

ピレン骨格を有するキラルホウ素錯体の 外部環境応答エキシマー形成に基づく円偏光発光制御

日大生産工(院) ○佐竹 未有 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

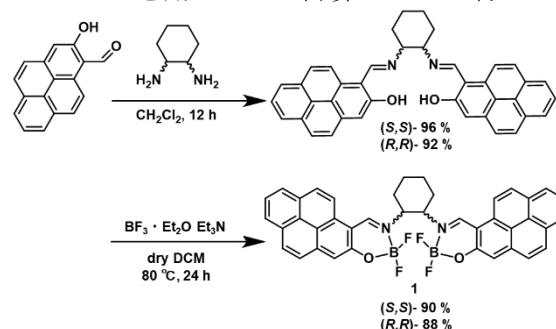
ピレン骨格を有する蛍光発光材料は、溶液状態における分子会合や固体状態での分子パッキングに依存した多様な発光特性を示すことから、有機発光ダイオードやセキュリティデバイスなどへの応用が期待され、広範囲に研究されている。ピレンは希薄溶液中でモノマー由来の発光を示すが、凝集状態ではエキシマーと呼ばれる励起二量体を形成し、長波長領域にエキシマー性の発光が観測される¹⁾。また、近年ではキラルな分子骨格にピレン環を導入した円偏光発光 (CPL: Circularly Polarized Luminescence) 性材料の開発も行われており、モノマー性発光とエキシマー性発光の切り替えによる CPL スwitchingを目的とした研究が行われている²⁾。

我々の研究グループではサレン型配位子を有する二核ホウ素錯体を合成し、溶媒極性および温度に依存した CPL 符合の反転を観測している³⁾。本研究では、モノマー/エキシマー形成の切り替えによる CPL スwitching材料の開発を目的として、シッフ塩基配位子にピレン環を導入した二核ホウ素錯体 **1** の合成を行った。希薄溶液状態における光学特性を調査したところ、モノマーとエキシマー由来の CPL シグナルが観測され、緑からオレンジ色の色調制御を達成した。

2. 実験方法および測定方法

光学純粋なシッフ塩基配位子と $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ をトリエチルアミン存在下、ジクロロエタン (DCE) 溶液中 80 °C で反応させることにより、**1** を得た (Scheme 1)。 **1** は NMR 測定と単結晶 X 線構造解析によって同定を行い、VT-NMR の測定により、溶液中におけるジアステレオマー平衡を明らかにした。また、(R,R)-**1** をトルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル、アセトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液状態における UV-vis、CD、

発光、CPL スペクトルの測定を行った。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 **1**.

3. 実験結果および考察

合成した **1** は、ジクロロメタン/エタノール混合溶媒中で解析可能な単結晶が得られた。X 線構造解析を行った結果、(R,R)-**1** において C-N 単結合を軸としたアトロプ異性体である (R_C, R_C, R_a, R_a) 体と (R_C, R_C, S_a, S_a) 体が結晶格子内に存在していることが判明した (Figure 1)。また、対面するピレン環の相対距離はそれぞれのアトロプ異性体で異なり、(R_C, R_C, R_a, R_a) 体がより大きな重なり型構造を有していることが判明した。続いて溶液状態における異性化挙動を解明するため、VT-NMR の測定を行った。室温下ではブロードなピークしか観測されなかった一方で、0 °C 以下ではアトロプ異性体由来の二種類のイミン水素ピークを観測した (Figure 2a)。さらに温度低下に伴って (R_C, R_C, S_a, S_a) 体の存在比が増加し、-60 °C で (R_C, R_C, R_a, R_a) 体と (R_C, R_C, S_a, S_a) 体の存在比は 1.00 : 0.38 となった。この結果より、溶液中で温度依存による C-N 単結合を軸としたアトロプ異性体間での平衡状態の変化が確認された (Figure 2b)。

Control of Circularly Polarized Luminescence Based on External Environment Responsive
Excimer Formation of Chiral Boron Complexes with Pyrene Frameworks

Miyu SATAKE, Daiya SZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO

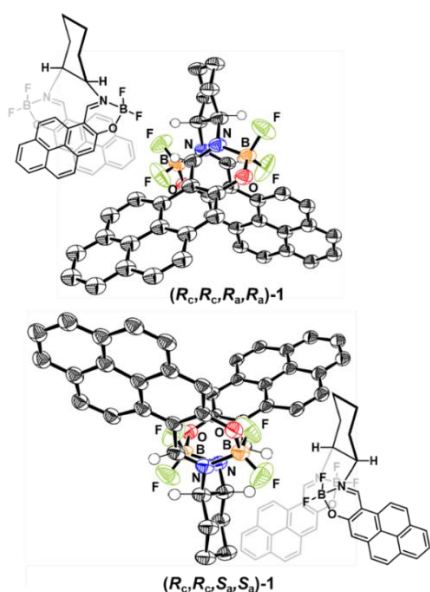


Figure 1. ORTEP drawings of (R_C,R_C,R_A,R_A)-1 (top) and (R_C,R_C,S_A,S_A)-1 (bottom) in the crystal (R,R)-1.

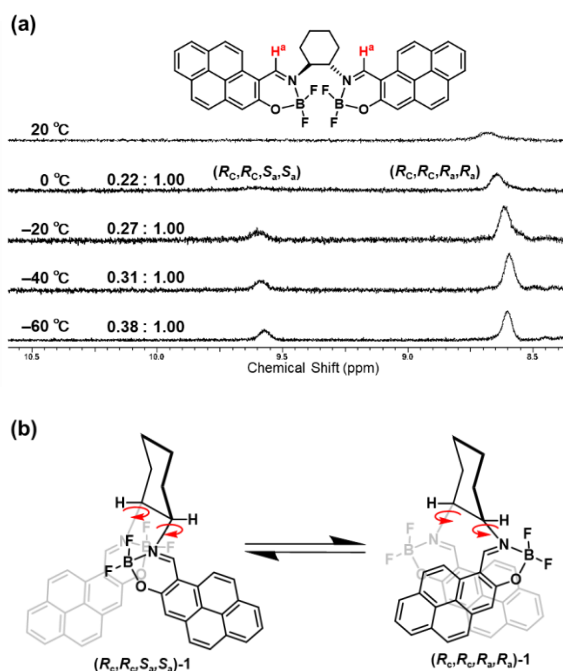


Figure 2. (a) VT- ^1H NMR spectra (500 MHz) of (R,R)-1 in CD_2Cl_2 . (b) Diastereomeric equilibrium of (R_C,R_C,S_A,S_A)-1 and (R_C,R_C,R_A,R_A)-1.

1 の種々の希薄溶液状態における UV-vis および CD スペクトルを測定した結果、UV-vis スペクトルでは、いずれの溶液においても 380–430 nm 付近で同様の π - π^* 遷移由来の吸収帯を確認した (Figure 3 下図)。一方 CD スペクトルでは、それぞれの溶液において異なるシグナルが得られた (Figure 3 上図)。DMF 溶液では 420 nm に正のコットン効果が表れたのに対し、

ジクロロメタン溶液では 450 nm 付近に正のコットン効果が表れ、DMF 溶液よりも極性が低いジクロロメタン溶液のほうが長波長側にシフトしていることが分かった。

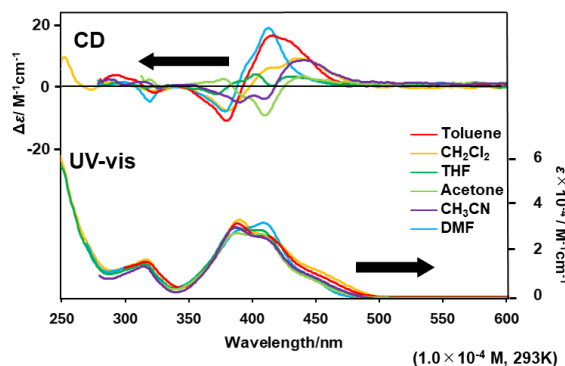


Figure 3. CD (top) and UV-vis (bottom) spectra of (R,R)-1 in various solvent (293 K, 1.0×10^{-4} M).

希薄溶液状態における **1** は室温、紫外線照射下で緑からオレンジ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、トルエン (0.24) > ジクロロメタン (0.22) > THF (0.20) > アセトニトリル (0.16) > アセトン (0.15) > DMF (0.14) の順で、極性が高くなるにつれて量子収率は減少した。

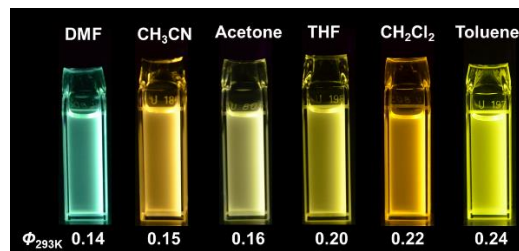


Figure 4. Photographs of **1** in various solvent under UV irradiation (293 K, 365 nm, 1.0×10^{-4} M).

続いて種々の希薄溶液状態における発光と CPL スペクトルを測定した (Figure 5)。非極性溶媒であるトルエンでは、560 nm 付近に極大発光を、極性溶媒である DMF では 470 nm 付近に発光極大が表れ、ジクロロメタン、THF、アセトニトリル、アセトンは 475–610 nm 付近に二つの発光極大が観測された (Figure 5 下図)。単結晶構造解析において 2 つのアトロプ異性体間で異なるピレン環の対面構造が観測されていることから (Figure 1)、極性溶媒中における短波長側の発光バンドは (R_C,R_C,S_A,S_A) 体由来のモノマー発光、非極性溶媒中における長波長側の発光バンドは (R_C,R_C,R_A,R_A) 体由来の

エキシマー発光であると帰属した。また、モノマーとエキシマーの発光強度の比と溶媒のローレンツナイダーの極性パラメーターをプロットしたところ負の相関が確認できた (Figure 6)。CPL スペクトルでは、いずれの溶媒においても 550–600 nm 付近に 10^{-2} オーダーの g_{lum} 値を示す正の CPL シグナルが表れた。一方、トルエン以外の溶媒において 480–500 nm 付近に 10^{-3} オーダーの g_{lum} 値を示す負の CPL シグナルが観測された (Figure 5 上図)。この結果より、極性溶媒中では (R_C, R_C, S_a, S_a) -**1** によるモノマー由来の負の CPL、非極性溶媒中では (R_C, R_C, R_a, R_a) -**1** によるエキシマー由来の正の CPL を示し、それぞれの成分間で CPL 符合反転を確認した。

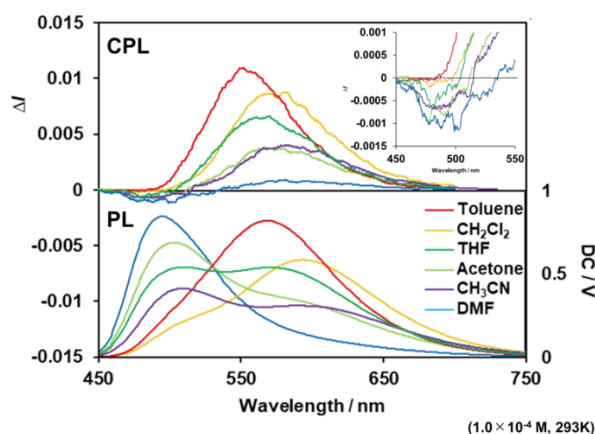


Figure 5. CPL (top) and normalized PL (bottom) spectra of (R,R) -**1** in various solvent (293 K, 1.0×10^{-4} M).

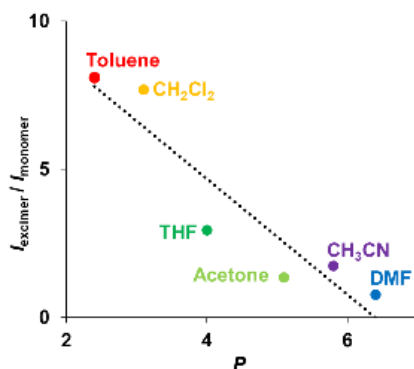


Figure 6. Plotting the ratio of monomer to excimer luminescence intensity versus Rohrschneider's polarity parameter of the solvent.

最後に、**1** の分子の構造と光学特性変化について考察するため、DFT 計算を行った。最適化構造に基づいて、 (R_C, R_C, R_a, R_a) -**1** と (R_C, R_C, S_a, S_a) -**1** の CD および CPL シミュレーションを行っ

たところ、 (R_C, R_C, R_a, R_a) -**1** では正のシグナル、 (R_C, R_C, S_a, S_a) -**1** では負のシグナルを示すことが見積もられた (Figure 7)。このことから CPL の符合反転は、極性の異なる溶媒中での (R_C, R_C, R_a, R_a) -**1** と (R_C, R_C, S_a, S_a) -**1** のジアステレオマー比率変化に基づくモノマー/エキシマーの切り替えに起因していると結論付けた。

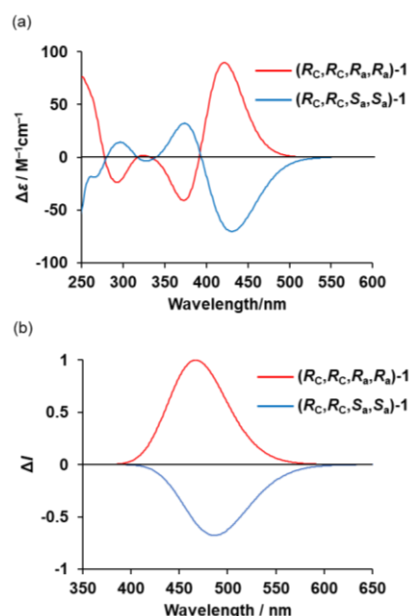


Figure 7. Simulation of (a) CD and (b) CPL spectra from DFT calculations (B3LYP/6-31+G(d,p)).

4. 結言

本研究ではシッフ塩基配位子にピレン環を導入したホウ素錯体 **1** の合成に成功した。**1** は外部環境の変化に応じて C-N 結合の軸性キラリティーが動的に変化し、極性溶媒中ではモノマー由来の発光を、非極性溶媒中では分子内エキシマー由来の発光を示すことが明らかになった。さらに、外部環境に依存してモノマー/エキシマーの切り替えが可能となることで CPL 符号のスイッチングを達成した。

参考文献

- 1) X. Feng, X. Wang, C. Redshaw and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52, 6715.
- 2) S. Ito, K. Ikeda, S. Nakanishi, Y. Imai and M. Asami, *Chem. Commun.*, **2017**, 47, 6323.
- 3) M. Ikeshita, A. Kuroda, S. Suzuki, Y. Imai and T. Tsuno, *ChemPhotoChem.*, **2024**, 8, e202400110.