

サレン骨格を有する亜鉛錯体の合成と円偏光発光特性

日大生産工 (院) ○古藤 美海
 近大総理工 鈴木 太哉 今井 喜胤
 日大生産工 池下 雅広 津野 孝

1. 緒言

円偏光発光 (CPL : Circularly Polarized Luminescence) はキラルな分子が左回り、または右回りの円偏光のどちらかに偏った光を発する現象であり、3D 表示技術や植物成長制御などへの応用が期待されている¹⁾。CPL の性能を定量的に評価する指標として異方性因子 g_{lum} が用いられ (Figure 1)、左右の円偏光の強度差を全体の発光強度で割った円偏光過剰率である。 g_{lum} 値は 10^{-4} 以上で円偏光発光測定において検出が可能となり、 10^{-2} 以上となると非常に大きい CPL 特性を有しているといえる。CPL 材料を実用的な用途に向けて設計する場合、エネルギー効率の観点からその発光自体の効率を指し示す発光量子収率 Φ と g_{lum} 値はどちらも大きい値であることが望ましい。しかしながら、 Φ と g_{lum} 値は二者択一であり、両立することが困難とされている¹⁾。そのため、発光効率を維持したまま高い g_{lum} 値を有する CPL 材料の新たな設計指針を示すことが非常に重要である。

異方性因子

$$g_{lum} = \frac{I_L - I_R}{0.5 (I_L + I_R)}$$

I_L = 左巻き円偏光
 I_R = 右巻き円偏光

Figure 1. 異方性因子 g_{lum} 値を求める式

また、サレン錯体は、高い蛍光発光能を示すことから、ディスプレイ材料や蛍光イメージング材料など幅広い分野への応用が期待されている。特に、蛍光を示す一部のキラルなサレン型金属化合物は円偏光発光特性を有することが知られており、高効率な CPL を示す発光材料の開発を目指して、広く研究されている²⁾。

我々の研究グループでは、 π 共役系拡張配位子を有する金属錯体の合成に成功している^{3,4)}。

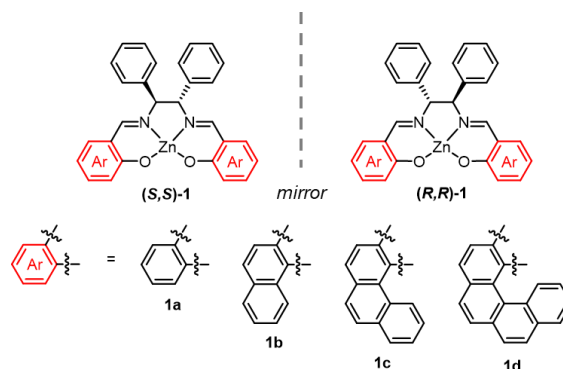


Figure 2. 錯体 1a-d の構造

本研究では新たな CPL 材料の開発を目的として、光学純粋な 1,2-ジフェニルエチレンジアミンとサリチルアルデヒドを出発物質とした 1a、さらにアリール部位を π 共役系へと拡張させたナフタレン、フェナントレン、[4]ヘリセン配位子とする亜鉛錯体 1b-d の合成した (Figure 2)。1a-d は紫外線照射下において、希薄ジクロロメタン溶液中で青～黄色の蛍光発光が予想されるとともに、配位子の π 共役系の拡張により、分子内反発により、らせん型をとることが予測される。この構造の変化は、発光の色調変化、CPL の符号反転が期待できる。今回、1a-d の合成とそれらのキロプティカル特性について報告する。

2. 実験

1) 合成

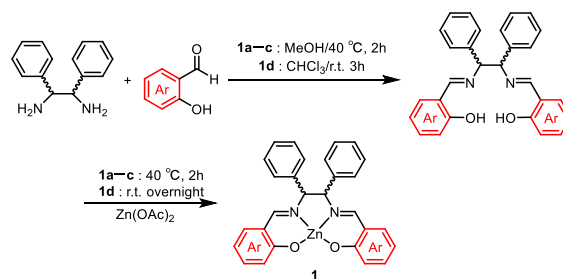


Figure 3. 1a-d の合成

Synthesis and Circularly Polarized Luminescence Properties of Zinc Complexes with π -Extended Salen Ligands

Miu KOTO, Daiya SUZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA,
 and Takashi TSUNO

1,2-ジフェニルエチレンジアミンと対応するアルデヒドとを縮合させ調製した配位子のメタノール溶液に酢酸亜鉛(II)を加え、40℃で撹拌した。反応終了後、沈殿を濾別し、析出成分をクロロホルム/ヘキサンで再結晶し、**1a-d** を白～緑色固体として得た(Figure 3)。

2) 測定方法

^1H NMR は、Bruker 社製 AVANCEIII-500 (周波数 ^1H NMR 500 MHz)、内部標準に TMS を用い、試料は重クロロホルム溶液に溶解して測定した。UV/Vis 吸収スペクトルは SHIMADZU UV-1900i 分光光度計、CD スペクトルは Jasco J-720 分光偏光計を用い、**1a-d** の希薄ジクロロメタン溶液中 (1.0×10^{-4} M) において測定を行った。

3. 結果・考察

1a-d はすべて ^1NMR により、同定した。**1a-d** のジクロロメタン溶液に紫外線照射すると、青～黄色の蛍光発光を示した。

1a-c の UV/Vis 吸収スペクトルは、配位子の芳香環サイズの増加に伴い、配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ の吸収帯のレッドシフトしていくことを示した(Figure 4a)。また、CD スペクトルでは **1b, c** は、**1a, d** と比較すると、配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ の吸収帯領域に強い Cotton 効果を示し、(S,S) 体で正、(S,S) 体で負の吸収を示した(Figure 4b)。**1d** は π 共役系のヘリシティーに伴い、強い CD 吸収を期待したが、配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ の吸収帯の領域はサイレントであった。現時点で溶媒はジクロロメタンのみであり、分子構造のヘリシティーは、溶媒の極性、温度効果に影響を受けると予想される。

4. 結言

本研究では 1,2-ジフェニルエチレンジアミンとサリチルアルデヒドを出発物質とした **1a**、さらにアリール部位を π 共役系へと拡張させたナフタレン、フェナントレン、[4]ヘリセン配位子とする **1a-d** の合成を行い、その分光特性について調査した。

配位子の配位子の芳香環サイズの増加に伴い、配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ の吸収帯がレッドシフトした。一方、**1b, c** は配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ の吸収帯の領域に、強い Cotton 効果を示した。

発表当日は **1a-d** の発光スペクトルともに CPL の結果についても報告する。

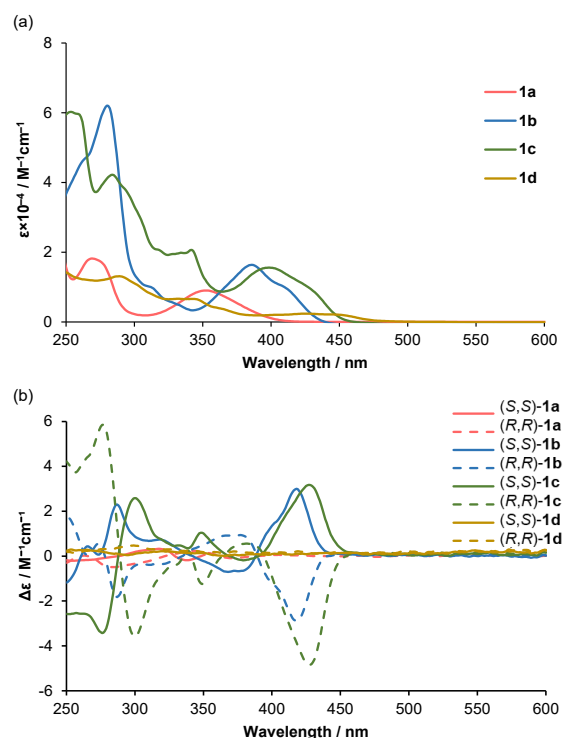


Figure 4. (a) UV/Vis 吸収スペクトル、(b) CD スペクトル

参考文献

- 1) H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, 2, 386.
- 2) M. Savchuk, S. Vertueux, T. Cauchy, M. Loumagne, F. Zinna, L. D. Bari, N. Zigon, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 10533.
- 3) M. Ikeshita, T. Yamamoto, S. Watanabe, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 832.
- 4) M. Ikeshita, M. Mizugaki, T. Ishikawa, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 7503.