

π 共役拡張型光学活性インドール配位子を有した ホウ素錯体の合成とその光学特性

日大生産工(院) ○堀尾 亮佑 近大院総理工 鈴木 聖香・今井 義胤
日大生産工 池下 雅広・津野 孝

1. 諸言

円偏光発光 (CPL: Circularly Polarized Luminescence) とは左右円偏光の割合が偏った発光であり、キラルな色素が示し得る特性である。CPL 材料は三次元ディスプレイや情報の暗号化¹⁾などの分野で応用が期待されている。CPL の性能を表す指標として異方性因子 g_{lum} 値が用いられ、この g_{lum} 値の改良を目指した研究が近年盛んに行われている。中でも有機ホウ素錯体は特有の電子構造と光学特性²⁾により、高効率な発光を示すことから有機発光材料としてよく知られている。我々の研究グループでは CPL を示す有機ホウ素錯体の合成を行っている³⁾。先の報告で、演者らは光学活性インドール配位子から調製したホウ素錯体(1a-c)の発光特性について報告した⁴⁾。1a-c は、緑色の発光を示すとともに良好な発光量子収率を有した。本研究では、インドール環に芳香環を導入した π 共役拡張型光学活性ホウ素錯体(1d-f)を新たに合成し、分光特性について検討を行った(Figure 1)。

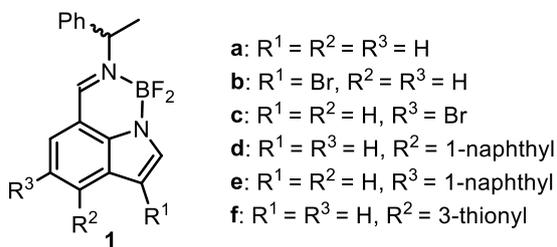


Figure 1. Structures of 1a-f.

2. 実験

脱水 1,2-ジクロロエタン(DCE)中で対応するキラルシッフ塩基と $BF_3 \cdot OEt_2$ とを混合させ、80°Cで一晩攪拌させた後、水を加え CH_2Cl_2 抽出した。有機層を $MgSO_4$ で脱水、濃縮し、残分をシリカゲルクロマトグラフィー、GPC で精製し 1a-f を得た。これらの錯体は NMR, HRMS により同定した。固体および CH_2Cl_2 溶液における UV/Vis 吸収・発光・CD・CPL 測定を行った。

3. 結果および考察

合成した錯体 1a-f は黄色からオレンジ色の固体として得られ、380 nm から 450 nm の範囲に $\pi-\pi^*$ 遷移由来の吸収帯を示し、1d-f は π 共役拡張により 1a-c より吸収帯がレッドシフトした(Figure 2)。この吸収帯は CD スペクトルにも認められ、340 nm から 450 nm の範囲で(R)体は正、(S)体は負の Cotton 効果を示した(Figure 3)。

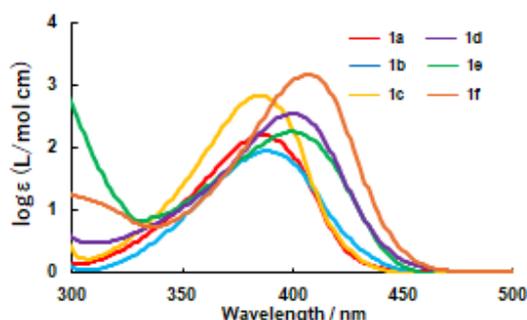


Figure 2. UV/Vis absorption spectra of 1a-f in CH_2Cl_2 .

Synthesis and Optical Properties of Boron Complexes with π -Conjugated-optically-active Indole Ligands

Ryosuke HORIO, Seika SUZUKI, Yoshitane IMAI,
Masahiro IKESHITA, Takashi TSUNO

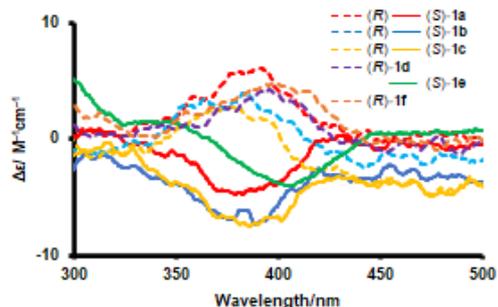


Figure 3. CD spectra of (S)/(R)-**1a-f** in CH₂Cl₂ (2.0 × 10⁻⁴ M) at 298K.

1d-fは希薄 CH₂Cl₂ 溶液中で 511 nm から 518 nm に黄緑色の発光極大を示した(**Figure 4**)。 **1d-f**はπ共役系を拡張したのにもかかわらず、**1a-c**よりも短波長側に極大発光を示したことは興味深い。**1d**と**1f**の絶対発光量子収率を室温下で測定したところ、 $\phi = 0.23$ (**1d**), 0.32 (**1f**)と測定され、先に報告した**1a-c** ($\phi = 0.04$ -0.13)よりも⁴⁾、発光の量子収率がインドール環にπ共役系を拡張したことにより改善された (**Figure 5**)。

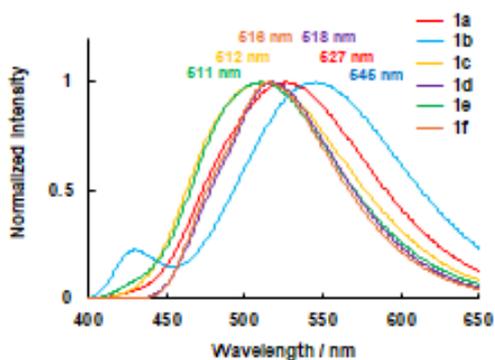


Figure 4. Emission spectra of **1** in CH₂Cl₂ (2.0 × 10⁻⁴ M) at 298K.

1d-fのDFT計算、固体の発光特性ならびにCPLについては、当日の講演会で報告する。

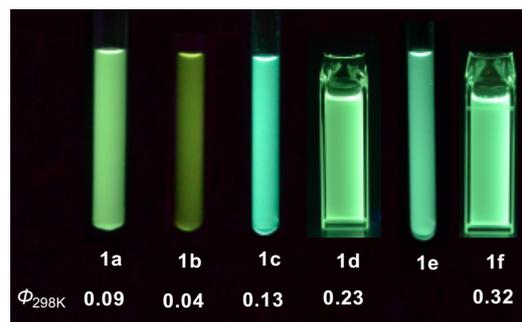


Figure 5. Photographs of luminescence of **1a-f** in CH₂Cl₂

参考文献

- 1) J.-X. Yu, B.-H. Duan, Z. Chen, N. Liu, Z.-Q. Wu, *ChemPlusChem* **2024**, 89, e202300481.
- 2) Y. Wu, Z. Li, Q. Liu, X. Wang, H. Yan, S. Gong, Z. Liu, W. He, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 5775.
- 3) M. Ikeshita, S. Watanabe, S. Suzuki, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Asian J.* **2024**, 19, e202301024; M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2023**, 7, e202200318; M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 556; M. Ikeshita, H. He, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *RSC Adv.* **2022**, 12, 34790; M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15502.
- 4) 堀尾、池下、津野、第56回日本大学生産工学部学術講演会、P-70、2023.