

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15543

研究課題名（和文）ボレピン骨格を主とする新規メカノフルオロクロミック材料の創出

研究課題名（英文）Development of new mechanofluorochromic materials based on borepin structure

研究代表者

安達 洋平（Adachi, Yohei）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：50805215

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：外部刺激にตอบสนองして発光色が変化する特性（メカノフルオロクロミズム，MFC）を持つ分子は、センサーなどの機能性材料への応用が期待されている。本研究では特異な固体発光特性を示すベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンと呼ばれる骨格をベースに、革新的な動的発光性分子材料の創出を試みた。ホウ素上に様々な置換基を導入することで、MFCだけでなく、熱活性化遅延蛍光やりん光を示す分子を合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MFC特性を有する分子は、センサー材料やイメージングデバイスなどへの応用が期待されている。しかし純粋な有機分子の場合、MFC特性を示す場合でも発光色の変化が小さいことが多い。本研究ではホウ素を含む分子を用いることで、ドラスティックな発光色の変化を示すMFC材料を得ることができた。今後、その機構をより詳細に解析することで、さらに優れた特性を示す革新的MFC材料の創出へつなげると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Organic fluorescent molecules with property of changing emission properties in response to external stimuli (mechanofluorochromism, MFC) are expected to be applied to functional materials such as sensors. In this study, we attempted to synthesize new MFC materials based on a structure called benzo[d]dithieno[b,f]borepin, which exhibits unique solid-state emission properties. By introducing various substituents on the boron, we succeeded to synthesize borepins that exhibit not only MFC but also thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence.

研究分野：有機材料化学

キーワード：ホウ素 ボレピン 固体発光 クロミズム TADF

1. 研究開始当初の背景

熱や光、電場などの外部刺激に応答する有機発光性材料は、センサーやイメージングデバイスへの応用が可能であり、広く注目を集めている。摩擦などの外部からの機械的な刺激に応答して発光色が変わる現象はメカノフルオロクロミズム(MFC)と呼ばれ、対象物に加わる機械的刺激の強度を目視等で検出するセンサー材料や、マクロな構造変化に伴う発光色の变化を利用したイメージングデバイスなどへの応用が期待されている。MFCは機械的刺激によって固体が異なる相(結晶 アモルファスなど)に転移し、水素結合や π - π 相互作用などの分子間相互作用の強さが変化することによって発現することが多い。分子間の相互作用が強すぎると相転移が阻害され、逆に相互作用が弱すぎると発光波長の変化が小さくなる。劇的な色調変化を伴うMFC特性の発現には新しい分子設計のコンセプトが必要であるといえる。

一方で近年、これまであまり用いられてこなかった元素を π 電子系に導入することで、分子に新しい機能性を持たせる試みが盛んに行われている。中でも三配位ホウ素を π 共役系に組み込むと、ホウ素のp軌道と π^* 軌道が相互作用するため、化合物のLUMO準位の低下など、特異な物性が発現することが知られている。MFC特性をヘテロ元素の導入によってコントロールした研究例は少なく、革新的なMFC材料を創出する新たな分子設計が求められている。

2. 研究の目的

不飽和七員環へ三配位ホウ素を導入したボレピンと呼ばれる骨格は、芳香族性を示す興味深い骨格である。ボレピンは化学的に安定な含ホウ素共役系であるが、ボレピンを機能性材料へ応用する試みはこれまで限定的であった。申請者は以前、右図に示すベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンと呼ばれる化合物を合成した(*Organometallics*, **2018**, 37, 869)。この化合物は結晶状態で赤色、アモルファス状態で青色とドラスティックな発光色の变化を伴うMFC特性を示す。単結晶X線構造解析から、この分子は π - π 相互作用のような強い分子間相互作用を結晶中で持たないことが明らかとなったため、MFC特性の発現には三配位ホウ素が重要な役割を果たしていることが示唆された。本研究ではベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンのMFC特性の発現の要因に関する調査を行うと共に、ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピン骨格をベースとした新たなMFC材料の創出を試みた。

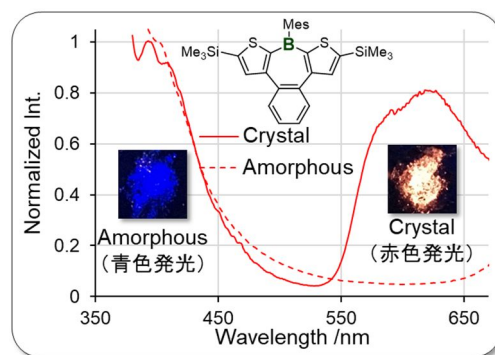


Figure 1. ボレピン誘導体の赤色発光

3. 研究の方法

(1) MFC特性の発現の要因の調査

以前報告したベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピン骨格に対し、ホウ素上の2,4,6-トリメチルフェニル基(Mes基)を別のアリール基に置換することで、ボレピン環の電子状態を大きく変化させることなく結晶のパッキングへ影響を与え、結晶中のスタック構造が固体発光特性へ与える影響を調査した。Mes基を2,4,6-トリイソプロピルフェニル基(Tip基)や2,4,6-トリ(トリフルオロメチル)フェニル基(^FMes基)へと置換した化合物を合成し、発光物性や結晶構造に関する調査を行った。また、ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピン骨格のチオフェン環の位や、ベンゼン環に対してさらに共役系を拡張した化合物を合成することで、共役の拡張がベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンの固体発光特性に与える影響を調査した。

(2) ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピン骨格をベースとした新たなMFC材料の創出

ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンのホウ素上に電子供与性(ドナー性)の共役系置換基を導入することで、ドナー-アクセプター型の分子設計を行い、分子に大きな双極子を持たせることで、MFC特性がより容易に発現することを期待した。

4. 研究成果

(1) MFC特性の発現の要因の調査

期待した通り、ホウ素上にTip基や^FMes基を置換した化合物では、溶液状態では以前合成したMes基を持つ化合物とほとんど類似した物性を示す一方で、固体状態では全く異なる発光特性を示した。例えば^FMes基を導入した化合物では、ピンク色と赤色の発光を示す、結晶多形が存在することが明らかになった。それぞれの結晶に対して単結晶X線構造解析を行ったものの、両方の結晶構造においてはCH-相互作用以外に明確な分子間相互作用は見られず、現在までにMFC特性の発現の要因は特定できてはいない。今後は得られた結晶構造に対して量子化学計算による解析を行うことで、結晶のパッキングがどのように発光特性に影響を与えるかを調査する予定である。

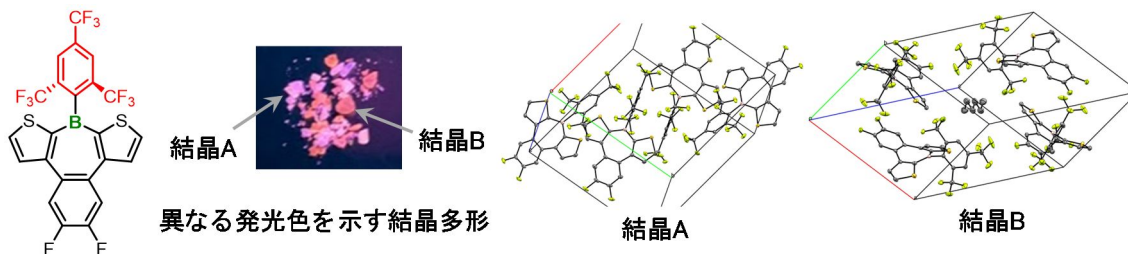


Figure 2. 結晶多形を示すベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ポレピン誘導体とその単結晶 X 線構造

また、ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ポレピン骨格のチオフェンの 位から共役系を拡張したポリマーや、ベンゼン環に対し 2 つのジチエノポレピン骨格を縮合した化合物も合成した。それぞれの化合物ではフッ化物イオンの添加に伴う吸収の長波長化や、低温条件下でのりん光特性など、興味深い光学的特性を示したものの、いずれも固体状態では赤色発光は示さなかった。そのため、共役系の拡張は赤色発光特性を消滅させる傾向にあることが明らかになった。

さらに、ホウ素上にアントリル基を導入した化合物では、光誘起電子移動 (PET) によって発光が消光することが明らかとなった。ホウ素上のアリール基はポレピン環と直交していることから、アリール基がポレピンの発光特性に与える電子的な影響は小さいと思われるが、共役系の大きさによっては発光を消光してしまうことがわかった。一方で、ホウ素へフッ化物イオンが配位すると PET が起こらなくなり、アントリル基からの発光が増強されるため、ターンオン型のフッ化物イオンセンサーとして利用できることを明らかにした。

(2) ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ポレピン骨格をベースとした新たな MFC 材料の創出

ホウ素上にジフェニルアミノ基などの電子ドナー性の置換基を導入した化合物を合成し、その評価を行った。三配位ホウ素を含むユニットは電子アクセプター性の骨格としてはたらくため、アミノ基を導入するとドナー-アクセプター型の電子構造となる。これにより分子の双極子が増大し、摩擦に伴い結晶中での双極子の向きが乱雑化することで、MFC 特性が発現することが期待できる。実際に合成を行ったところ、結晶状態ではオレンジ色の発光を示すが、摩擦すると発光色が緑色に変化した。発光スペクトルからは、100 nm 以上の大きなスペクトルの変化があることが明らかになった。また、この化合物では HOMO と LUMO がそれぞれジフェニルアミンとポレピン上に分離していることから、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 特性を示すこともわかった。得られた化合物は有機 EL の発光材料としても応用できることを明らかにした。

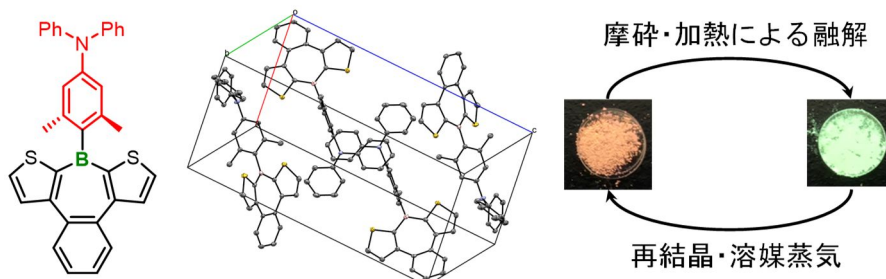


Figure 3. ジフェニルアミノ基を導入したベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ポレピン誘導体とその MFC 特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Adachi Yohei, Arai Fuka, Jaekle Frieder	4. 巻 56
2. 論文標題 Extended conjugated borenium dimers via late stage functionalization of air-stable borepinium ions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5119 ~ 5122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02514C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Adachi Yohei, Arai Fuka, Sakabe Mitsuru, Ohshita Joji	4. 巻 12
2. 論文標題 Effect of the conjugation pathway on the electronic structures of p- * conjugated polymers with fused borepin units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3471 ~ 3477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY00528F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Adachi Yohei, Nomura Takanori, Tazuhara Shion, Naito Hiroyoshi, Ohshita Joji	4. 巻 57
2. 論文標題 Thiophene-based twisted bistricyclic aromatic ene with tricoordinate boron: a new n-type semiconductor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1316 ~ 1319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07952A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Adachi Yohei, Nabeya Taishi, Kawakami Keigo, Yamaji Kosuke, Jaekle Frieder, Ohshita Joji	4. 巻 27
2. 論文標題 Optical Characteristics of Hybrid Macrocycles with Dithienogermole and Tricoordinate Boron Units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3306 ~ 3314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004643	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Adachi Yohei, Kondo Keisuke, Yin Xiaodong, Jaekle Frieder, Ohshita Joji	4. 巻 239
2. 論文標題 m-Phenylene linked macrocycle composed of electron-rich dithienogermole and electron-deficient tricoordinate boron units	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124404 ~ 124404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Adachi Yohei, Arai Fuka, Yamada Kohei, Kurihara Maho, Ohshita Joji	4. 巻 41
2. 論文標題 Optical Properties of Boron-Incorporated Analogues of Tetrathienoanthracene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1225 ~ 1231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.2c00106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Adachi Yohei, Yamada Kohei, Ohshita Joji	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Optical Properties of Anthryl-Substituted Tetracyclic Borepins	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 河上啓吾、大下浄治、安達洋平、鍋谷太志
2. 発表標題 ジチエノゲルモールと三配位ホウ素ユニットから成る環状化合物と その特性評価
3. 学会等名 第39回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安達洋平、Frieder Jaekle、大下浄治
2. 発表標題 安定なカチオン性三配位ホウ素ビルディングユニットの合成と物性
3. 学会等名 第39回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安達洋平、野村隆憲、田津原汐音、内藤裕義、大下浄治
2. 発表標題 チオフェンをベースとする含ホウ素共役系ビルディングユニットの二量体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 含ホウ素芳香族性ビルディングユニットからなる共役系ポリマーの合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂部充、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 チアポリン環を含む新規p-pi共役系ポリマーの合成
3. 学会等名 第40回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yohei Adachi、Joji Ohshita、Hiroyoshi Naito
2. 発表標題 Photophysical properties of twisted bistricyclic aromatic ene with tricoordinate boron
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栗原真歩、安達洋平、中村優志、大下浄治
2. 発表標題 ドナー-アクセプター型ベンゾ[d]ジチエノ[b,f]ボレピンの合成とその多様な発光特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田航平、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 アントリル基を有する含三配位ホウ素芳香族化合物の合成とフッ化物イオンセンサーへの応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://orgmtrls.hiroshima-u.ac.jp/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Rutgers University Newark			