ISSN 2186-5647

4-41

アミノトロポン配位子を有するキラルホウ素錯体の合成と CPL 特性

日大生産工(院)　○田中虎南　　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

トロポンおよびその誘導体（トロポノイド）は、7 員環を有する非ベンゼノイド芳香族化合物群に属し、その特異な電子構造に着目した光学特性について調査が行われている。先行研究として、Sharma ら[1]はトロポロンとアミノ酸を原料からトロポン配位子を調製し、この配位子を用いて最大で 15 %の絶対発光量子収率を持つホウ素錯体を合成した。 Amishiro ら[2]はトロポンを骨格を有した新規 ICT (Intramolecular Charge Transfer)型蛍光色素を合成し、環境依存性を調査したところ、酸添加によって蛍光が著しく増大することを見出した。このようにトロポンはおよびその誘導体は、高性能な発光材料として応用できる可能性を持っている。

本研究では、光学活性なアミノトロポンおよびアミノトロポンイミン配位子用いてホウ素錯体 **1–3** を合成し、発光特性を調査した。さらに、単結晶 X 線構造解析によって分子構造を決定し、そのデータに基づき TD–DFT 計算による理論的な解析を行った。

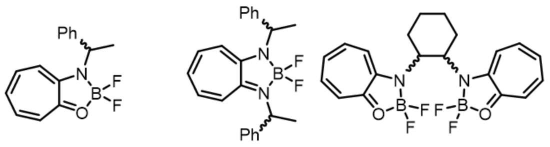

Figure 1. Structures of **1 – 3**.

2.　実験

塩基存在下で対応する配位子と$BF_3{\cdot}Et_2O$ を脱水Toluene中で反応させることでホウ素錯体 **1 – 3** を得た(**Figure 1**)。**1** および **2** は IR・NMR・MS 測定、単結晶X線構造解析、 **3** は NMR 測定・単結晶X線構造解析によって同定した。 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。構造解析で得られた座標データを用いTD–DFT 計算を行った。

3.　結果および考察

3–1.　1 – 3 の光学特性

1 – 3 のUV/vis 吸収スペクトルは、それぞれ 340 nm、430 nm、340 nm 付近に極大吸収を示した(**Figure 2**)。CD スペクトルより **1 – 3** は、対応する UV/vis 吸収帯において、**1** は 330 nm–410 nm、 **2** は330 nm–440 nm、 **3** は280 nm–340 nmと340 nm–430 nmに符号反転を示した(**Figure 2**)。

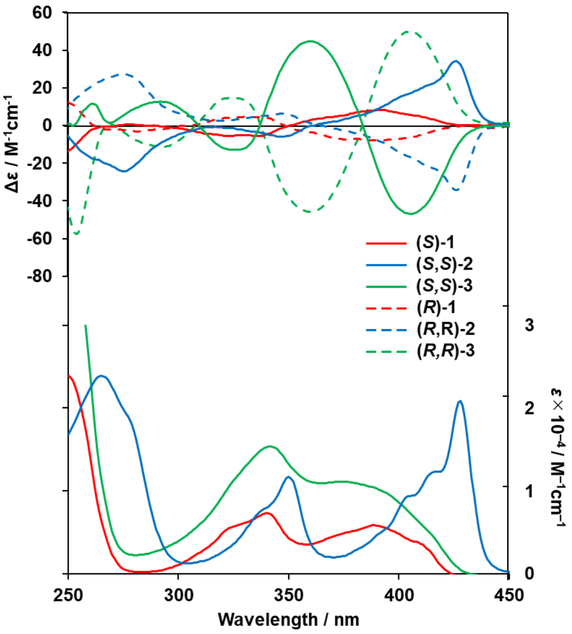

Figure 2. CD spectra (top) and UV/vis absorption spectra (bottom) of **1 – 3**.

1 – 3 は、CH_2Cl_2 溶液中で UV 照射により青色の発光を示した。また、**1** と **2** は、KBr ペレット状態においても、同様に青色の発光を示した。 **1 – 3** の溶液状態における絶対発光量子収率は、それぞれ 13 %、11 %、2 % であり、KBr ペレット状態では **1** が 10 %、 **2** が 6 % であった (**Figure 3**) 。

発光スペクトルは、溶液中から KBr ペレット状態にすると、 **1** は 10 nm、 **2** は 27 nm 発光極大が赤方遷移した。また、 **1–3** の発光半値幅はそれぞれ 50 nm、30 nm、60 nm となった。溶液状態で、 **1–3** の CPL スペクトルよ

Synthesis and CPL Properties of Chiral Boron Complexes with Aminotropone Ligands

Konan TANAKA, Daiya SUZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO

り得られた g_{lum} はそれぞれ 1.3×10^{-3}、1.7×10^{-3}、3.1×10^{-3} であった（**Figure 4**）。

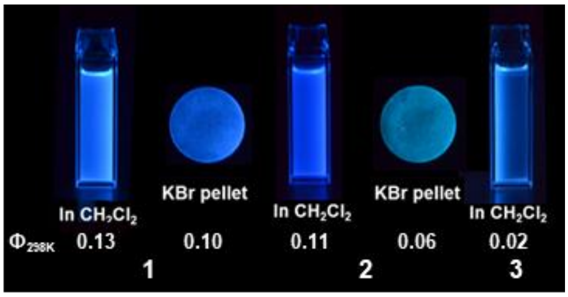

Figure 3. Photographs of **1** – **3** under UV irradiation (365 nm).

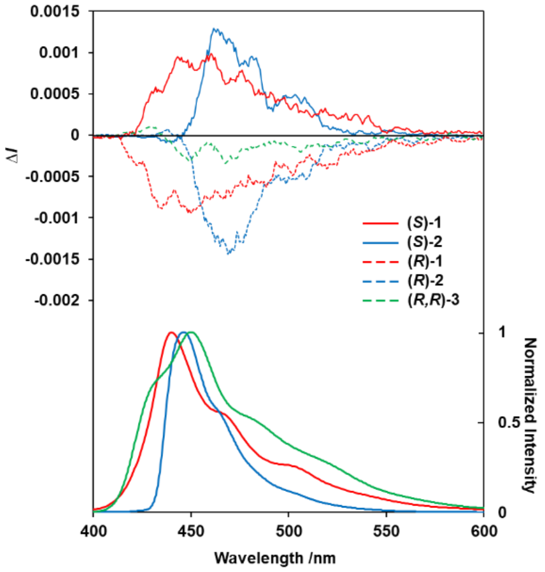

Figure 4. CPL spectra (top) and Emission spectra (bottom) of **1** – **3**.

3-2. 1 – 3 のDFT 計算

1 – **3** の発光特性の違いを構造的な観点から考察するため、S_0状態とS_1状態における最適化構造を求めた。 **1** – **3** の構造内のトロポン環の最小二乗平面と、N-B-(O or N)配位平面との二面角を算出したところ、S_0状態でそれぞれ1.92°、2.02°、1.03°であった。S_1状態ではそれぞれ7.77°、4.04°、0.97°となり、*N*,*O*-キレートを有する(*R*)-**1** に比べ*N*,*N*-キレートを有する(*R*,*R*)-**2** の方が、励起過程で構造変化が小さいことが明らかとなった。この構造変化の抑制が、(*R*)-**2** の半値幅の小さいシャープな発光に繋がったと考える。また、(*R*,*R*)-**3** は励起過程において、平面構造を維持しており、(*R*)-**2**と同様に構造緩和が小さいことが明らかとなった(**Figure 5**)。

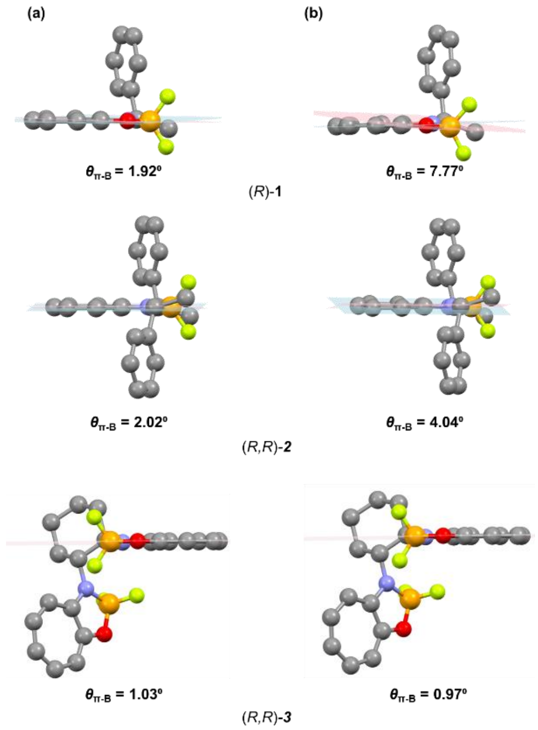

Figure 5. Optimized structures of (*R*)-**1** , (*R*,*R*)-**2** and (*R*,*R*)-**3** in the (a) ground (S_0) and (b) excited (S_1) states estimated from DFT calculations (B3LYP/6-31 + G[d,p]) based on x-ray structures. Dihedral angles θ_{π}–B between the least-square planes of the tropone ring and N–B–(O or N) plane are shown under each structure. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

4. 結言

本研究では、アミノトロポン配位子を有するキラルホウ素錯体 **1**–**3** を合成し、それらのキロプティカル特性について検討した。TD–DFT 計算より、**2** は **1** に比べ、励起過程において、構造変化が小さいことが半値幅の狭い発光に寄与することを明らかにした。二つのトロポン骨格を有する 2 核ホウ素錯体 **3** を合成し、光学特性を調査したところ g_{lum} は 3.1×10^{-3}であり、単核錯体の **1** と **2** に比べCPL が 2 倍近く増強した。

参考文献

1) Palai, B. B.; Soren, R.; Sharma, N. K. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6497–6505.
2) Amishiro, S.; Ueda, M.; Mazaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1723–1729.
3) Ikeshita, M.; Kuroda, A.; Suzuki, S.; Imai, Y.; Tsuno, T. *ChemPhotoChem* **2024**, *8*, e202400110.