

動的分子内エキシマーに基づく外部刺激応答円偏光発光制御

日本大学大学院 生産工学研究科 応用分子化学専攻 津野研究室所属

○佐竹 未有

指導教官名 津野 孝 池下 雅広

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、凝集状態では励起二量体を形成し、長波長領域にエキシマー由来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/エキシマー発光の切り替えによる CPL スwitchングを目的とした研究が行われている^{2,3)}。

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、分子の動的挙動とCPL特性の相関に着目して外部環境に依存した分子回転に基づくCPLの反転を観測している⁴⁾。本研究では、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 (Figure 1)。極性が異なる溶媒の溶液中で励起波長・静水圧・温度などの種々の外部環境に依存した光学特性を調査したところ、動的分子内回転に基づいたモノマーとエキシマー由来のCPLシグナルの変動を観測した。

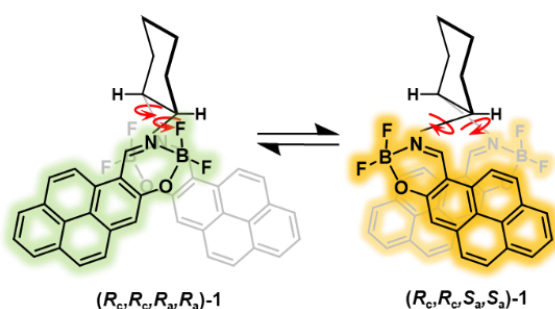


Figure 1. Chemical structures and the diastereomer equilibrium of chiral boron complex (*R,R*)-**1**.

2. 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 1:1 で存在していることが判明した (Figure 2)。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, S_A, S_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。

溶液状態における異性化挙動を解明するため、重アセトニトリル溶液中における 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℃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 3)。さらに温度低下に伴って (*R_C, R_C, R_A, R_A*) 体の存在比が増加し、-40℃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 1.19 : 1.00 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 1)。

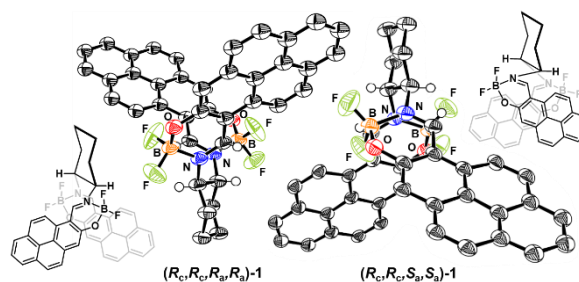


Figure 2. ORTEP drawings of (*R_C, R_C, R_A, R_A*)-**1** (left) and (*R_C, R_C, S_A, S_A*)-**1** (right) in the crystal (*R,R*)-**1**.

Control of externally stimulated circularly polarized luminescence properties based on dynamic intramolecular excimer formation

Miyu SATAKE, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO

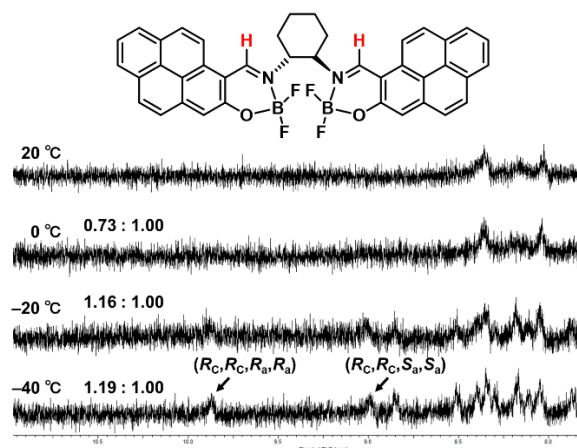


Figure 3. VT- ^1H NMR spectra (500 MHz) of (*R,R*)-**1** in CD_3CN .

続いて、希薄アセトニトリル溶液中において温度可変 CPL・PL 測定を行った (Figure 4)。温度の低下に伴い、長波長側の極大発光 ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$) と正の CPL 強度は減少し、短波長側の極大発光 ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$) と負の CPL 強度の増加が確認された。VT-NMR の結果から、温度低下に伴い (R_C, R_C, S_a, S_a) 体から (R_C, R_C, R_a, R_a) 体への存在比が増加することから、それぞれ正負の CPL シグナルに対応することが示唆された。さらに、X 線構造解析より (R_C, R_C, S_a, S_a) 体ではピレン環が重なった構造をとることが明らかとなっていることから、(R_C, R_C, R_a, R_a) 体ではモノマー発光を、(R_C, R_C, S_a, S_a) 体ではエキシマー由来の発光を示すと推測される。

また、圧力可変 CPL・PL 測定を行ったところ、高圧条件下では常圧に比べ、エキシマー由来の CPL・PL シグナルがレッドシフトし、強度が減少した (Figure 5)。一方で、モノマー由来の CPL・PL 強度は増加した。この結果は、高圧下で (R_C, R_C, S_a, S_a) 体の 2 つのピレン環の重なりが変化しエキシマー構造が崩れたためと考えられる。

更に、励起波長を変えて発光スペクトル測定を行ったところ同じ発光波長領域で 2 つの極大発光が表れた。 $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ではエキシマー由来の発光 ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ 橙色)、 $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$ ではモノマー由来の発光 ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ 黄色) のピークが優位に表れた。このことから、励起波長に依存して (R_C, R_C, R_a, R_a) 体または、(R_C, R_C, S_a, S_a) 体が選択的に励起されていることを示唆している。

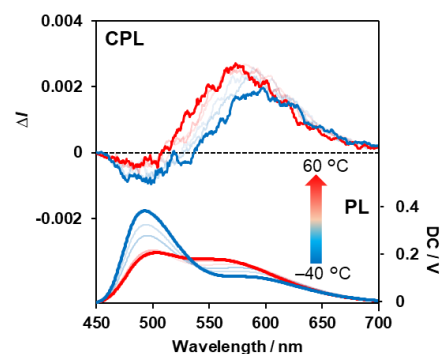


Figure 4. VT-CPL (top) and PL (bottom) spectra of (*R,R*)-**1** in acetonitrile ($1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$).

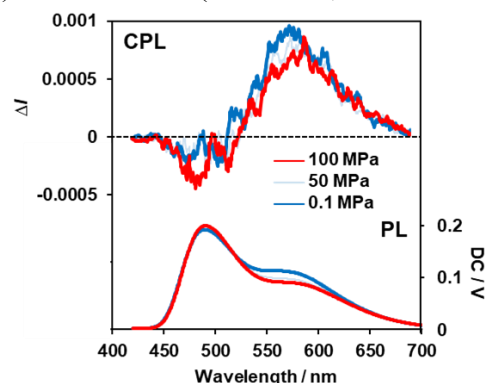


Figure 5. Pressure adjustable CPL (top) and PL (bottom) spectra of (*R,R*)-**1** in acetonitrile (293 K, $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$).

3. 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、モノマー/エキシマーの切り替えによる色調と CPL 符号の同時制御を可能とした。この結果は、本系が分子内回転によって CPL の動的制御を可能とした新規外部環境応答型キラル材料であることを示している。

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, **53**, 6323.
- 3) M. Satake, M. Ikeshita, D. Suzuki, Y. Imai and T. Tsuno, *Inorg. Chem. Front.*, 2025, **12**, 4769.
- 4) M. Ikeshita, A. Kuroda, S. Suzuki, Y. Imai and T. Tsuno, *ChemPhotoChem*, 2024, **8**, e202400110.