

# 京都大学教育研究振興財団助成事業 成 果 報 告 書

2020 年 4 月 30 日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 工学研究科

職 名 助教

氏 名 権 正行

助 成 の 種 類	<b>2019 年度 ・ 研究活動推進助成</b>			
申請時の科研費 研究 課 題 名	キラルホウ素中心を用いた結晶化誘起型発光増幅錯体の創出と解明			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容				
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 1. “縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体の合成と光学特性評価”、中村将志・大谷俊介・ <u>権 正行</u> ・田中一生、日本化学会第99春季年会、甲南大学 岡本キャンパス、神戸 2. “縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体の合成と物性評価”、中村将志・大谷俊介・ <u>権 正行</u> ・田中一生、第68回高分子学会年次大会、大阪府立国際会議場、大阪			
成 果 の 概 要	<b>別紙のとおり</b>			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	<b>1,000,000 円</b>		
	使用した助成金額	<b>1,000,000 円</b>		
	返納すべき助成金額	<b>0 円</b>		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		消耗品(有機合成試薬)	804,704円	
		消耗品(ガラス器具、等)	195,296円	
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 採択件数も多く、科研費が不採択になった場合の救済策として非常に有難く感じております。科研費の書類添付を含め、申請書はそれほど複雑でないため応募がし易く、その点においても助かりました。今回、初めて研究助成金をいただきましたが、科研費の申請は毎年チャレンジしておりますので、今後とも継続したご支援を頂ければ、より一層研究を推進する助けとなります。何卒宜しくお願い致します。			

## 1. 緒言

700 nm 以上の波長を持つ近赤外光は、目に見えず透明であるという特徴から光通信の分野に、水やヘモグロビンの吸収が小さいといった特徴から生体イメージングの分野に応用がなされる重要な光である<sup>[1]</sup>。近赤外発光を発する有機材料は、軽量、豊富な資源、設計性、加工性といった観点から重要視され、これまでに共役構造が広く拡張した分子を基礎設計とし開発が行われてきた。しかし、近赤外発光特性を有する分子は希少である上に、既存の分子は複雑な骨格を持つものが多く、更なる機能化のための分子修飾は困難であった。近赤外領域での吸収や発光は、狭い HOMO-LUMO (HOMO: 最高被占軌道, LUMO: 最低空軌道) ギャップに起因する。そこで、合成や修飾が容易かつ近赤外発光特性を有する新たな分子骨格として、アゾメチン構造 (-C=N-) を有する  $\pi$  共役系に着目した。アゾメチン構造はアルデヒドとアミンの縮合反応で得られるという合成の簡便さに加え、優れた耐熱性、吸収特性を有することから、共役系分子の有用なビルディングブロックとして期待される<sup>[2,3]</sup>。

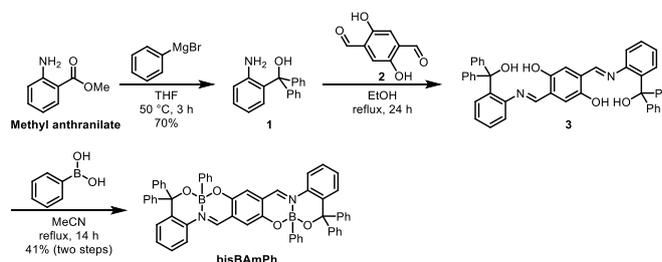
当研究室ではこれまで、ホウ素の配位によりアゾメチン骨格を縮環することで、結晶状態において発光性を増大する結晶化誘起型発光特性 (CIE 特性) の観測に成功している<sup>[4]</sup>。さらには、共役系高分子化による共役の拡張に伴い、薄膜状態において高い発光効率を有する材料の創出にも成功している<sup>[5]</sup>。通常、共役系高分子は凝集状態により発光性が低下してしまう濃度消光と呼ばれる現象が観測されるため、モノマーが CIE 特性を有することが関与しているのではないかと考えられた。そこで本研究では、新たに縮環構造により分子骨格の平面性を拡張した縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体を合成することで、その配位構造と溶液、固体発光性の関係性について検討を行った。

## 2. 結果と考察

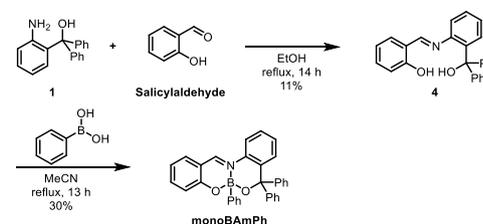
### 2-1. 化合物の合成

まず、縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体 **bisBAmPh** の合成を行った (Scheme 1)。初めに、アントラニル酸メチルに対して臭化フェニルマグネシウムを用いた Grignard 反応を行うことで化合物 **1** を得た。そして、化合物 **1** と化合物 **2** を縮合させることでアゾメチンリガンド **3** を得た。最後に、フェニルボロン酸を加えることで化合物 **3** をホウ素化し、**bisBAmPh** を得た。

さらに、二核ホウ素錯体化の効果を調べるために、モデル化合物として単核ホウ素錯体 **monoBAmPh** を合成した (Scheme 2)。化合物 **1** とサリチルアルデヒドとの縮合反応で得たアゾメチンリガンド **4** を、フェニルボロン酸でホウ素化することで **monoBAmPh** を得た。合成した化合物の構造の確認は、<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>11</sup>B NMR 及び高分解能質量分析により行った。



Scheme 1. Synthesis of **bisBAmPh**.



Scheme 2. Synthesis of **monoBAmPh**.

## 2-2. ジアステレオマーの分離

**bisBAmPh** の  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) から、 $\delta = 8.05, 8.04$  (ppm) に検出された 2 つのピークは、どちらもアゾメチン構造に帰属されるピークであり、2 つのホウ素上のフェニル基が、分子平面に対して同じ向きに位置するもの (*syn* 体) と、逆向きに位置するもの (*anti* 体) の 2 つのジアステレオマーの混合物であることが示唆された (Figure 1)。

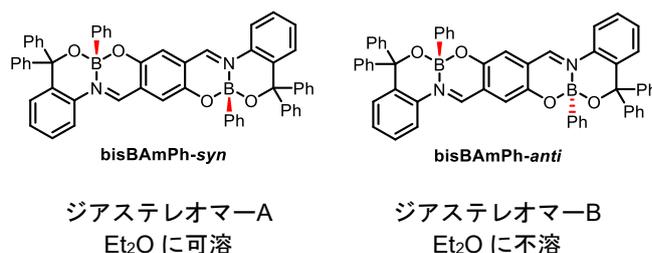


Figure 1. Structures of **bisBAmPh-*anti*** and *syn*.

これら 2 つのジアステレオマーの分離は、一方のジアステレオマーは Et<sub>2</sub>O に可溶、他方は不溶であるという性質を利用して行った。ここで Et<sub>2</sub>O に可溶なものをジアステレオマーA、不溶なものをジアステレオマーB とした。まず、ジアステレオマー混合物に対して、CHCl<sub>3</sub> を良溶媒、Et<sub>2</sub>O を貧溶媒として再沈殿を行うことで得られた沈殿物は依然として混合物であったが、濾液にはジアステレオマーA のみが存在することを  $^1\text{H NMR}$  から確認した。続いて、沈殿物に対して再度再沈殿操作を行うことで、沈殿物がジアステレオマーB のみとなり、ジアステレオマーA、B の分離に成功した。

## 2-3. 単結晶 X 線構造解析

ジアステレオマーB を CHCl<sub>3</sub> に溶解させ、Et<sub>2</sub>O を貧溶媒として蒸気拡散法で単結晶を作成した。その結果、青色の針状結晶が得られ、この結晶構造を単結晶 X 線構造解析により調査したところ、*anti* 体であることが確認された (Figure 2)。2 つのホウ素上のフェニル基が分子平面に対して逆向きに位置していることが分かる。この結晶は、比較的疎なパッキング構造をとっており、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングなどの顕著な分子間相互作用は見られなかった。またジアステレオマーB が *anti* 体であったことから、ジアステレオマーA は *syn* 体であると決定された。

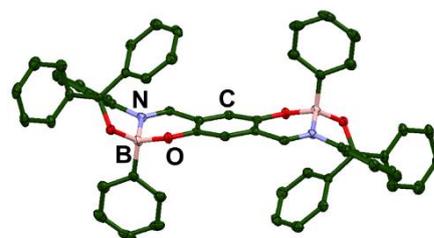


Figure 2. Thermal ellipsoid (probability level 50%) (left) of **bisBAmPh-*anti***. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

## 2-4. 光学特性

今回得られた化合物に対して、CHCl<sub>3</sub> 希薄溶液中での紫外・可視吸収スペクトルに加え、CHCl<sub>3</sub> 溶液状態と結晶状態での発光スペクトル、発光寿命及び絶対発光量子収率をそれぞれ測定した。溶液、結晶の各状態についての測定値を Table 1, 2 に、溶液状態の吸収・発光スペクトルを Figure 3 に、結晶状態の発光スペクトルを Figure 4 にそれぞれ示す。吸収特性については、単核のモデル化合物 **monoBAmPh** に対して、二核の **bisBAmPh** の最大吸収波長は大きく長波長シフトしており、二核化によって共役が効率的に拡張したことが示唆された (Figure 3)。ここで、Figure 5 にサイクリックボルタンメトリー (CV) および吸収スペクトルの吸収端から求めたオプティカルバンドギャップを用いて算出した各分子の HOMO-LUMO エネルギー準位を示す。HOMO エネルギー準位の上昇と比較して、LUMO エネルギー準位が大幅に低下しており、狭バンドギャップ化に大きく寄与していることが確認できる。

発光特性に関して **bisBAmPh** の発光波長は、溶液状態において *anti* 体、*syn* 体のどちらも 714 nm、結晶状態において *anti* 体で 745 nm、*syn* 体で 757 nm であり、溶液、結晶の両状態において、二核化により

発光波長が大きく長波長シフトし、近赤外領域での発光を示した (Figure 3, 4)。また溶液状態と結晶状態を比較した際、*syn* 体において発光波長がより長波長シフトしていることから、結晶中でより大きな分子間相互作用が働いていることが予想される。発光量子収率  $\Phi_F$  は単核ホウ素錯体に比べ、二核化により溶液状態では 10 倍以上、結晶状態では 5 倍以上増加することが明らかとなった (Table 1, 2)。

発光特性の向上の要因を調査するために、蛍光寿命測定から輻射速度定数と無輻射速度定数を算出した (Table 1, 2)。この結果、溶液状態での発光特性の増大には無輻射速度定数の大幅な低下が寄与しており、共役構造の拡張による分子の剛直化によって、励起エネルギーの散逸が抑制されたことに起因していると考えられる。また *anti* 体では、溶液状態と比較して、結晶状態における無輻射速度定数が低下し  $\Phi_F$  が向上していることから、結晶化に伴い分子間相互作用が発現して、分子運動が抑制されたことが示唆された。一方 *syn* 体では、溶液状態に比べ結晶状態の無輻射速度定数が増加しており、 $\pi$ -stacking 等の分子間相互作用に起因した失活過程の寄与が示唆されている。 $\Phi_F$  は変化しておらず、分子運動の抑制による発光特性の増大と  $\pi$ -stacking による発光特性の低下により、それぞれの効果が相殺されたことによるものだと考えられる (Table 2)。

**Table 1.** Spectroscopic data in CHCl<sub>3</sub> solution (1.0 × 10<sup>-5</sup> M)

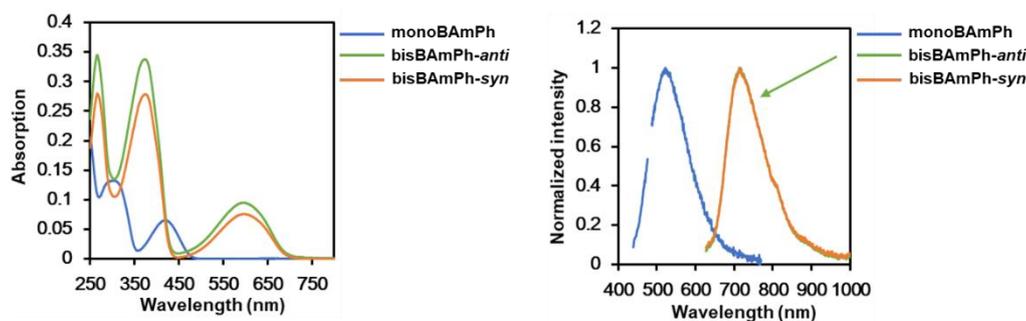
	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}$ /nm	$\Delta E^{[b]}$ /eV	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$ /nm	$\tau^{[a,c]}$ /ns	$\chi^2$	$\Phi_F^{[a,d]}$	$k_r^{[e]}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{nr}^{[e]}$ /s <sup>-1</sup>
<b>monoBAm</b>	419	2.61	522	<0.10	–	0.003	>3.0 × 10 <sup>7</sup>	>1.0 × 10 <sup>10</sup>
<b>bisBAm-<i>anti</i></b>	595	1.79	714	1.5	1.09	0.038	2.5 × 10 <sup>7</sup>	6.3 × 10 <sup>8</sup>
<b>bisBAm-<i>syn</i></b>	599	1.80	714	1.5	1.06	0.035	2.3 × 10 <sup>7</sup>	6.2 × 10 <sup>8</sup>

[a]Excited at  $\lambda_{\text{abs}}$  for PL. [b] Calculated from the onset wavelength of the corresponding UV–vis absorption spectra in CHCl<sub>3</sub>. [c]Emission lifetime at  $\lambda_{\text{PL}}$ . [d]Absolute PL quantum efficiency excited at  $\lambda_{\text{abs}}$ . [e] $k_r = \Phi_{\text{PL}}/\tau$ ,  $k_{nr} = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau$ .

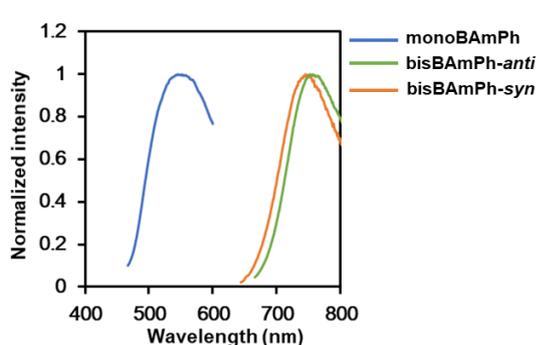
**Table 2.** Spectroscopic data in crystalline state

	$\lambda_{\text{em}}^{[a]}$ /nm	$\tau^{[a,b]}$ /ns	$\chi^2$	$\Phi_F^{[a,c]}$	$k_r^{[d]}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{nr}^{[d]}$ /s <sup>-1</sup>
<b>monoBAm</b>	551	1.8 (36%) 6.3 (64%)	1.01	0.007	1.2 × 10 <sup>6</sup>	1.7 × 10 <sup>8</sup>
<b>bisBAm-<i>anti</i></b>	745	1.4 (42%) 2.6 (58%)	1.09	0.052	2.3 × 10 <sup>7</sup>	4.2 × 10 <sup>8</sup>
<b>bisBAm-<i>syn</i></b>	757	1.0 (50%) 1.5 (50%)	1.02	0.035	2.6 × 10 <sup>7</sup>	7.2 × 10 <sup>8</sup>

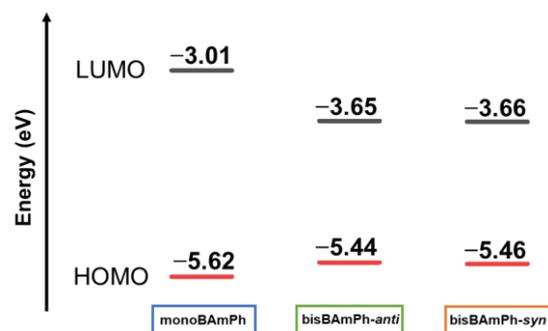
[a]Excited at  $\lambda_{\text{abs}}$  in CHCl<sub>3</sub> (1.0 × 10<sup>-5</sup> M) for PL. [b]Emission lifetime at  $\lambda_{\text{PL}}$ . [c]Absolute PL quantum efficiency excited at  $\lambda_{\text{abs}}$ . [d] $k_r = \Phi_{\text{PL}}/\tau_{\text{av}}$ ,  $k_{nr} = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau_{\text{av}}$ .  $\tau_{\text{av}} = \sum \alpha_i \tau_i^2 / \sum \alpha_i \tau_i$ .



**Figure 3.** UV-vis absorption (left) and photoluminescence (right) spectra in  $\text{CHCl}_3$  solution ( $1.0 \times 10^{-5}$  M); excited at 419 nm for **monoBAmPh**, 595 nm for **bisBAmPh-anti**, and 599 nm for **bisBAmPh-syn**.



**Figure 4.** Photoluminescence spectra in crystalline state; excited at 419 nm for **monoBAmPh**, 595nm for **bisBAmPh-anti**, and 599 nm for **bisBAmPh-syn**.



**Figure 5.** HOMO and LUMO energy levels of **monoBAm**, **bisBAmPh-anti** and **bisBAmPh-syn**.

### 3. 結論/今後の見通し

縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体 **bisBAmPh** の合成を行い、単核ホウ素錯体のモデル化合物 **monoBAmPh** と比較することで、発光の長波長化や固体近赤外発光特性の発現を明らかにした。溶液状態と比較して、結晶状態では分子間相互作用が発現し分子運動が抑制されるために、*anti* 体において無輻射速度定数の低下による発光量子収率の向上が見られた。一方、*syn* 体では、無輻射速度定数が増加しており、 $\pi$ -stacking 等の分子間相互作用に起因した失活過程の発現が示唆されたが、発光量子収率は溶液状態と変わらず、分子運動の抑制の寄与と相殺した結果だと考えられる。以上より、*syn* 体と *anti* 体という2種類の異なる異性体を持つ縮環型アゾメチン二核ホウ素錯体を合成および解析は、結晶中の分子間相互作用が鍵となる CIE 特性発現の起源を探る重要な手がかりになると期待している。

### 4. 参考文献

- [1] Weissleder R. *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 316–317.
- [2] Mulholland, M. E.; Navarathne, D.; Petrus, M. L.; Dingemans, T. J.; Skene, W. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9099–9108.
- [3] Liu, C.; Tsai, F.; Chang, C.; Hsieh, K.; Lin, J.; Chen, W. *Polymer* **2005**, *46*, 4950–4957.
- [4] Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 11827–11833.
- [5] Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2019**, *52*, 3387–3393.