

## 軸性キラリティーを有する二核ホウ素錯体の合成と円偏光発光特性

日大生産工(院) ○一ノ瀬 未来 近大院総理工 鈴木太哉・今井喜胤  
日大生産工 池下雅広・津野 孝

## 1. 緒言

円偏光発光 (CPL : Circularly Polarized Luminescence) とは、キラルな化合物が右巻きまたは左巻きのどちらかに偏った光を発する現象であり、三次元ディスプレイや光暗号通信分野などへの応用が期待されている。CPLの性能を評価する指標として、異方性因子 ( $g$  値) が用いられ、左円偏光強度を  $I_L$ 、右円偏光強度を  $I_R$  としたとき、 $g_{lum} = (I_L - I_R) / 0.5(I_L + I_R)$  で表すことができる。この  $g_{lum}$  値が高く、かつ発光強度の強い円偏光発光材料の開発が現在求められている。また近年では、高いCPL制御性の観点からキラル有機小分子に注目が集まっており、特に軸性キラリティーを有する1,1'-ビナフチル誘導体は有望な CPL 材料として認識されている<sup>1)</sup>。

我々の研究グループでは、種々の蛍光発光性ホウ素錯体の開発を推進しており、キラルシッフ塩基配位子を有するホウ素錯体が高効率なCPLを示すことを報告している<sup>2)</sup>。さらに最近では、シッフ塩基配位子に柔軟なポリエチレングリコール (PEG) 鎖を導入することで、分子の流動性が向上し、常温・常圧下で液体状態を保持する発光性材料の開発に成功した<sup>3)</sup>。

本研究では、軸性キラリティーを示す1,1'-ビナフチル骨格にPEG鎖を導入したホウ素錯体 (**1a**) を合成し、円偏光発光特性の調査を行った。その結果、**1a** は希薄溶液状態では弱いCPLを示したが、フィルム状態ではCPLの増強と符号反転が起こることが分かった。さらに、新たな軸性キラリティーを有する円偏光発光材料の開発を目的として、スピロ環構造を有するホウ素錯体 (**2a-e**) の合成と光学特性の調査を行った。その結果、窒素上の置換基を変えることで発光色を変化させることに成功した。

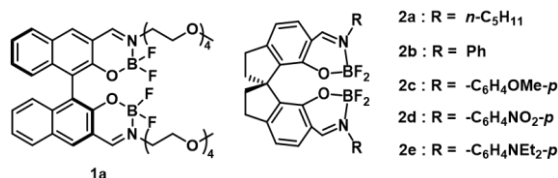


Figure 1. Structures of (S)-**1a** and (S)-**2a-e**.

## 2. 実験方法および測定方法

塩基存在下で対応する配位子と  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  を反応させることでホウ素錯体 **1** および **2a-e** を得た。これらの錯体はIR・NMR・MS測定によって同定し、UV-vis吸収・発光・CD・CPLスペクトル測定によって光学特性の評価を行った。得られた物性データを、Gaussian16を用いたDFT計算により理論的に解析し、考察を行った。

## 3. 実験結果および考察

3-1. ホウ素錯体 **1a** の円偏光発光特性

錯体 **1** は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中で紫外線ライトの照射により黄緑色の発光を示した。また、ドロップキャスト法により石英板上に透明で均一なフィルムを形成し、このフィルムも同様に黄緑色の発光を示した。絶対発光量子収率は、溶液状態で 21%、フィルム状態で 13%であった。発光スペクトルは、発光極大が溶液状態と比べてフィルム状態ではわずかにブルーシフトしていることが分かった (Figure 2)。

溶液およびフィルム状態で、CPL スペクトルを測定した結果、フィルム状態では溶液状態と比較してCPL強度が増強され、 $g_{lum}$  値は約 2.5 倍増大していた (Figure 3)。加えて、スペクトルの符号反転も確認され、溶液とフィルムの異なる外部環境によって、CPL を制御することに成功した。

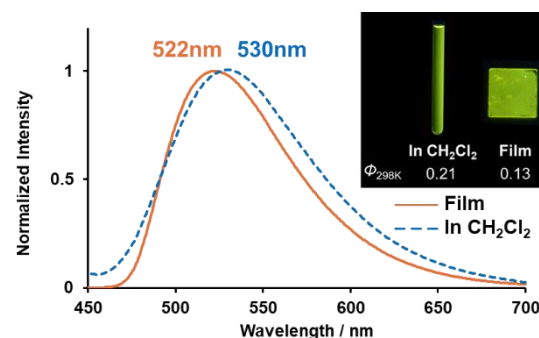
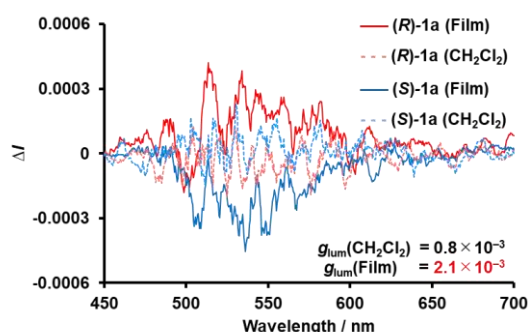


Figure 2. Emission spectra of (S)-**1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and in the drop-cast film state. The inset shows photographs under UV irradiation (365nm).

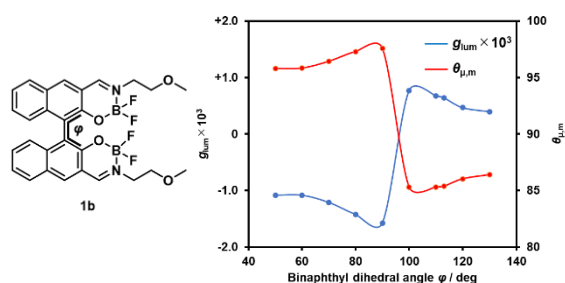
Synthesis and Circularly Polarized Luminescence Properties of Axial Chiral Bisboron Complexes

Miku ICHINOSE, Daiya SUZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO



**Figure 3.** CPL spectra of (S)- and (R)-1a in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and in the drop-cast film state.

ビナフチル発光体における円偏光発光特性の制御に関する研究はこれまでに多く行われており、Imai らは、ビナフチル発光体の二面角を変えることで CPL スペクトルの符号反転を実現している<sup>4)</sup>。以上の先行研究をふまえ、類縁体である錯体 **1b** を用いてビナフチル骨格の二面角が変化すると、 $g_{\text{lum}}$  値がどのように変化するかシミュレーションを行った (Figure 4)。その結果、二面角が 90°を超えると  $g$  値の符号反転が起こることが明らかになった。このことから、CPL の符号反転は、フィルム状態を形成した際の二面角の変化や、分子間相互作用による分子配列の変化が引き起こしたものであると結論付けた。

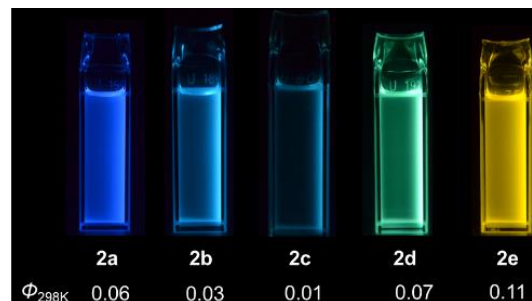


**Figure 4.** Relationship between the theoretical  $g_{\text{lum}}$  value,  $\theta_{\text{em}}$ , and binaphthyl dihedral angle ( $\phi$ ) of (S)-1b.

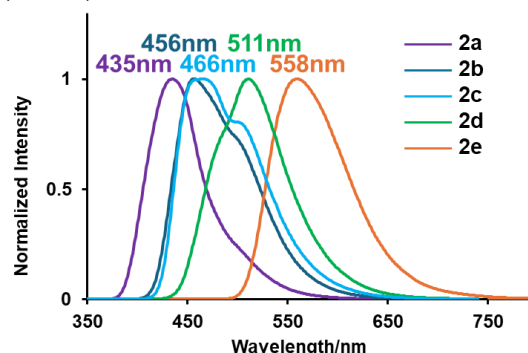
### 3-2. 錯体 2a-e の光学特性

ホウ素錯体 **2a-e** はジクロロメタン溶液中、紫外線照射下において青から黄色の蛍光発光を示した。また、フェニル基上の置換基に依存して発光強度も変化し、ジエチルアミノ基を有する **2e** では絶対量子収率が 11%であったのに対し、メトキシ基を導入した **2c** では 1%程度であった (Figure 5)。続いて発光スペクトルを測定したところ、極大発光波長は **2a** (435nm) < **2b** (456nm) < **2c** (466nm) < **2d** (511nm) < **2e** (558nm) の順に赤方偏移していた。(Figure

6)。これらの置換基に依存した発光挙動は、分子内電荷移動特性の変化に基づくものであると推測され、現在 DFT 計算に基づく考察を進めている。発表当日は、**2a-e** の CPL 特性についても議論を行う予定である。



**Figure 5.** Photographs of **2a-e** under UV irradiation (365nm).



**Figure 6.** Emission spectra of **2a-e**.

## 4. 結言

本研究では、軸性キラリティーを示す1,1'-ビナフチル骨格にPEG鎖を導入したホウ素錯体 **1a** を合成し、CPL特性の調査を行った。その結果、希薄溶液状態と比較して、フィルム状態ではCPLスペクトルの増強と符号反転が起こることが分かった。さらにスピロ環構造を有するホウ素錯体**2a-e**の合成と光学特性の調査を行い、窒素上の置換基を変えることで発光色を制御することに成功した。

### 参考文献

- 1) Z. Jiang, X. Wang, J. Ma, Z. Liu, *Sci. China Chem.* **2019**, 62, 355.
- 2) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsudaira, M. Kitahara, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15502.
- 3) M. Ikeshita, M. Ichinose, T. Tsuno, *Soft Matter* **2024**, 20, 2178.
- 4) T. Kinuta, N. Tajima, M. Fujiki, M. Miyazawa, Y. Imai, *Tetrahedron* **2012**, 68, 4791.