

外部刺激発光性シッフ塩基の開発

日大生産工(院) ○西倉 あすか 日大生産工 池下 雅広・津野 孝

1. 緒言

外部刺激に応答する機能性材料は、次世代の光学デバイスやセンサー技術の基盤として注目されている。特に円偏光発光(CPL: Circularly Polarized Luminescence)は、分子のキラリティーを反映した光学現象として、三次元ディスプレイ、光情報処理、光暗号通信、がん細胞診断薬など、さまざまな分野への応用が期待されている。CPLを発現する有機分子の開発は進んでいるものの、外部刺激に対して発光特性を変化させる材料はまだ限られている。生体内における細胞ごとで水素イオン濃度が異なることが知られており、CPLを伴う外部刺激型発光物質は、次世代生体イメージング材料となりえる¹⁾。

シッフ塩基はアミンとカルボニル化合物の縮合させることにより容易に誘導でき、更に分子設計の自由度の高さから、多くの機能性材料が開発されている²⁾。特にシッフ塩基の発光特性は細胞のイメージング試薬、金属イオン検出試薬として用いられている³⁾。不斉源を有したアミンまたはカルボニル化合物を用いることで、多様な光学活性シッフ塩基を調製することができる。近年、低温状態でも柔軟性を有した単結晶シッフ塩基が見いだされている⁴⁾。本研究室では光学活性シッフ塩基配位子を用いた金属錯体を創成し、CPL特性について報告している⁵⁾。これまで本研究室で報告したシッフ塩基は、*o*位に酸性ヒドロキシ基を有しており、水素イオン濃度および溶媒極性から物質変換し、CPL特性の波長シフト、異方性因子の変化が期待できる。

本研究では、光学活性シッフ塩基(**1**, **2**)を用い、塩基添加、溶媒の極性による分光特性について検討を行った (Figure 1)。

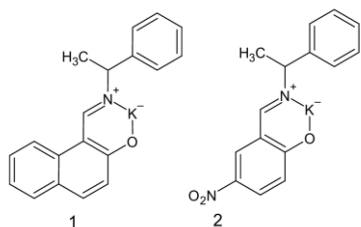


Figure 1. Structures of (S/R)-1 and (S/R)-2.

2. 実験

1, **2**は、対応するアルデヒドと(S)/(R)-1-phenylethylamineを縮合させることにより得た。**1**, **2**のDMSOまたはCH₂Cl₂溶液のUV/Vis, CD, 発光スペクトルを測定したのち、KOBU-*t*を添加し同様のスペクトルの測定を行った。

3. 結果および考察

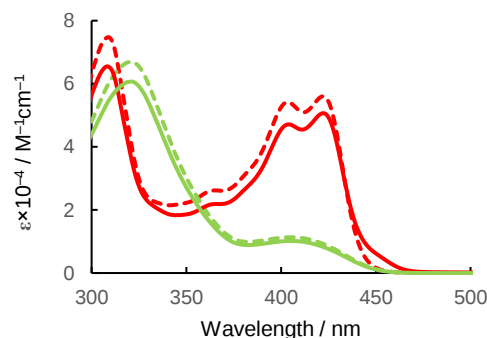


Figure 2. UV/vis spectra of **1** and **2** in the absence/presence of KOBU-*t* in DMSO; --- **1**, — **1** + KOBU-*t*, --- **2**, — **2** + KOBU-*t*.

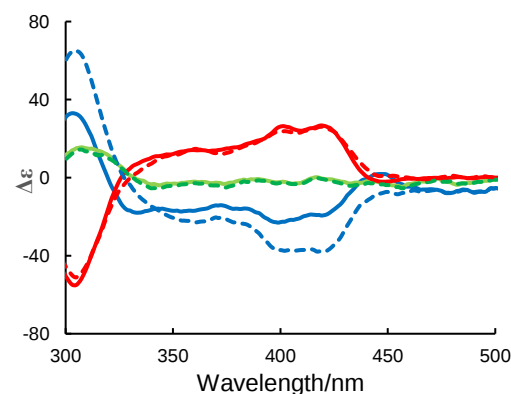


Figure 3. CD spectra of (S)/(R)-1 and (S)-2 in the absence/presence of KOBU-*t* in DMSO; --- (S)/(R)-1, — (S)/(R)-1 + KOBU-*t*, --- (S)-2, — (S)-2 + KOBU-*t*.

1, **2**のDMSO中における塩基であるKOBU-*t*無添加/添加したUV/VisスペクトルおよびCDスペクトルをFigure 2, 3に示す。Figure 2より**1**, **2**双方とも、KOBU-*t*の添加による著しい極大吸収のシフトに対する差異は認められなかった。しかし、**1**ではKOBU-*t*の添加により440

nm から 465 nm に新たな吸収が認められた。**Figure 3** の CD スペクトルにおいても、KOBu-*t* の添加によるコットン効果の変化は認められなかった。このように KOBu-*t* の添加による、吸収に基づく分光特性について **1**, **2** は特徴的な変化は認められなかった。しかし、測定に用いた溶液に対し 365 nm の光を照射すると、KOBu-*t* の添加した溶液に対して発光が認められた。

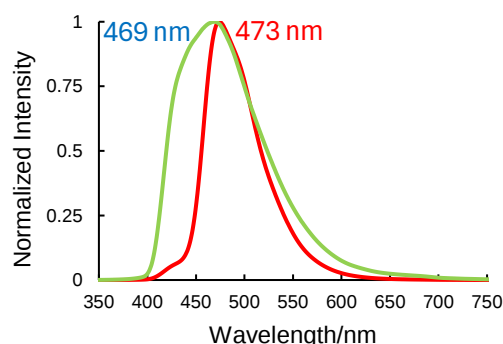


Figure 4. Emission spectra of **1** in the presence of KOBu-*t* in DMSO: — and in CH₂Cl₂: —.

Figure 4 に **1** の DMSO 及び CH₂Cl₂ 溶液に KOBu-*t* を添加した、発光スペクトルを示す。**1** の DMSO 溶液は発光を示さなかったが、KOBu-*t* の添加した溶液は、473 nm が極大発光波長となる黄色発光を示した。溶媒を CH₂Cl₂ としても 469 nm に極大発光波長を示した。同様に **2** の KOBu-*t* を添加した溶液に 365 nm の光を照射すると発光が認められた。**1,2** は、塩基添加による外部刺激による発光特性を示すことが明らかとなった。

講演会では、他の光学活性シッフ塩基も含め、KOBu-*t* 添加した分光特性について報告する。

参考文献

- 1) J. Liu, Z.-P. Song, L.-Y. Sun, B.-X. Li, Y.-Q. Lu, Q. Li, *Responsive Mater.* **2023**, *1*, e20230005.
- 2) C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, A. Djedouani, A. Kahlouche, A. Boubli, A. S. Darwish, T. Lemaoui, R. Verma, Y. Benguerba, *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *150*, 110451; P. Barman, A. Singh, *Schiff Base Metal Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2023.
- 3) A. Afrin, P. C. A. Swamy, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *494*, 215327; A. Afrin, A. Jayaraj, M. S. Gayathri, P. C. A. Swamy, *Sens. Diagn.* **2023**,

2, 988.

- 4) X. Pan, A. Zheng, X. Yu, Q. Di, L. Li, P. Duan, K. Ye, P. Naumov, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203938.
- 5) M. Ikeshita, S. Watanabe, T. Oka, A. Kuroda, S. Suzuki, D. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2024**, e202400265; M. Ikeshita, S. Watanabe, S. Suzuki, S. Tanaka, S. Hattori, K. Shinozaki, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 2413; M. Ikeshita, S. Watanabe, S. Suzuki, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202301024; M. Ikeshita, K. Orioku, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e202300010; M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 556; M. Ikeshita, Y. Tani, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 969; M. Ikeshita, M. Mizugaki, T. Ishikawa, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7503; 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; M. Ikeshita, S. Furukawa, T. Ishikawa, K. Matsudaira, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemistryOpen* **2022**, *11*, e202100277; M. Ikeshita, T. Yamamoto, S. Watanabe, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 832.