

動的軸性キラリティー制御を目指した大環状キラル2核ホウ素錯体の合成

日大生産工(院) ○黒崎 智弘 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、キラルな色素が示し得る発光特性であり、三次元ディスプレイやセキュリティデバイスなどの次世代光情報技術への応用を期待して、大きな注目を集めている¹⁾。特に有機ホウ素錯体は、効率的かつ制御可能な発光特性を有することから、近年に注目されている^{2,3)}。現在円偏光は、無偏光の発光源から円偏光フィルターを通じて作り出されており、この方法ではフィルターによる光強度の大幅な減少が生じる。そこで左右どちらかの円偏光が過剰なCPLを示すキラルな化合物を利用することで、フィルター無しに円偏光を作り出す技術の開発がエネルギー効率の向上に向けた重要な研究課題となっている。外部環境や外部刺激によってCPLの強度・色調・シグナル方向を制御可能な材料は、次世代光情報技術の開発の観点から特に興味を持たれる⁴⁾。本研究グループではこれまでに、キラル配位子を有するサレン型二核ホウ素錯体(**2**, Fig. 1)に着目し、**2**の立体構造とキラル光学特性について調査を行い、温度や溶媒などの外部環境の変化により、アトロプ異性体の転換が生じCPL符号が反転することを報告した⁵⁾。本研究では、3位をアルキル鎖で分子内架橋した大環状キラルサレン型2核ホウ素錯体**1**の合成を行い、環サイズに依存した動的軸性キラリティー制御とCPL特性の発現を目指した。その結果、目的錯体の前駆体として、3位にヒドロキシ基を有するキラルホウ素錯体の合成と発光特性について報告する。

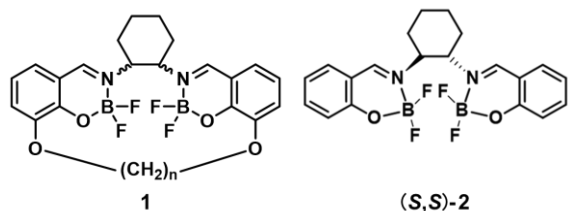
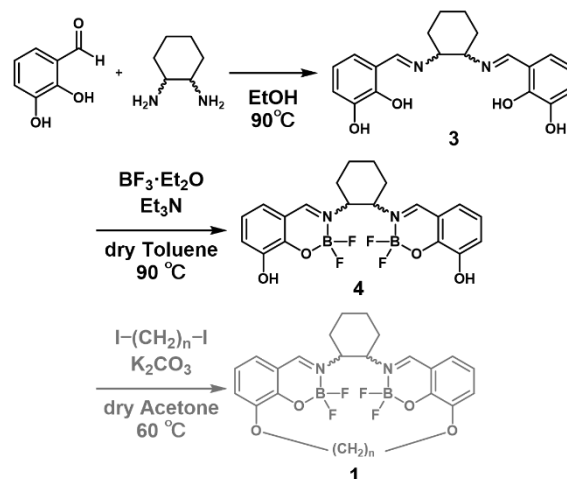


Fig. 1. Structures of boron difluoride complexes **1** and **2**.

2. 実験

2,3-Dihydroxybenzaldehyde と (1*S*,2*S*/1*R*,2*R*)-(+/-)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane をエタノール中で縮合させ、3位にヒドロキシ基を持つシッフ塩基配位子(**3**, 98%)を得た。続いて、脱水トルエン中でBF₃·OEt₂と**3**を反応させて**4**(22%)を得た。脱水アセトン中で**4**と1,12-diiodododecaneを反応させて**1**の合成を試みた(Scheme 1)。得られた錯体はNMRによって同定を行った。また、溶液および固体の各状態における紫外可視吸収・発光・CDスペクトル・発光寿命を測定した。



Scheme 1. Preparation of boron difluoride complexes **1** and **4**.

3. 結果

4はScheme 1に記載したように収率22%で得られた。得た**4**を用いて1,12-diiodododecaneと反応させ、**1**の調製を試みた、しかしながら、反応後に不溶性物質の析出とともに、反応溶液から**1**を得ることはできなかった。この結果は、分子内環化反応が進行するよりも分子間反応が進行し、ポリマー状の不溶生成物が形成されたことを示唆する。合成した**4**の希薄塩化メチレン溶液中室温下における紫外可視吸収スペクトル(UV/vis)および円二色性(CD)の測定を行った(Fig. 2)。UV/visスペクトル結果は、350–400 nm付近に π - π^* 遷移由来の広い吸収帯の存在を示した。**4**の塩化メチレン中にお

けるCDスペクトルは、(S,S)体と(R,R)体がミラーイメージとなるコットン効果を示した。280–400 nmの範囲に(S,S)体は正、(R,R)体は負のコットン効果を示しており、320–400 nmの弱いコットン効果は、 $\pi-\pi^*$ 遷移と対応する。

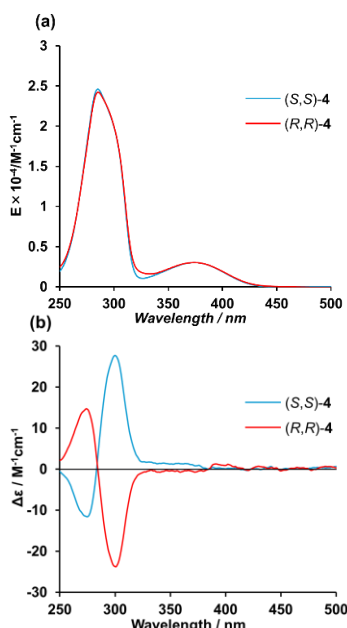


Fig. 2. (a)UV/vis and (b) CD spectra of 2.0×10^{-4} M solutions of **4** in CH_2Cl_2 at 298 K.

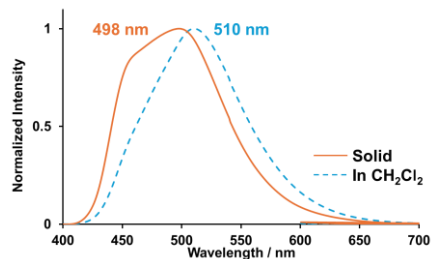


Fig. 3. Emission spectra of (S,S)-**4** in CH_2Cl_2 and in the solid state.

続いて希薄塩化メチレン溶液および固体状態における**4**の発光スペクトル測定を行った(**Fig. 3**)。溶液状態では510 nm、固体状態では498 nmに極大発光波長とする緑色の発光を示した(**Fig. 4**)。絶対発光量子収率(Φ)は、溶液状態で4%、固体状態では15%であった。これは、固体状態において、分子運動が抑制されたことに起因していると考えられる。発光スペクトルは、発光極大が溶液状態に比べて固体状態ではわずかにブルーシフトした。また、同条件下において**2**の極大発光波長は441 nmであり、発光極大が配位子にヒドロキシ基を導入することで、レッドシフトすることが分かった。これはヒドロキシ基の導入により、電子供与性の変化、または励起状態での水素結合の影響が考えられる。

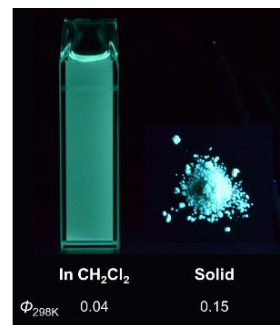


Fig. 4. Photographs of (S,S)-**4** under UV irradiation (365 nm).

4の希薄塩化メチレン溶液中での発光寿命(τ)曲線を**Fig. 5**に示す。**4**の τ は5.6 nsであった。また、放射遷移(k_r)は $7.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、無輻射遷移(k_{nr})は $1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と求められた。

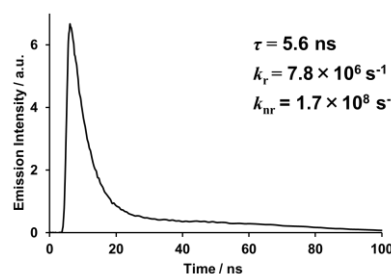


Fig. 4. Luminescence decay curves of (S,S)-**4** in CH_2Cl_2 (2.0×10^{-4} M) at 298 K.

4. まとめ

本研究では、3位にヒドロキシ基を有するキラルホウ素錯体の合成に成功し、そのキラル光学特性について検討を行った。その結果、**4**は緑色の発光を示し、350–400 nm付近の $\pi-\pi^*$ 遷移由来の広い吸収帯を持っていることが判明した。発光量子収率は塩化メチレン溶液中では4%、固体状態では15%であった。また、発光寿命は5.6 nsであり、放射遷移は $7.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であり、無輻射遷移は $1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であった。

参考文献

- Kim, D.-Y. *J. Korean Phys. Soc.*, **2006**, *49*, 505–508.
- Jäkle, F. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3985–4022.
- Ikeshita, M.; Suzuki, T.; Matsudaira, K.; Kitahara, M.; Imai, Y.; Tsuno, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15502–15510.
- Ma, J.-L.; Peng, Q.; Zhao, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15441–15454.
- Ikeshita, M.; Kuroda, A.; Suzuki, S.; Imai, Y.; Tsuno, T. *ChemPhotoChem* **2024**, *8*, e202400110.