

解離性分子内配位結合を鍵とする ホウ素 π 電子系の円偏光機能開拓

森 達 哉*

Chiral Boron-doped π -electron System Exhibiting Dual Circularly Polarized Luminescence Based on Dissociative Intramolecular Coordination Bond

Tatsuya MORI*

Asymmetric boron embedded polycyclic aromatic hydrocarbons featuring intramolecular P=O \cdots B coordination were prepared as chirality-switchable luminophores. Anthracene-fused boracyclic derivatives exhibited dual circularly polarized luminescence (CPL) via excited-state P=O \cdots B dissociation, enabling a point-to-axial chirality conversion at the boron center. Their dual emission is tunable by solvent hydrogen bonding and polarity, and some compounds exhibit CPL with high quantum yields.

1. 緒言

円偏光発光 (CPL ; circularly polarized luminescence) は、発光が右回りまたは左回りのらせん偏光成分を有する現象であり、3Dディスプレイ、量子暗号通信、センシング、生体イメージングなどの先端分野で重要性が高まっている。中でも、単一の有機分子から二つの異なる波長のCPLを得る二重CPLは、次世代センシング技術への応用が期待されるが、従来の分子設計では実現が難しく、新たな設計指針の確立が必要であった。三配位ホウ素を含む π 共役分子は、ホウ素の高い電子受容性に基づく特徴的な電子状態と優れた発光特性を示すことから、光機能分子の重要骨格として用いられてきた。しかし、ホウ素を中心とするキラル発光材料の開発例は限られており、とりわけ光励起にตอบสนองしてキラリティそのものを制御する分子設計は未開拓であった。本研究では、ホウ素を含む非対称多環芳香族炭化水素 (PAH ; polycyclic aromatic hydrocarbons) に、分子内でホウ素へ可逆的に配位可能なユニットを導入することで、中心性不斉を有するキラルホウ素 π 共役分子を合成した。特筆すべき点は、励起状態において配位結合が解離し (光解離¹⁾)、炭素-ホウ素結合軸に沿った軸不斉を有するキラル三配位ホウ素 π 骨格が生成する点である。すなわち、光励起によって中心性不斉と軸不斉という二種類のキラリティが切り替わることを設計原理として、新しい二重CPL材料の創出を目指した。

2. 結果

本研究では、ホウ素を含む非対称なPAH骨格に、配位ユニットとして適度なLewis塩基性をもつホスフィンオキシド (P=O) 基を導入し²⁾、分子内P=O \cdots B配位により四配位ホウ素を形成する分子設計を行った。この四配位ホウ素中心は、異なる置換基が結合することで中心性不斉を有する (図1左)。一方、光吸収により励起状態へ遷移すると、分子内配位結合が解離してホウ素は三配位状態へ変換される。このとき、炭素-ホウ素結合軸の回転が立体的に阻害されることで、新たに軸不斉が発現する (図1右)。すなわち、本設計は、中心性不斉と軸不斉という異なる二種類のキラリティを、結合解離に伴い切り替える。

この指針に基づき、Ar¹、Ar²基の縮環様式が異なる一連の誘導体を合成した。¹¹B NMRでは、四配位ホウ素に特徴的な約10 ppm付近の鋭いシグナルが観測され、さらに単結晶X線構造解析によってもP=O基とホウ素原子が結合した四配位構造が確認された。

一方、発光スペクトルの解析から、三配位ホウ素由来の発光成分が顕著に観測され、励起状態では基底状態とは異なる配位状態が形成されることが示唆された。特にアントラセン骨格を含む誘導体では、配位解離の程度が溶媒に大きく依存していた (図2)。トルエン中では460 nmに極大をもつ四配位ホウ素由来の青色発光、メタノール中では590 nmに極大をもつ三配位由来の橙色発光がそれぞれ優勢となった。加えて、ジクロロメタンおよびクロロホルム中では、両発

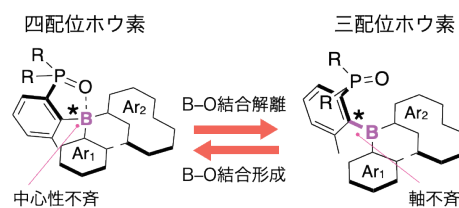


図1 結合解離に伴うキラリティ切替の模式図。

光成分が同時に観測された。さらに、いずれの溶媒条件においても0.65以上の高い発光量子収率を示した。以上より、溶媒条件に応答して四配位状態と三配位状態の寄与が切り替わること、ならびに水素結合性の高い溶媒条件で光解離が促進され、三配位状態からの発光が支配的になることが明らかとなった。

続いて、キラルHPLCによる光学分割を行ったところ、すべての誘導体でエナンチオマーの分離に成功した。さらに、光照射下、100℃以上の加熱条件、ならびにメタノール等のプロトン性溶媒中においてもラセミ化はほとんど進行せず、高い立体化学的安定性を示した。得られたエナンチオマーについて円二色性 (CD) およびCPLスペクトルを測定したところ、いずれも明瞭なCDシグナルを示し、分子キラリティが光学応答として反映されることが確認された (図3)。さらに、アントラセン誘導体では、四配位ホウ素由来の短波長CPLと三配位ホウ素由来の長波長CPLが、溶媒条件に応じて切り替わる、あるいは同時に観測される二重CPLが得られた。これは、単一分子から励起状態で異なる二種類のキラル発光化学種が生成することにより実現したものであり、従来の有機キラル分子では達成が極めて困難であった現象である。得られた分子群は、高い発光量子収率と優れた構造安定性を併せ持つことから、環境応答型キラル発光材料として有望であると期待される。

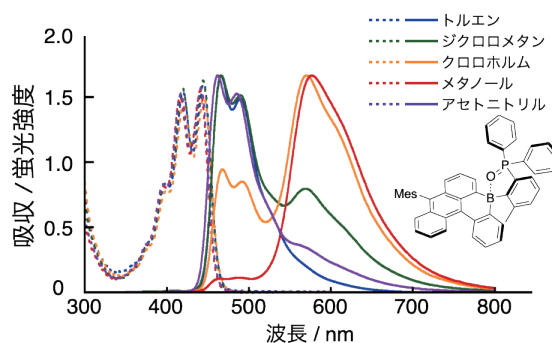


図2 アントラセン誘導体の吸収・発光スペクトル。

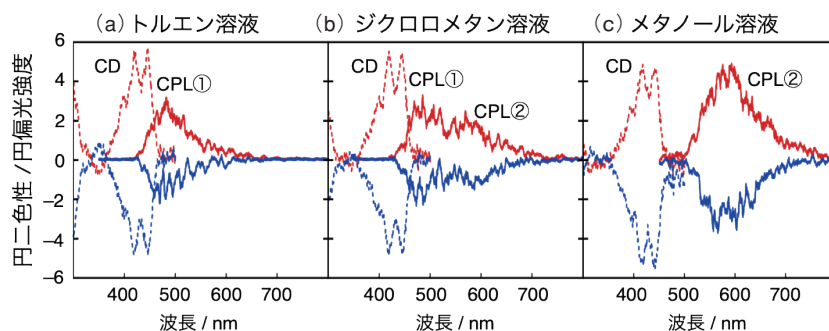


図3 アントラセン誘導体のエナンチオマーの(a)トルエン(b)ジクロロメタン(c)メタノール中における円二色性 (CD) および円偏光発光 (CPL) スペクトル。

3. 結言

本研究ではホウ素を組み込んだ非対称PAHに解離性分子内配位結合を融合させることで、光励起に応答して中心性不斉 (四配位状態) と軸不斉 (三配位状態) が切り替わる分子内機構を構築し、単一分子からの二重CPLを実現した。³⁾ さらに、溶媒などの外部環境に応じてCPL挙動が変化することを示し、環境応答型キラル発光材料に対する新たな設計原理を提示した。加えて、三配位ホウ素 π 共役系の発光能を活用することで、高い発光量子収率を両立した。本設計原理は、キラル発光の高機能化を指向する材料開発に適用可能であり、蛍光プローブ、円偏光有機発光ダイオード、環境応答型センサーをはじめとする幅広い光機能材料へ波及すると期待される。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成にご支援いただきました。関係者各位に深く感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) K. Matsuo, S. Saito and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 12580-12583.
- 2) M. Kawashiro, T. Mori, M. Ito, N. Ando and S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (2023) e202303725.
- 3) T. Mori, Y. Sano, T. Ikai, Y. Kawasaki, K. Tomooka, T. Sasamori and S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64** (2025) e22746.