

4-ジエチルアミノサレン骨格を有するキラルホウ素錯体の合成 と円偏光発光特性

日大生産工(院) ○LUAN ZHIHAN 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

円偏光とは、振動が左方向あるいは右方向に円を描きながら進行する偏光のことである。左右のうちどちらかに偏った現象を円偏光発光 CPL と呼ぶ。一般的に、CPL の強度を評価する上で重要なパラメータが異方性因子 (g_{CPL}) がある、左右の円偏光の差を全般的な強度で割った円偏光過剰率のようなものになる。 g_{CPL} の値が 10^4 から測定可能となり、 10^{-2} 程度なら、大きな CPL 特性を持つといえる。高いモル吸光係数、高い発光量子収率、および大きな異方性因子を有するキラル分子は、三次元 (3D) ディスプレイ、光学センサー、バイオイメージング、偏光を利用した情報暗号化、および CPL レーザーなどの応用において魅力的な材料となる¹⁾。

本研究室では、キラルシップ塩基配位子を有するホウ素錯体が、配位子の π 共役系に依存して、青色から赤色までの多彩な CPL を示すことを報告している²⁾。また、我々はシップ塩基ホウ素ジフルオリド錯体に基づく外部環境応答型の CPL を実証した。これらのキラル化合物は、ソルバトフルオロクロミズムを示し、溶液状態において酸添加による CPL 強度の増強が確認され³⁾、DFT および TD-DFT 計算を実施し、分子構造と光物理特性を裏付けられた。そこで本研究では、サレン骨格のベンゼン環の 4 位にジエチルアミノ基を導入したキラルホウ素錯体(1a)を合成し、その光学特性と円偏光発光特性について検討を行った。

2. 実験

4-ジエチルアミノサレン骨格を有するキラルシップ塩基配位子と三フッ化ホウ素錯体を反応させることで、1a ((S,S)-体: 53%, (R,R)-体: 25%)を得た(Figure 1)。得られた錯体は NMR スペクトル UV/Vis・CD・発光・CPL スペクトルにより同定し、光学特性の評価を行った。

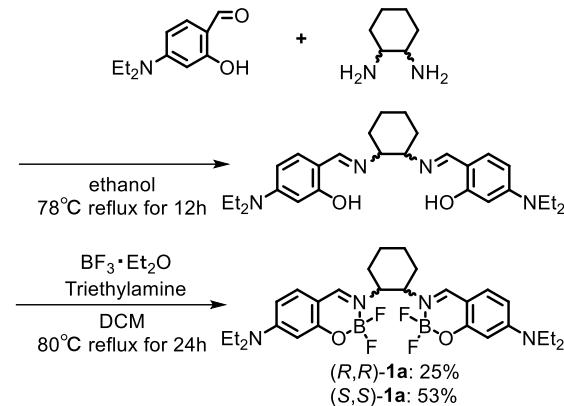


Figure 1. Synthesis of complexes (R,R)/(S,S)-1a.

3. 結果および考察

1a は、¹H NMR により同定した。続いて光学特性を検討するため、CH₂Cl₂ 溶液 (2.0×10^{-4} M) 中で UV/Vis スペクトルを測定したところ、360 nm に極大吸収が観測された (Figure 2a)。さらに CD スペクトルを測定した結果、(R,R)-1a および(S,S)-1a は互いに鏡像関係を示す上下対称のスペクトルを与える、それぞれ 350 nm 付近に負および正の Cotton 効果を示した (Figure 2b)。これらは UV/Vis における $\pi - \pi^*$ 遷移由来の吸収帯と対応する。

また、発光スペクトルを測定したところ、錯

Synthesis and Circularly Polarized Luminescence Properties of Chiral Boron Complexes Bearing a 4-Diethylamino-Salen Framework

Zhihan LUAN, Daizai SUZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA
and Takashi TSUNO

体 **1a** は CH_2Cl_2 溶液中で紫外光照射により青色に発光し、442 nm に極大発光が観測された (Figure 2a)。さらに、発光量子収率を算出したところ 0.06 と求められた。

1a のジクロロメタン中における CPL スペクトルを (Figure 3) に示す。ジクロロメタン溶液中で **1a** は $g_{\text{lum}} = 3.1 \times 10^{-3}$ となり、中程度の CPL 活性を示した。それに、(R,R)-**1a** は 420 nm 付近に正の CPL シグナルが観測され、(S,S)-**1a** は同波長で対応する負のシグナルが観測された。

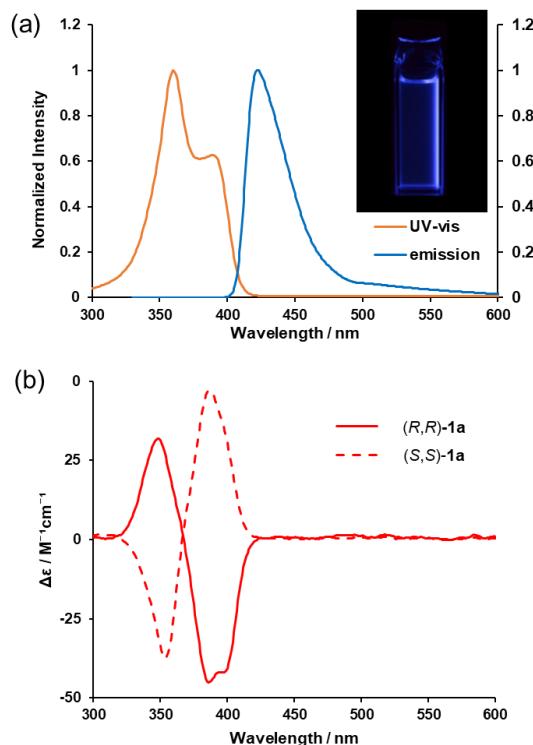


Figure 2. (a) UV/vis spectra and emission spectra of (R,R)-**1a** and photograph of **1a** under UV irradiation. (b) CD spectra of (R,R)/(S,S)-**1a**.

4. 結言

本研究では、キラルホウ素錯体 **1a** を合成し、光学特性について検討した。**1a** は、 ^1H NMR により同定した。**1a** は希薄 CH_2Cl_2 溶液中において紫外線を照射すると青色発光を示した。**1a** の光学特性について検討するため、UV/Vis, CD, PL, CPL を測定した。発光スペクトルの測定の結果、442 nm に極大発光が観測された。

また、UV-Vis 吸収スペクトルにおいて 360

nm に極大吸収を示すことが確認され、CD スペクトルの測定により、(R,R)-**1a** は負の Cotton 効果、(S,S)-**1a** は正の Cotton 効果を示すことが確認された。溶液状態における発光量

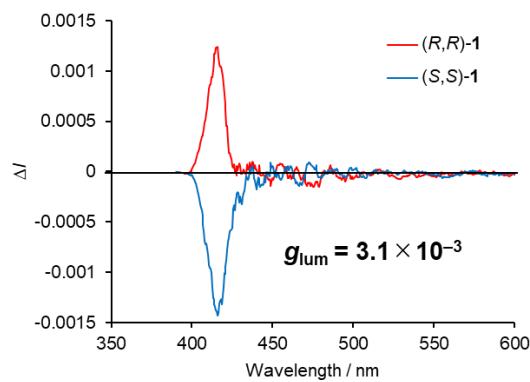


Figure 3. CPL spectra of (R,R)/(S,S)-**1a** in DCM solution (2.0×10^{-4} M).

子収率を測定したところ、0.06 と算出された。加えて、光学異性体である CD スペクトルが対称の関係にあることから、本測定結果により光学異性体であることを確認した。ジクロロメタン溶液中における **1a** の CPL スペクトル (Figure 3) から、(R,R)-**1a** および(S,S)-**1a** はそれぞれ鏡像関係にある CPL 応答を示した。

さらに、ジクロロメタン中で得られた g_{lum} 値は 3.1×10^{-3} であり、 10^{-4} オーダーよりも大きく、中程度の CPL 活性を示した。

参考文献

- 1) Y. Xu, Z. Ni, Y. Xiao, Z. Chen, S. Wang, L. Gai, Y. Zheng, Z. Shen, H. Lu, Z. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218023.
- 2) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15502.
- 3) M. Ikeshita, H. He, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 34790.