α位置換したジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の蛍光特性

（長野県諏訪清陵高校 [1]・信州大院総合理工 [2]・信州大教育 [3]）○峯村 和光 [1]・宮坂 直人 [1]・荒川 歩輝 [1]・落 隼人 [1]・市原 一模 [1]・藤本 悠史 [2]・伊藤 冬樹 [2,3]

Fluorescence Properties of α-substituted Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complexes

([1]*Suwaseiryo High School*, [2]*Institute of Education, Shinshu University*,[3]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*) ○Kazumitsu Minemura,[1] Naoto Miyasaka,[1] Ayuki Arakawa,[1] Hyato Ochi,[1] Kazunori Ichihara,[1] Yushi Fujimoto,[3] Fuyuki Ito[2, 3]

Dibenzoylmethanato boron difluoride complexes (BF_2DBM) have been widely studied because of their usefulness as photofunctional molecules, such as their highly efficient luminescence properties and fluorescence color changes induced by mechanical stimuli. Intramolecular charge-transfer properties ring will be given by the introduction of the electron-donating groups at the α-position of the electron-accepting dioxaborin. In this study, we investigated the fluorescence properties of dibenzoylmethane boron fluoride complexes in which the α-position of the dioxaborin ring is substituted with methoxy-phenyl groups.

Keywords : Dibenzoylmethanato boron difluoride complexes; Fluorescence; Intramolecular charge transfer; Substituent effects

ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体(BF_2DBM)は，高効率な発光特性や力学的刺激による蛍光色変化を示すなど，光機能性分子として有用であるため広く研究されている．電子求引性をもつジオキサボリン環のα位へ電子供与性基を導入することにより，分子内電荷移動特性を付与できる．本研究では，ジオキサボリン環のα位をメトキシフェニル基で置換した BF_2DBM（図 1，$2apBF_2$）の蛍光特性を検討した [1].

$2apBF_2$ のシクロヘキサン（CH），トルエン（TL），クロロホルム（CF），THF，DMF，アセトニトリル（AN）の希薄溶液を調製し，UV/vis スペクトル，蛍光スペクトル，蛍光寿命の計測に基づいて，その蛍光特性を評価した．低極性である CH では，440, 470, 500 nm に振動構造をもつ蛍光スペクトルを観測し，局所励起（LE）状態からの発光に帰属した．溶媒極性の増加にともない，CH で観測された蛍光帯の強度は減少し，新たに 530 から 580 nm に広幅な発光を観測し二重蛍光を示した．長波長側の発光種の蛍光寿命は，溶媒極性の増加にともない長寿命化した．分子の励起状態の安定性は溶媒の極性に強く依存していることから，分子内電荷移動（ICT）状態からの発光であることを示唆している．さらに，Lippert-Mataga プロットを作成したところ，基底状態と励起状態の双極子モーメントの差（Δμ）は 7.39 D と見積もられた．既報 [1] および量子化学計算の結果から，$2apBF_2$ の HOMO-LUMO 遷移および HOMO-1-LUMO 遷移はそれぞれ，CT 性とπ- π*性をもつことが報告されている．以上に基づき，$2apBF_2$ は，LE 状態と CT 状態からの二重蛍光を示す分子であると考えられる．

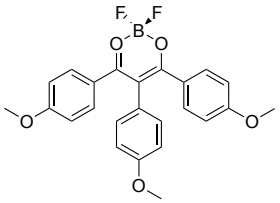

図 1 α位を置換した BF_2DBM の分子構造.

1) W. A. Morris, M. Kolpaczynska, C. L. Fraser, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 22539.

© The Chemical Society of Japan