

α 位置換した β -ジケトンフッ化ホウ素錯体の光物理特性

(信州大院総合理工¹・信州大教育²) ○藤本 悠史¹・齋藤 美咲²・伊藤 冬樹^{1,2}
 Photophysical Properties of α -Substituted Difluoroboron β -Diketonate (¹*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, ²*Institute of Education, Shinshu University*). ○ Yushi Fujimoto,¹ Misaki Saito,² Fuyuki Ito^{1,2}

Difluoroboron β -diketonate complex (BF_2bdk) are widely studied due to their versatile photofunctional properties, including highly efficient luminescence in both solution and solid states, and fluorescence color changes triggered by mechanical stimuli. Our previous research has focused on α -substituted BF_2bdk derivatives bearing benzoyl groups at both ends, revealing that the excited-state dynamics associated with the expansion of their π -conjugated system significantly influence their photophysical properties. We investigated the photophysical properties of α -substituted BF_2bdk derivatives with a benzoyl group on only one side.

Keywords : Difluoroboron β -diketonate complex; aggregation-induced emission property

β -ジケトンフッ化ホウ素錯体(BF_2bdk)誘導体は様々な光機能性材料への応用が期待されている。両端にベンゾイル基を有する BF_2bdk 誘導体は、ジオキサボリン環 α 位の置換基に応じて様々な光物理特性を示す¹⁾⁻⁴⁾。我々は、これまでに、この置換基依存性は、両端のフェニル環およびジオキサボリン環から構成されるジベンゾイルメタン π 共役系の関与した励起状態ダイナミクスの相違に起因することを報告した³⁾⁻⁴⁾。そこで、本研究では、片側のみにベンゾイル基を有する α 位置換した BF_2bdk 誘導体(Fig. 1)の光物理特性を検討した。

α 位にプロトンを有する 1aBF_2 の室温での蛍光量子収率は、ジクロロメタン溶液(Φ_{DCM})および固体状態(Φ_{solid})いずれも 0.49 であった⁵⁾。メチル基置換した 1amBF_2 の Φ_{DCM} と Φ_{solid} はそれぞれ 0.03 と 0.28 であった。テトラロン骨格を有する 1atBF_2 の Φ_{DCM} と Φ_{solid} はそれぞれ 0.99 と 0.16 であった⁶⁾。すなわち、 1amBF_2 および 1atBF_2 はそれぞれ凝集誘起発光および凝集起因消光を示した。この光物理特性の置換基依存性を調査するために、2-メチルテトラヒドロフラン溶液について蛍光スペクトルの温度変化を測定した。 1aBF_2 では、温度低下にともなう蛍光強度増加を示したことから、励起状態における構造変化を示唆している。 1amBF_2 では、温度低下にともなう蛍光スペクトルの長波長側の裾の強度の増加を示したことから、三重項励起状態などの暗状態への遷移を示唆している。一方 1atBF_2 では、温度依存性を示さなかったことから、剛直な骨格であることを示唆している。当日は、量子化学計算の結果も踏まえて、各誘導体の光物理特性の詳細について議論する。

1) W. A. Morris, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 22539.; 2) F. Ito, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 1469.; 3) K. Minemura, et al., *Annual Meeting on the CSJ*, **2023**, P3-3am-05.; 4) Y. Fujimoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 32529.; 5) E. V. Fedorenko, et al., *J. Lumine.*, **2018**, 196, 316.; 6) G. Haucke, et al., *J. Mol. Struct.*, **1990**, 219, 411.

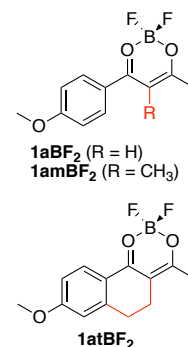


Fig. 1. Molecular Structures of BF_2bdk s.