

キラル大環状サレン六核ホウ素錯体の合成と光学特性

日大生産工(院) ○冨塚 陸斗 日大生産工 池下雅広・津野 孝

1. 緒言

円偏光発光 (CPL : Circularly Polarized Luminescence) とは、キラルな化合物が右巻きまたは左巻きのどちらかに偏った光を発する現象であり、三次元ディスプレイや光暗号通信分野などへの応用が期待されている。CPLの性能を評価する指標として、異方性因子 (g_{lum}) が用いられ、左円偏光強度を I_L 、右円偏光強度を I_R としたとき、 $g_{\text{lum}} = (I_L - I_R) / 0.5(I_L + I_R)$ で表すことができる (Figure 1)。この高い g_{lum} 値と強い発光強度をあわせ持つことが、円偏光発光材料の開発において重要な指針となっている。本来、CPL材料を光学材料として用いる場合、左巻き、右巻き2種類のCPLが必要であった。これは蛍光発光体のR体S体が二種類必要となるが、R体またはS体のどちらかが入手困難な場合、CPLの作り分けは現実的ではない。このような課題を解決するため、近年では、単一のエナンチオマーから発するCPLを光、温度、溶媒などの外部刺激によって可逆的に変化させるCPLスイッチング材料の開発が活発に進められている¹⁾。外部刺激応答型CPL材料は多機能光学材料やバイオイメージング、センサーへの応用が期待されている。

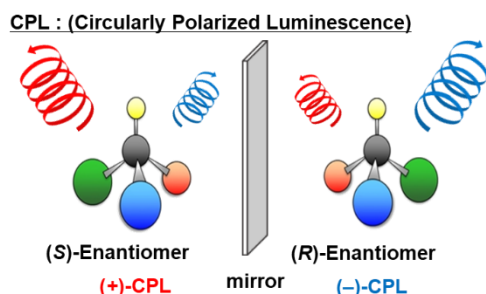


Figure 1. Schematic representation of CPL of chiral materials.

Kwitらは3つのサレン部位を有するキラルな大環状配位子を調製した後、Zn(II)およびTi(IV)と錯化させた化合物を合成した。金属イオンの配位過程をCDスペクトル上で追跡したところ、配位子構造が平面化し励起子コトロン効果が減少することを報告した²⁾。本研究グループでは、種々の蛍光発光性ホウ素錯体の開発を行っており、キラルシッフ塩基配位子を有するホウ素錯体が高効率なCPLを示すことを報告している³⁾。さらに最近では、キ

ラル二核サレンホウ素錯体を合成し、溶液中での分子の動的運動によって、CPLの強度と右巻き左巻きの制御を達成した⁴⁾。このような背景に基づいて、今回報告する六核ホウ素錯体は、近傍に二つのホウ素核が存在するため、配位子の平面化を抑制するとともに構造変化し得る柔軟な構造を有する。この柔軟性は外部環境応答型CPL特性が期待できることから、大環状サレン六核ホウ素錯体(1)の合成ならびに光学特性について報告する。

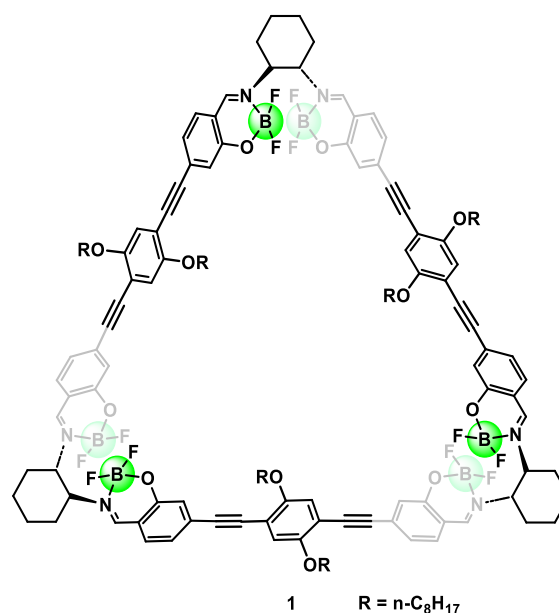


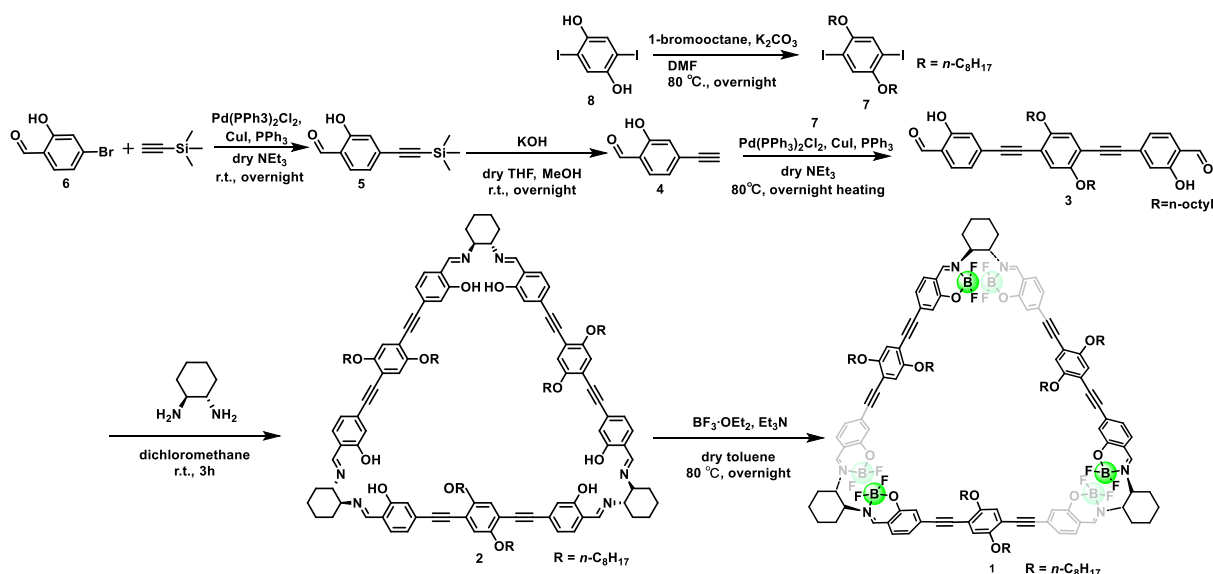
Figure 2. Structure of (S,S,S,S,S,S)-1.

2. 実験方法および測定方法

2,5-Diiodobenzene-1,4-diol(8)と1-bromooctaneを一晩反応させることで7(71%)を得た。また、4-bromosalicylaldehydeとtrimethylsilylacetyleneを菌頭カップリングでアルキンを導入し、塩基で脱保護し、4(91%)を得た。次に4と8を菌頭カップリングさせることで3(47%)を得た。(1*S*,2*S*)-(+)-*trans*-1,2diaminocyclohexaneと3を反応させることで2(96%)を得た。5段階の合成を経て得られたキラル配位子2とBF₃・Et₂Oを塩基存在下で反応させることで粗生成物を得た(Scheme 1)。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーおよびGPCで精製し、黄色固体として1(10%)を得た。1は¹H NMR測定によって同定した。

Synthesis and Optical Properties of Chiral Macrocyclic Salen Hexanuclear Boron Complex

Rikuto TOMITSUKA, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO



Scheme 1. Synthesis of **1**

3. 結果および考察

4-Bromosalicylaldehydeを出発物質として5段階の反応を経て合成した光学純粋な配位子と $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を反応させることで **1** を黄色固体 (10%) として得た。

得られた ^1H NMR を解析した結果、13 ppm 付近に観測された **2** の OH 基シグナルは、ホウ素の配位によって消滅が確認された。また、**1** は対称構造であるにもかかわらずピークがブロードした。(Figure 3)。これは溶液中で分子が回転することによってプロトン環境が等価でないことを示唆しており、我々が期待した柔軟な構造を有していることを示す結果である。

1 は紫外線照射下において、固体状態および希薄クロロホルム溶液中で黄色の蛍光発光を示した (Figure 4)。

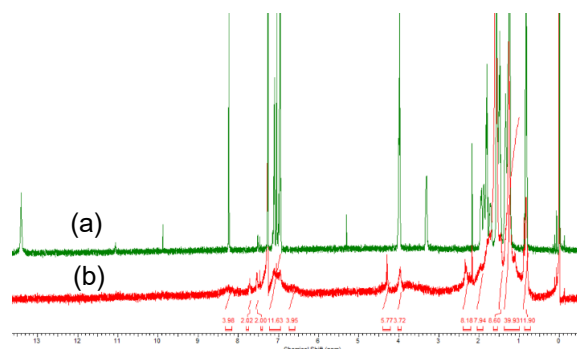


Figure 3. ^1H NMR spectra of (a) **2** and (b) **1** in CDCl_3 (500 Hz, 298 K).

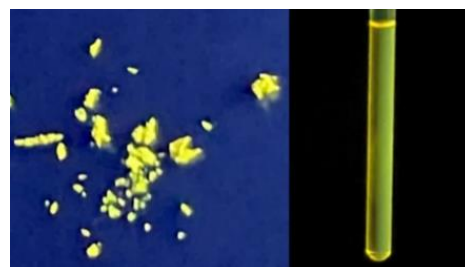


Figure 4. Photographs of **1** under UV irradiation (365nm).

4. 結言

4-Bromosalicylaldehydeを出発物質として5段階の反応を経て合成した光学純粋な配位子と $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を反応させることで黄色結晶 (10%) として得た。**1** は紫外線照射下において、固体状態および希薄クロロホルム溶液中で黄色の蛍光発光を示した。

参考文献

- 1) M. Liu, C. Yang, S. Li, X. Zhang, W. Hu, *J. Mater. Chem. C* **2025**, 13, 12584.
- 2) M. Kwit, B. Zabicka, J. Gawronski, *Dalton Trans.* **2009**, 6783–6789.
- 3) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsudaira, M. Kitahara, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15502.
- 4) M. Ikeshita, A. Kuroda, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem* **2024**, 8, e202400110.