

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03856

研究課題名(和文)カルボランを基盤とする高輝度固体発光材料の創出

研究課題名(英文)Development of solid-state emissive materials based on carborane

研究代表者

森崎 泰弘 (Morisaki, Yasuhiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：60332730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまでに得られたカルボラン含有 共役系の発光性に関する知見を基にして、多環芳香族化合物とオルト-カルボランを組合せ、高輝度固体発光材料を開発することを第一の目的として検討を行った。その結果、例えば多環芳香族としてアントラセンを選択し、カルボランと組み合わせることにより、固体状態において励起すると官能基が回転して分子内電荷移動発光するTICT分子を合成することができた。また、固体状態において発光効率が99%に達する分子の合成にも成功した。アントラセンとカルボラン二つからなる分子では、可逆的なペーパークロミズム・サーモクロミズム・メカノクロミズムを示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the development of solid-state-emissive materials consisting of o-carborane with fused aromatic rings on the basis of the previous works on emission behaviors of o-carborane-containing conjugated compounds. In this study, for example, we selected anthracene as a fused aromatic ring; thus, we synthesized various conjugated compounds consisting of o-carborane and anthracene. We found that a o-carborane compound with anthracene exhibited twisted intramolecular charge transfer (TICT) in the solid state, that o-carborane compound with methyl and anthracene units exhibited highly efficient emission, and that a compound with two o-carborane and one anthracene exhibited vapochromism, thermochromism, and mechanochromism in the solid state.

研究分野：有機合成化学・高分子合成化学

キーワード：カルボラン 凝集誘起型発光 固体発光材料

1. 研究開始当初の背景

正二十面体ホウ素クラスター「カルボラン: $C_2B_{10}H_{12}$ (図1)」は、耐熱性高分子など材料化学の分野から、ホウ素中性子捕捉療法など医療分野まで幅広く実用化されているが、有機エレクトロニクス材料としての応用を指向した研究例はほとんど無かった。そのような中、我々はこれまでにカルボランの異性体の一つである *o*-カルボラン (図1) に着目し、ビアリール類を *o*-カルボラン骨格で固定したビアリールカルボラン骨格構築法の開発に成功し、カルボランの強い電子求引性による *n* 型オリゴアリーレン類を世界に先駆け報告した。さらに、*o*-カルボランの 9, 12 位ホウ素に π 電子系を置換した発光性高分子を世界で初めて合成し、*o*-カルボランの 1, 2 位炭素原子に直接結合した π 電子系化合物が、固体や凝集状態で発光する (凝集誘起型発光) 特性を活かした固体高輝度デュアルエミッション化合物 (図2) の合成にも成功するなど、カルボラン発光材料開発において先駆的な役割を果たしてきた。

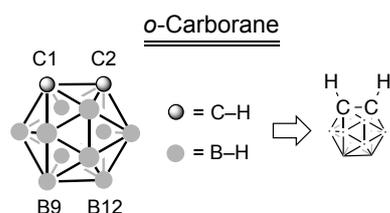


図1. 代表的なカルボラン化合物 (*o*-carborane)

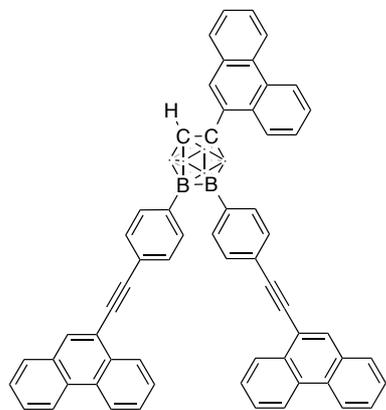


図2. *o*-Carborane の 1 (and/or 2) 位炭素と 9, 12 位ホウ素に π 電子系を組み合わせさせたデュアルエミッション化合物の例

2. 研究の目的

我々はこれまでに得られたカルボラン含有 π 共役系の発光性に関する知見を基にして、多環芳香族化合物と *o*-カルボランを組合せ、高輝度固体発光材料を開発することを第一の目的として検討を行った。のみならず、それらをモノマーとして高分子化することにより、薄膜発光材料への応用を指向して研究を展開する着想に至った。さらには、光学

材料開発の一環として、アニオン性ホウ素クラスターの生成によるドナー/アクセプター型カルボラン化合物合成を目的として検討を行った。

3. 研究の方法

o-カルボラン骨格の共役系への導入は、アルキンとデカボランとの反応を基軸として行った (図3)。

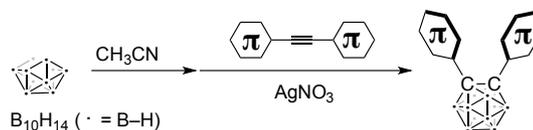


図3. *o*-カルボラン骨格の共役系への導入手法 1

加えて、*o*-カルボランの C-H 結合のプロトンは容易にリチウムに置き換えることが可能であり、続く銅を用いたカップリング反応によって導入した (図4)。

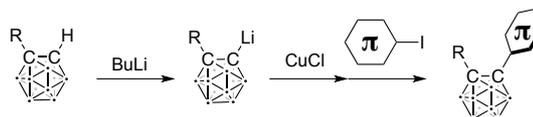


図4. *o*-カルボラン骨格の共役系への導入手法 2

4. 研究成果

代表的な研究成果を次に示す。すなわち、多環芳香族化合物としてアントラセンを選択し、*o*-カルボランを組合せることで高輝度固体発光材料の開発に成功した。四種類の化合物を図5に示す。

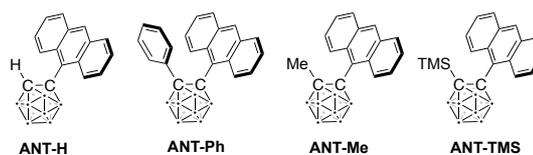


図5. *o*-カルボラン-アントラセン化合物

これらの THF 溶液中、凝集状態 (THF/水 = 1/99)、ならびに固体状態における発光挙動を調査した。蛍光量子効率の結果を表1に示す。

表1. 化合物の蛍光量子効率

	ϕ in THF	ϕ in THF/H ₂ O	ϕ solid state
ANT-H	0.02	0.18	0.38
ANT-Ph	<0.01	0.21	0.81
ANT-Me	<0.01	0.29	>0.99
ANT-TMS	0.55	0.37	0.99

ANT-TMS を除く化合物において、溶液中ではほとんど発光が観られなかった。これは、溶液中においてカルボラン骨格の炭素-炭素結合の振動による熱失活が起きているからである。ANT-TMS では立体的要因により分子運動が抑制され、溶液においても発光が観られたと示唆される。全ての化合物において、固体状態では高効率で発光することが分かった。77 K における蛍光発光測定においても固体状態と同じ高輝度発光が観られたことから、分子運動の抑制、すなわちカルボラン骨格の炭素-炭素結合の振動失活を抑制できたために高効率発光し、凝集誘起型の発光が観られたと考えられる。特筆すべきは ANT-Me と ANT-TMS の固体状態での発光効率が 95% 以上であることである。

一方、ANT-H は他とは全く異なる蛍光発光挙動を示すことが分かった。溶液状態と凝集状態のスペクトルを図 6 に示す。

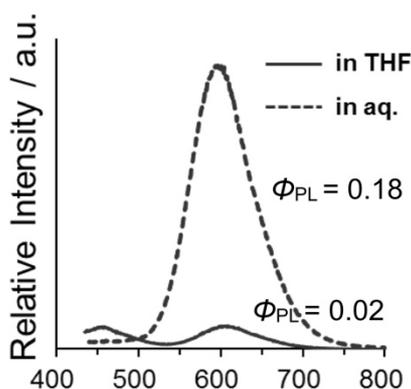


図 6. ANT-H の蛍光発光：溶液状態（実線）・凝集状態（点線）

溶液状態では 450 nm ならびに 600 nm 付近にピークトップを有するデュアルエミッションが観測され、凝集状態では 600 nm 付近にピークトップを有する発光のみが観測された。

分子構造をシミュレーションによって考察した結果を図 7 に示す。基底状態においては、カルボランの炭素-炭素結合とアントラセン平面の二面角が -15 度であるのに対し、励起状態においてはその角度が -90 度になることが分かった。励起状態においては炭素-炭素反結合性軌道と π^* 軌道が共役し、分子内電荷移動による発光が観測される。ここで重要な事は、凝集状態においては溶液状態で観られた 450 nm の発光が観られず、600 nm の発光のみが観られたことである。すなわち、励起されると官能基が回転して分子内電荷移動する TICT (twisted intramolecular-charge transfer) 発光が凝集状態において観られたことである。溶液状態においては知られている現象であるが、固体や凝集状態において観られた例はほとんどなく、本分子に特徴的な挙動である。

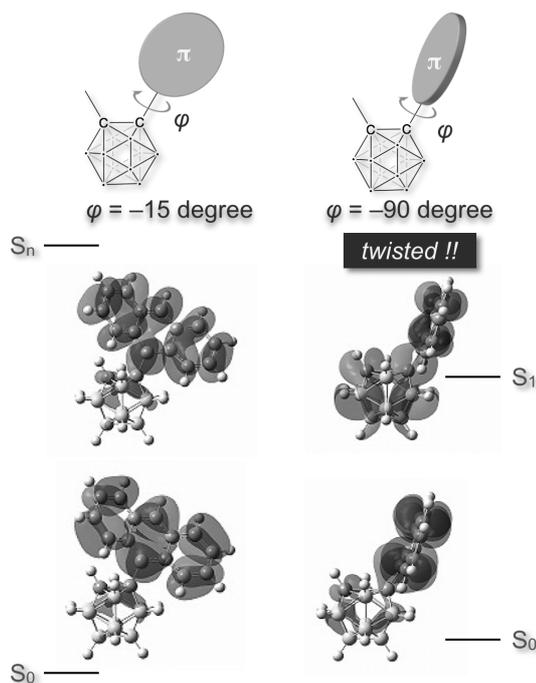


図 7. ANT-H のシミュレーションによる分子構造：（左）基底状態（右）励起状態

炭素-炭素結合とアントラセン平面の二面角を 10 度ずつ変化させ、そのエネルギー準位を見積もった図を図 8 に示す。

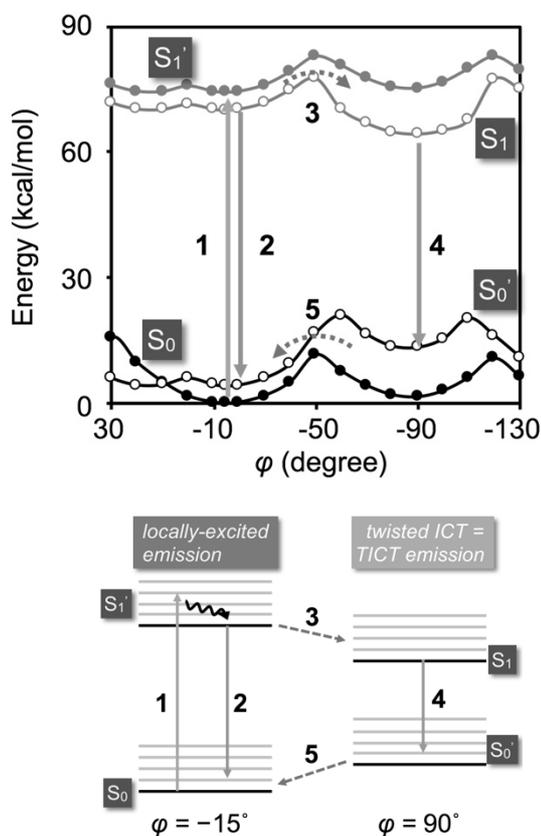


図 8. 二面角とエネルギー準位

分子が励起されると(矢印1)二面角が-15度で振動緩和して基底状態へと発光して落ちていく(矢印2)と同時に、熱によりエネルギーで障壁を越え(矢印3)、最も安定な二面角-90度で発光する(矢印4)ことが支持された。なお、ANT-Hを77Kにて励起させたところ、エネルギー障壁を越えることができず(矢印3の移動ができなくなり)、450 nmの発光のみが観測された。

図9には、カルボラン部位を二つ有する分子**3**の合成を示した。

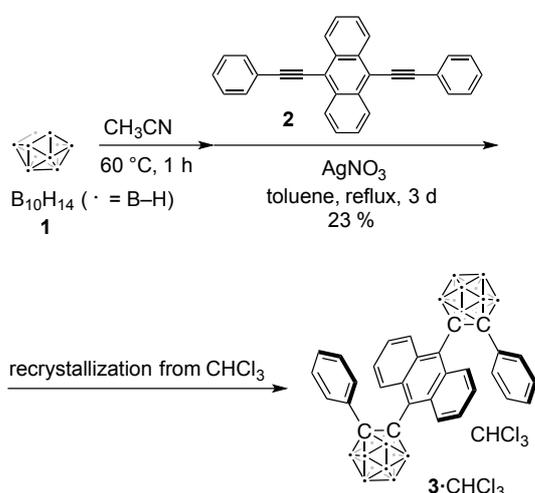


図9. カルボラン部位を二つとアントラセンからなる分子の合成

クロロホルムを結晶溶媒として含む単結晶**3**が得られ、結晶溶媒の置換が容易に行えることが分かった。図10には、結晶溶媒として塩化メチレン、ベンゼン、クロロホルムを含有する短結晶の励起スペクトルと蛍光発光スペクトルを示した。

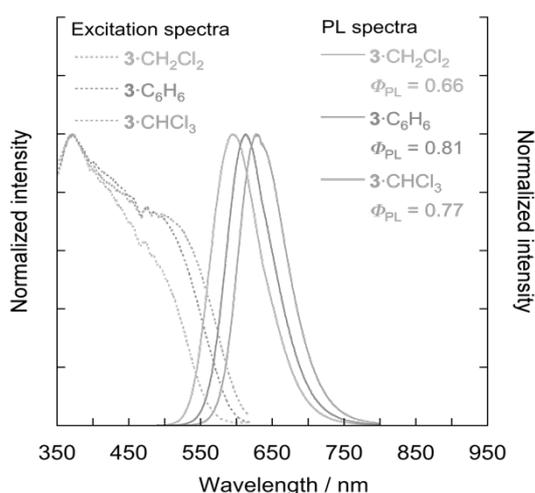


図10. 分子**3**の単結晶の励起スペクトルならびに蛍光発光スペクトル

塩化メチレン-ベンゼン-クロロホルムの順にスペクトルが長波長領域に観られるこ

とが分かった。単結晶構造解析により、二分子がアントラセン部位で向かい合った構造を有していることが明らかになり、アントラセン部位の重なり具合とスペクトルが対応していることが分かった。重なるアントラセン環の距離は5 Åと比較的長距離ではあるが、アントラセン部位の重なりが大きいほどスペクトルが長波長シフトすることが分かった(図11)。

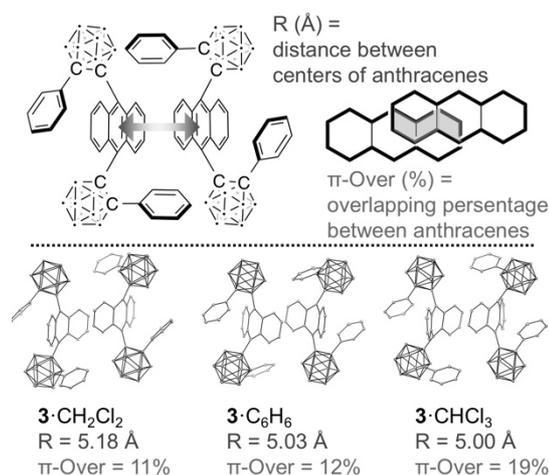


図11. 分子**3**のアントラセンの重なり

分子**3**を約200度で約10分加熱すると結晶溶媒が蒸発し、発光スペクトルが長波長シフトする、すなわちサーモクロミズムを示すことが分かった。これを結晶溶媒蒸気にさらすと、元のスペクトルに戻ることも分かった。さらに、分子**3**に機械的刺激を与えると結晶からアモルファスへと転移し消光するメカノクロミズムを示すことも分かった。これも、結晶溶媒蒸気にさらすと元に戻ることも分かった。分子**3**はベイパークロミズム・サーモクロミズム・メカノクロミズムを示して七変化するユニークな固体発光性分子であることが明らかになった。

分子**3**の単結晶構造解析により、アントラセンが大きく歪んでいることが見て取れる。ひずみ具合を詳細に検討したところ、世界で2番目に歪んだ芳香環であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件、全て査読有り)

- Naito, H.; Uemura, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo Y. Enhancement to Luminescent Efficiencies by Thermal Rearrangement from *ortho*- to *meta*-Carborane in

- Bis-Carborane-Substituted Acenes
Eur. J. Org. Chem. 2018, 1885-1890
(DOI: 10.1002/ejoc.201800151).
2. Nishino, K.; Uemura, K.; Tanaka, K.; Morisaki, Y.; Chujo Y.
Modulation of the *cis*- and *trans*-Conformations in the Bis-*o*-carborane Substituted Benzodithiophenes and Emission Enhancement Effect on Luminescent Efficiency by Solidification
Eur. J. Org. Chem. 2018, 1507-1512
(DOI: 10.1002/ejoc.201701641).
 3. Mori, H.; Nishino, K.; Wada, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo Y.
Modulation of Luminescent Chromic Behaviors and Environment-Responsive Intensity Changes by Substituents in Bis-*o*-carborane-Substituted Conjugated Molecules
Mater. Chem. Front. 2018, 2(3), 573-579 (DOI: 10.1039/C7QM00486A).
 4. Nishino, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo Y.
Electron-Donating Abilities and Luminescent Properties of Toluene-Substituted *nido*-Carboranes
New J. Chem. 2017, 41(19), 10550-10554 (DOI: 10.1039/c7nj02438j).
 5. Naito, H.; Nishino, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo Y.
Highly-Efficient Solid-State Emissions of the Anthracene-*o*-Carborane Dyads with Various Substituents and Their Thermochromic Luminescent Properties
J. Mater. Chem. C 2017, 5(38), 10047-10054 (DOI: 10.1039/c7tc02682j).
 6. Naito, H.; Nishino, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo Y.
Luminescence Color Tuning of Stable Luminescent Solid Materials from Blue to NIR Based on Bis-*o*-Carborane-Substituted Oligoacenes
Chem. -Asian J. 2017, 12(16), 2134-2138 (DOI: 10.1002/asia.201700815).
 7. Naito, H.; Nishino, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo Y.
Solid-State Emissions of the Anthracene-*o*-Carborane Dyad from the Twisted-Intramolecular Charge Transfer State in the Crystalline State
Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56(1), 254-259 (DOI: 10.1002/anie.201609656).
 8. Nishino, K.; Hashimoto, K.; Tanaka, K.; Morisaki, Y.; Chujo, Y.
Synthesis and Properties of Highly-Rigid Conjugation System Based on Bi(benzo[*b*]thiophene)-Fused *o*-Carborane
Tetrahedron Lett. 2016, 57(19), 2025-2028 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.03.069).
 9. Tominaga, M.; Nishino, K.; Morisaki, Y.; Chujo Y.
Synthesis, Characterization, and Optoelectronic Study of Three Biaryl-Fused *closo*-*o*-Carboranes and Their *nido*-[C₂B₉] Species
J. Organomet. Chem. 2015, 798, 165-170 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.06.002).
 10. Naito, H.; Morisaki, Y.; Chujo Y.
o-Carborane-based Anthracene: A Variety of Emission Behaviors
Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54(17), 5084-5087 (DOI: 10.1002/anie.201500129R1).
- [学会発表] (計 9件)
1. Yasuhiro Morisaki, Synthesis and Solid-state Emission Behaviors of *o*-Carborane-based Compounds, 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies, June 18-23, 2017, Suntec Singapore, Singapore.
 2. 西野健太・田中一生・森崎泰弘・中條善樹, 11-Vertex *nido*-カルボランの隣接置換基による光学特性への影響, 第34回無機高分子討論会, 平成27年11月5日~6日, 東京理科大学, 東京都
 3. 森裕貴・田中一生・森崎泰弘・中條善樹, *o*-カルボランを置換した π 共役系の構築, 第26回基礎有機化学討論会, 平成27年9月24日~26日, 愛媛大学・松山大学, 松山市
 4. 西野健太・田中一生・森崎泰弘・中條善樹, 11-Vertex *nido*-carborane を基盤とした共役系の光学特性, 第64回高分子討論会, 平成27年9月15日~17日, 東北大学, 仙台市
 5. 森裕貴・田中一生・森崎泰弘・中條善樹, *o*-カルボランを置換した π 共役系の合成と光学特性, 第64回高分子討論会, 平成27年9月15日~17日, 東北大学, 仙台市
 6. 橋本和司・西野健太・森崎泰弘・中條善樹, ベンゾチオフェンを導入した芳香環縮環型ベンゾカルボランの合成とその特性, 第61回高分子研究発表会(神戸), 平成27年7月17日, 兵庫県民会館, 神戸市
 7. 西野健太・森崎泰弘・中條善樹, イオン

- 性ホウ素クラスターを基盤とした共役系の光学特性, 第64回高分子学会年次大会, 平成27年5月27~29日, 札幌コンベンションセンター, 札幌市
8. 橋本和司・西野健太・森崎泰弘・中條善樹, ベンゾチオフェン縮環ベンゾカルボランの合成とその特性, 第64回高分子学会年次大会, 平成27年5月27~29日, 札幌コンベンションセンター, 札幌市
9. 森裕貴・森崎泰弘・中條善樹, o-カルボランを側鎖に有する π 共役系の構築, 第64回高分子学会年次大会, 平成27年5月27~29日, 札幌コンベンションセンター, 札幌市

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森崎 泰弘 (MORISAKI, Yasuhiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 60332730