におけるUV-vis・発光・CDスペクトルを測定した。



Scheme 1. Preparation of **1**.

3. 結果および考察

合成した**1**のジクロロメタン溶液におけるUV-visスペクトルは、386 nmに π - π^* 遷移由来極大吸収を示した(Figure 1(a))。この吸収帯は、CDスペクトルにも認められ、(R)-**1**は正、(S)-**1**は負のコットン効果(Figure 1(b))を示した。

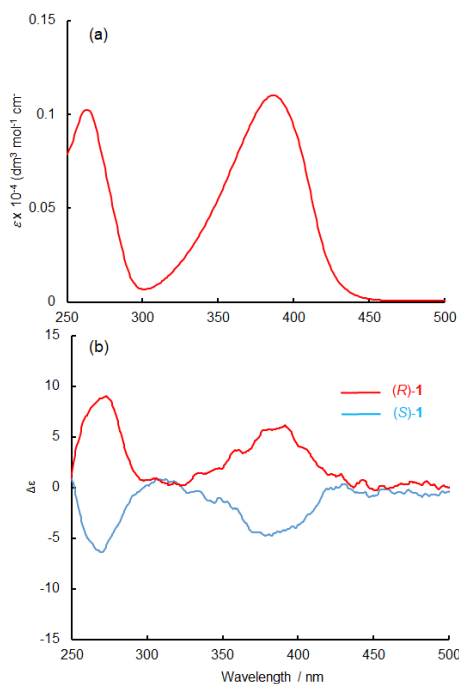


Figure 1. UV-vis and CD spectra of **1** in CH₂Cl₂ at 298K.

Preparation of Boron Complexes with Optically-active-indole Ligand binding Imino-group at 7-Position and Their Optical Properties

Ryosuke HORIO, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO

1は、希薄ジクロロメタン溶液中で527 nmに極大を示す、黄緑色の発光を示した (Figure 2)。 **1**の固体状態における発光スペクトルを測定した(Figure 2)。一方、固体状態においても514 nmに極大となる緑色発光が認められ、積分球を用いた絶対発光量子収率は、室温で $\Phi_{298K} = 0.31$ となった。この数値は、これまで報告したSchiff塩基が配位した光学活性ホウ素錯体と比べ同等かそれ以上である^{3a-c)}。今回、この錯体のCPLについて測定していないが、CPLが認められた場合、**1**は高い g_{lum} を有する可能性がある。

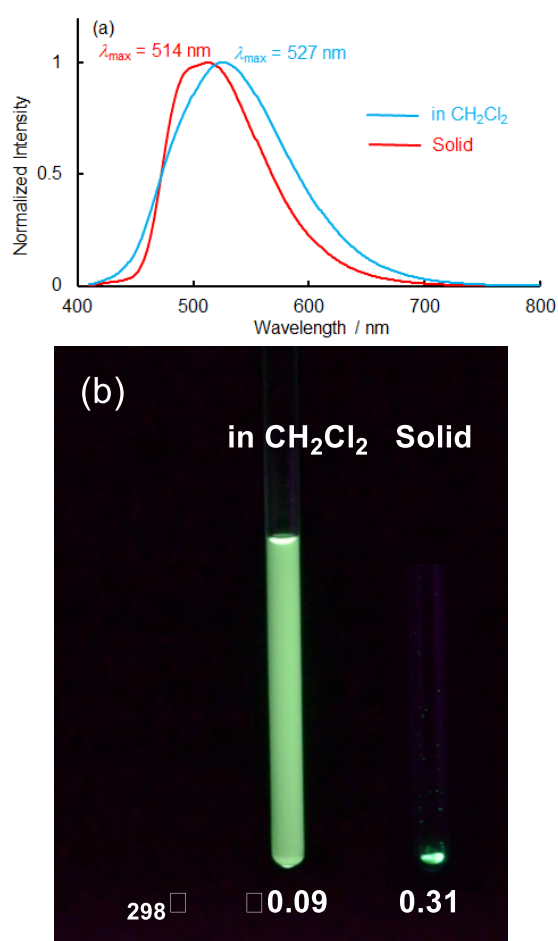
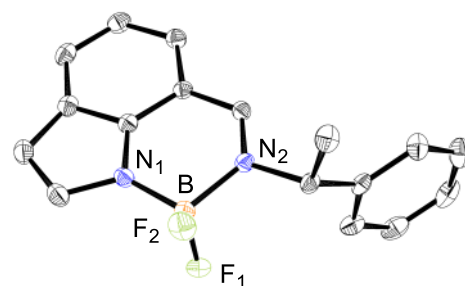


Figure 2. Emission spectra of **1** in CH_2Cl_2 and in solid state (a): Photographs of **1** in CH_2Cl_2 and in solid state under UV irradiation (365 nm) (b).

ジクロロメタン/メタノール混合溶媒から得られた(*R*)-**1**の単結晶に対しX線単結晶構造解析を行い、分子構造を明らかにした(Figure 3)。(*R*)-**1**は、単斜晶系 $P2_1$ 空間群を有しており、分子間H-F、CH- π 、 π - π 結合によりパッキングされていた。



Monoclinic $P2_1$ (#4)
 a : 6.3349(3) Å V : 727.84(6) Å³
 b : 8.5565(3) Å Z = 2
 c : 13.5347(6) Å GOF = 1.059
 β : 97.217(4)° R^1/wR^2 = 0.0419/0.0878

Figure 3. ORTEP drawing of (*R*)-**1**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

4. 結言

本研究では、7位にイミノ基を有したインドール光学活性配位子を用いたホウ素錯体**1**の合成に成功した。**1**は室温、固体状態で514 nmに極大発光を示し、 $\Phi_{298K} = 0.31$ の量子収率を有する物質であることを明らかにした。

参考文献

- 1) I. Sidie, Y. E. Kara, Y. G. Sidir, H. Berber, R. Fausto, *J. Photochem. Photobiol. A* **2024**, *446*, 115138.
- 2) E. M. Kirilova, I. Kalnina, G. K. Kirillov, I. Meirovics, *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 645.
- 3) (a) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsuda, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15502. (b) M. Ikeshita, H. He, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 34790. (c) M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, T. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e202200318. (d) M. Ikeshita, T. Oka, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 556.