キラルシッフ塩基配位子を有する円偏光発光性二核ホウ素錯体の 合成

(日大生産工 1 ・近大院総理工 2) 岡 太一 1 ・〇池下 雅広 1 ・北原 真穂 2 ・今井 喜胤 2 ・津野 孝 1

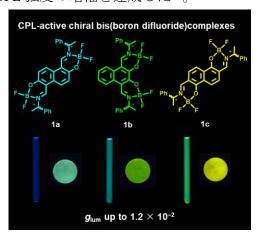
Circularly Polarized Luminescent Bis(Boron Difluoride) Complexes with Chiral Schiff-base Ligands (¹College of Industrial Technology, Nihon University, ²Graduate School of Science and Engineering, Kindai University) Taichi Oka, ¹ OMasahiro Ikeshita, ¹ Maho Kitahara, ² Yoshitane Imai, ² Takashi Tsuno ¹

A series of chiral Schiff-base bis(boron difluoride) complexes based on the naphthalene backbone were prepared by reacting BF₃·OEt₂ with the corresponding precursors, and the molecular structures were identified by NMR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) analysis. These complexes exhibited efficient photoluminescence in dilute solution with high emission quantum yields (Φ) up to 0.99. The circularly polarized luminescence (CPL) properties were also investigated and it was found that the absolute value of the luminescence dissymmetry factor (g_{lum}) was significantly increased up to 1.2 × 10⁻² in the KBr-dispersed pellet state compared to solution. Density functional theory (DFT) calculations were conducted to further understand the photophysical properties.

Keywords: Circularly Polarized luminescence; Circular Dichroism; Boron Complex; Schiffbase; Chirality

近年、三次元ディスプレイや光暗号通信などへの応用を目指した円偏光発光 (CPL) 材料の開発が注目されている。有機ホウ素化合物は高い発光効率を示す材料の1つであり、キラルな有機骨格を配位させたホウ素錯体は有用な CPL 材料としての期待が高まっている1)。本研究では、キラルシッフ塩基配位子を有する二核ホウ素錯体を新たに設計し、発光色調制御および凝集に伴う CPL 強度の増幅を達成した2)。

合成した錯体 1a-c は溶液および KBr 分散ペレット状態において紫外線照射下で青から黄色の蛍光発光を示した(右図)。続いて溶液状態における CPL スペクトルを測定したところ、いずれの錯体においても(R,R)-体では正、(S,S)-体では負のシグナルが観測され、CPL の性能を指し示す異方性因子(glum) は $10^{-4}\sim10^{-3}$ オーダーであった。一方、KBr 分散ペレット状態では CPL 強度が大幅に増強され、錯体 1c において最大で 1.2×10^{-2} の glum 値を観測した。DFT 計算による考察からこの CPL 強度の増大



は、凝集に基づく遷移双極子モーメント変化が鍵となっていることが示唆された。

- 1) M. Ikeshita, Y. Imai, T. Tsuno et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2022, 24, 15502-15510.
- 2) M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, ChemPhotoChem, 2023, in press.