

フッ素置換基を有するキラルサレン型 Al(III)錯体の発光特性の調査

日大生産工(院) ○安田 想 日大生産工 佐藤公紀・池下雅広・津野 孝
近大院総理工 鈴木太哉・今井喜胤

1. 諸言

アルミニウムは地殻中に豊富に存在し、他の金属と比較して非常に安価である。このような背景から、安価な有機 EL の発光層や電子輸送層などへの利用を目指した発光性アルミニウム錯体の開発が行われている。中でもキラルな化合物は円偏光発光 (CPL : Circularly Polarized Luminescence) を示すことが知られており、3D表示技術や植物成長制御¹⁾などへの応用が期待されている。また、シップ塩基配位子の一種であるサレン配位子はサリチルアルデヒドとエチレンジアミンによって得られ、剛直な分子骨格をもち金属イオンへの配位能力に優れているため、発光素子をはじめとする様々な機能性物質としての研究が進められている²⁾。

本研究グループでは、サレン配位子を用いた CPL を示す白金錯体に関する研究³⁾を報告した。本研究では、シップ塩基配位子の一種であるサレンを用いてキラルなアルミニウム錯体 1-4 の合成を行い、発光特性を調査した。合成した錯体は、フルオロ基を導入する位置および数を変え、室温および 77 K における発光スペクトルを測定した。その結果、蛍光およびりん光に由来するスペクトルが観測された。また、2 では、他の錯体と比較して発光がより長波長側へシフトしていることが確認された。

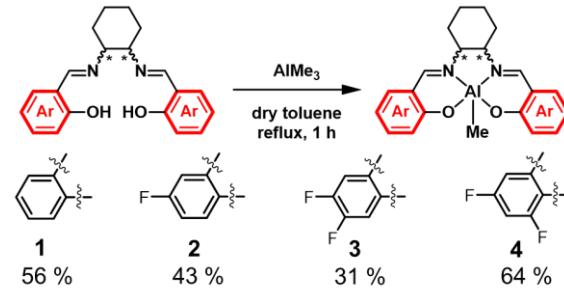
2. 実験

窒素雰囲気下で対応するサレン配位子と trimethylaluminum を反応させることで 1-4 を得た(Scheme 1)。1-4 は NMR によって同定した。CH₂Cl₂/n-hexane より晶析させた 2 の単結晶を用い、X線単結晶構造解析より構造を明らかにした。また、CH₂Cl₂ 希薄溶液における UV/vis・CD・発光・CPLスペクトルを測定した。さらに、得られた錯体の理論的解析を、Gaussian16 を用いた DFT 計算によって行った。

3. 結果・考察

CH₂Cl₂/n-hexane 混合溶液から得られた 2 の単

結晶に対し X 線単結晶構造解析を行った。解析結果より 2 は、アルミニウムを中心とした四角錐型分子構造を有していることが確認された(Figure 1)。



Scheme 1. Synthesis of 1-4.

CH₂Cl₂/n-hexane 混合溶液から得られた 2 の単結晶に対し X 線単結晶構造解析を行った。解析結果より 2 は、アルミニウムを中心とした四角錐型分子構造を有していることが確認された(Figure 1)。

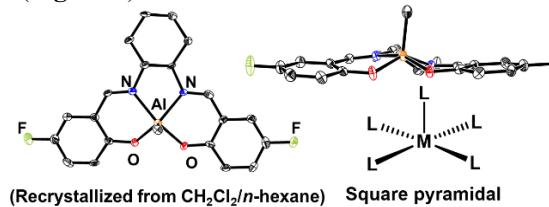


Figure 1. ORTEP drawing of 2.

1-3 の希薄 CH₂Cl₂ 溶液中における UV/vis スペクトルはすべて 350 nm 付近に $\pi-\pi^*$ 遷移に起因する吸収極大が認められた(Figure 2)。

CDスペクトルではすべて (S,S)-体が正のコットン効果、(R,R)-体が負のコットン効果を示し、ミラーイメージのスペクトルが観測された(Figure 3)。一方、4 では CH₂Cl₂ に溶解しにくいため、UV/visおよびCDスペクトルが測定できなかった。

室温条件下において希薄 CH₂Cl₂ 溶液中の 1-4 の発光スペクトルを測定した結果、全ての錯体において 430 nm 付近を発光極大とする青色の蛍光発光を示した。(Figure 4)。

The Luminescent Properties of Chiral Saren-Type Al(III) Complexes with Fluorine Substituents

Sou YASUDA, Koki SATO, Daiya SUZUKI, Yoshitane IMAI, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO

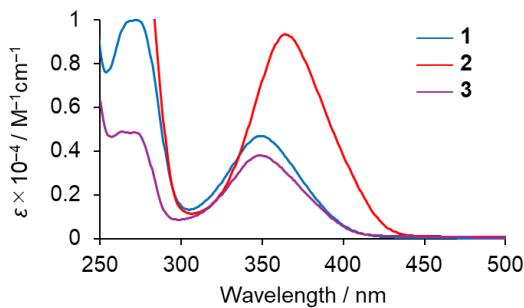


Figure 2. UV/vis spectra of **1-3** in CH_2Cl_2 .

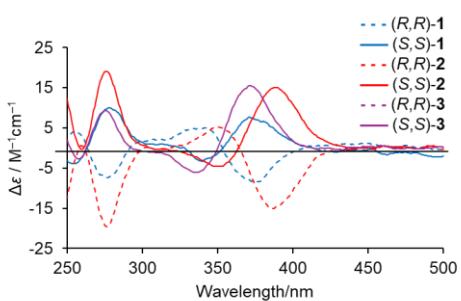


Figure 3. CD spectra of **1-3** in CH_2Cl_2 .

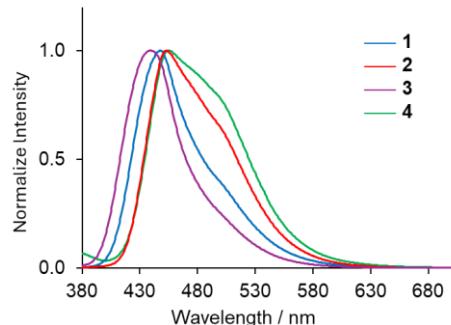


Figure 4. Normalized emission spectra of **1-4** in CH_2Cl_2 at room temperature.

続いて 77 K まで冷却した発光挙動について調査した。**1, 3, 4** は、430 nm に極大発光を示すとともに、480-550 nm の範囲にもう一つの発光帯が認められた。一方、**2** は 450 nm と 530 nm に極大発光を示した (Figure 5a)。遅延時間を 0.1 秒にし、りん光成分のみの発光スペクトルを測定したところ、**1, 3, 4** は 500 nm 付近に発光極大を示した (Figure 5b)。**2** は他の錯体とは異なり 550 nm に赤方偏移したりん光由来の発光を示した。**1, 2** は紫外線照射を止めた後も肉眼で観測できるほど寿命の長い、蛍光発光とは異なる色を有するりん光を示した。

室温条件下において **1, 2** の CPL スペクトルを測定したところ、(S,S)-体では正(+)、(R,R)-体では負(-)のミラーイイメージの CPL を示した

(Figure 6a)。一方、**2** は 213 K において蛍光およびりん光の二重発光を示し、それぞれの CPL 符号が反転していることが確認された (Figure 6b)。りん光成分の g_{lum} 値は 10⁻² オーダーと算出され、有機小分子の中では非常に大きな値を有することも判明した。

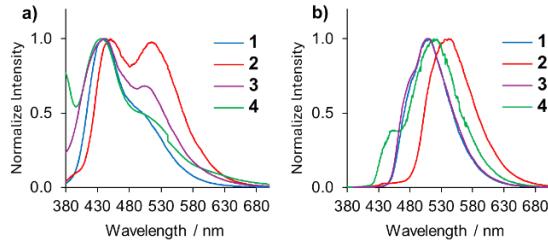


Figure 5. Emission spectra of **1-4** in CH_2Cl_2 at 77 K. a) Normalized and b) delay spectra (delay time = 0.1 s).

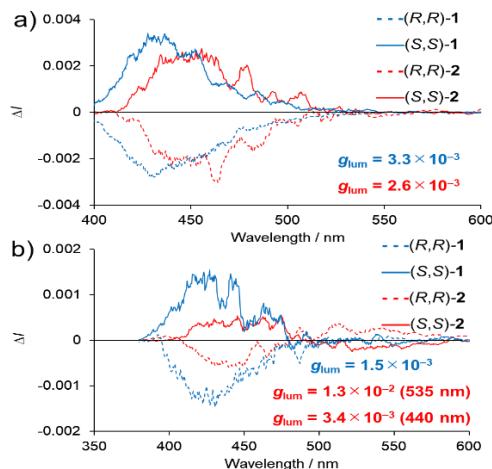


Figure 6. CPL spectra of **1, 2** in CH_2Cl_2 at (a) room temperature and (b) 213 K.

4. 結言

本研究ではサレン配位子を有するキラルなアルミニウム錯体 **1-4** を合成した。発光スペクトルでは 77 K において **1-4** が蛍光・りん光の二重発光を示すことを明らかにした。213 K における **2** の CPL スペクトルにおいても二重発光が観測され、蛍光とりん光の CPL 符号が反転していることを明らかにした。

参考文献

- 1) D.-W. W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1331–1343.
- 2) C.-M. Che, S.-C. Chan, H.-F. Xiang, M. C. W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 1484.
- 3) M. Ikeshita, T. Yamamoto, S. Watanabe, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 832.