

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19002

研究課題名（和文）孤立LUMOへのアザ置換による狭エネルギーギャップ化の新戦略の確立

研究課題名（英文）New strategy for narrowing energy gaps by aza-substitution to isolated LUMO

研究代表者

田中 一生（TANAKA, Kazuo）

京都大学・地球環境学堂・教授

研究者番号：90435660

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：共役系の炭素を電気陰性度の大きい窒素に置換（アザ置換）すると、最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）が安定化され両方のエネルギー準位が下がる。本研究では、孤立LUMOのアザ置換による選択的引き下げを体系化し、狭エネルギーギャップ化の新戦略として確立する。特に、拡張共役系を持つ分子は、分子間相互作用に起因する濃度消光のため、一般的な有機発光色素と同様に固体発光性が失われ易い。そこで本研究では、小さな近赤外発光色素の開発を目指した。ベンゼン環の二か所をアザ置換し、LUMOを選択的に引き下げ、さらにホウ素錯体化により近赤外発光を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は「孤立LUMO」という我々が初めて見出した概念に立脚し、アザ置換で選択的LUMOの引き下げを達成し、偶然性に頼らない狭ギャップ化の新戦略の確立を目指す点にある。従来の「共役の拡張」における分子の巨大化に伴う問題の解決のみならず、相乗的にさらなる長波長化も期待できる。また、量子化学計算的手法でゼロから設計可能であり、AIを用いた効率的な物質探索手法にも適用可能である。以上、本研究は我々の最近の学術的な発見に基づくため萌芽的段階であるが、達成時には狭ギャップ化の新戦略から機能性近赤外発光材料開発につながり、学術的インパクトと産業的波及効果は大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Substitution of electronegative nitrogen for carbon in the π -conjugated system (aza-substitution) can stabilize the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). In this project, we aim to show the selective lowering of isolated LUMO by aza-substitution for establishing a new strategy for narrowing the energy gap. In particular, molecules having an extended π -conjugated system are likely to lose solid-state luminescence, as is often the case with common organic luminescent dyes, due to concentration quenching caused by intermolecular interactions. In this research, we aimed to develop small near-infrared emitting dyes. By aza-substituting two sites on the benzene ring to selectively lower the LUMO, and by further complexing with boron, we were able to obtain near-infrared luminescence.

研究分野：高分子合成、光化学、元素化学

キーワード：共役系分子 近赤外発光 ホウ素錯体

1. 研究開始当初の背景

近赤外光(波長 700 nm~2 μm)は高い物質透過性から、情報通信や生体イメージングでの応用のみならず、悪天候でも観測可能なカメラ、植物の生育抑制効果から無農薬農法への応用など、多様な応用が志向されている。ここで近赤外発光を得るには狭エネルギーギャップの電子構造が必要であり、一般的にはπ共役系を基盤として電子求引・供与性基導入や重元素錯体化によるりん光導出でなされる。一方、700 nmに発光極大を持たせるには拡張π共役系が必要であり、必然的に分子は大型となる(図1)。したがって凝集し易く加工が難しいことや、特に強い分子間相互作用により濃度消光が引き起こされ、固体では光りにくい。近赤外有機EL用の高分子も必要とされているが、均一なフィルムを得るのは困難な場合が多い。以上、現代産業の様々なニーズに応えるには、拡張π共役系を基盤とした既存の戦略では限界を迎えていた。

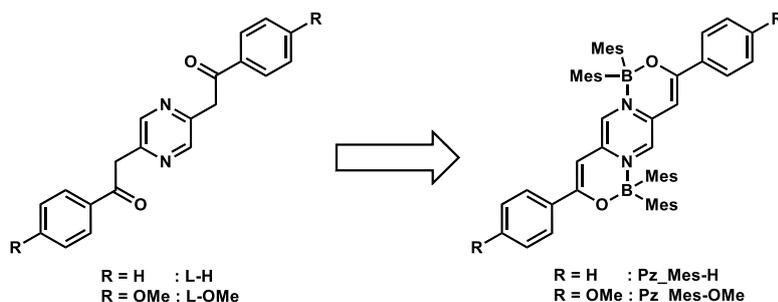
孤立LUMOへアザ置換を施すことで、既存の色素を近赤外発光化し、高分子化と共に優れた物性を得るに至った。例えば、可視光領域に発光を持つBODIPY色素(発光極大:約650 nm)において孤立LUMOを量子化学計算より見出した(図2)。そこにアザ置換を施すと100 nm以上長波長化に成功し、近赤外発光色素となった(Polym. J. 2018, 271)。得られたアザ置換BODIPYは汎用有機溶媒に高い溶解性を示し高分子化も可能であった。そして、塗布型有機EL素子(Macromolecules 2014, 2316)や近赤外発光性液体シンチレーター(Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015, 5331)の開発に至り、これらは既存の無機材料を凌駕する物性を示した。本研究はこれらの結果を学術的に体系化し、汎用的手法として確立を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究では、狭エネルギーギャップ構造を実現するために、従来の基本戦略である「共役系拡張」を用いない新戦略の確立を目的とする。具体的には「孤立LUMO」を有する骨格炭素をアザ置換し、LUMOのエネルギー準位を選択的に引き下げることで狭エネルギーギャップ化する機構の確立を図る。目的の実現のため①固体近赤外発光の実現とメカノクロミズム応用、②意図的な孤立LUMOの創出と共役系基本骨格の近赤外発光化を行う。本研究の達成により、「π共役系拡張」とは独立の電子軌道分布より理論的に狭エネルギーギャップ化する新戦略を提示できる。また、本戦略による長波長シフトが刺激応答性の鋭敏化に有効であることを示し、近赤外光の新しい有用性を提案する。さらに、低分子量近赤外発光色素、近赤外固体発光性色素、近赤外メカノクロミズム発光色素、塗布型有機EL用近赤外発光フィルムという従来のπ共役系拡張では合成が困難な物質の創出も図る。

3. 研究の方法

ホウ素原子は空の2p軌道に由来する電子受容性を有しており、ヘテロ原子と錯形成することでヘテロ原子の電子受容性を大きく高めることが知られている。更に、ホウ素錯体化による縮環構造を基盤として、高効率な発光特性を有する錯体が多数報告されている。以上のことより本研究では、電子受容性のπ共役ユニットであるピラジンを基盤とした配位子を合成し、二核ホウ素錯体化によりピラジンの電子受容性を高めることで近赤外領域での高効率発光特性を有する分子の創出を目指した。



スキーム1 ホウ素錯体の合成

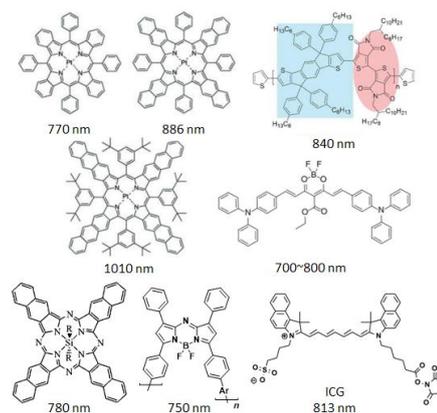


図1 代表的な近赤外発光性有機材料の構造と発光波長の構造と発光波長

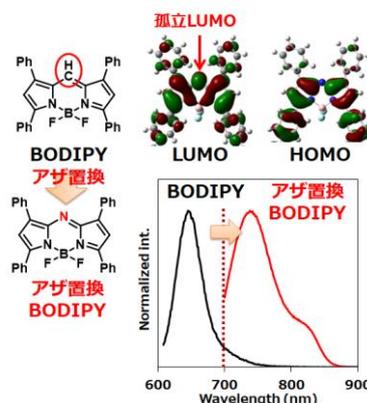


図2 孤立LUMOでのアザ置換による近赤外発光化

スキーム 1 のように配位子のホウ素錯体化を行い、二核ホウ素錯体(**Pz_Mes-H**)を合成した。電子供与性のメトキシ基を導入したホウ素錯体(**Pz_Mes-OMe**)についても同様に合成し、2種類のホウ素錯体についてトルエン溶液中での紫外・可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率の測定を行った。その結果から、導入した置換基が及ぼす効果についても考察した。

4. 研究成果

合成したホウ素錯体 **Pz_Mes-H**、**Pz_Mes-OMe** それぞれについて、 1×10^{-5} M トルエン溶液状態で紫外・可視吸収スペクトル測定、発光スペクトル測定、量子収率測定、発光寿命測定を行なった(表 1、図 3)。**Pz_Mes-H**、**Pz_Mes-OMe** 共に 700 nm 以上の長波長領域での発光が観測されており、近赤外発光特性を持つ分子の合成に成功したと言える。また、**Pz_Mes-H**、**Pz_Mes-OMe** は吸収・発光スペクトルの形が類似していることから同様の機構の吸収・発光が見られていると考えられるが、**Pz_Mes-H** に比べて **Pz_Mes-OMe** では吸収・発光波長が長波長化していることから電子供与性のメトキシ基を導入した効果についても確認された。発光量子収率については、近赤外発光色素の報告で見られる値と遜色ない値となっている。

また、 1×10^{-5} M 2-メチルテトラヒドロフラン溶液状態で、室温での吸収スペクトル測定、室温及び 77 K での発光スペクトル測定、量子収率測定、発光寿命測定を行なった。輻射速度定数 k_r が室温条件と 77 K 条件とで変化が小さいのに対し、無輻射速度定数 k_{nr} は 77 K 条件下で大きく低下している。この結果から、**Pz_Mes-H** と **Pz_Mes-OMe** の励起状態において分子の運動による失活の寄与が大きいと考えられる。

DFT 計算により配位子とそのホウ素錯体の HOMO, LUMO のエネルギー準位をそれぞれ算出したところ、ホウ素錯体化による大きな LUMO 準位の低下、メトキシ基の導入による HOMO 準位の上昇が見られた(図 4)。そのため、**Pz_Mes-H**、**Pz_Mes-OMe** どちらについてもそれぞれの配位子と比較して LUMO 準位が大きく低下しているという結果が得られた。これは、ホウ素錯体化によってピラジンの電子受容性が大きく高められた結果であると考えられる。一方でホウ素錯体化による

HOMO 準位への変化は LUMO 準位へのそれと比べて小さく、ホウ素原子の窒素原子への配位が LUMO 準位を選択的に低下させたことが示唆された。また、サイクリックボルタンメトリー測定の結果と同様に、**Pz_Mes-OMe** は **Pz_Mes-H** よりも HOMO 準位が上昇しているという結果が得られた。更に、測定で得られた吸収波長と計算によって得られた吸収波長とが概ね一致、振動子強度の値も測定で得られた吸収スペクトルの形状を支持出来るものであった。

これらの結果は光学測定の結果を支持するものであると言える。また、近赤外発光性分子を設計する上で、ホウ素錯体化によって電子受容性ユニットの LUMO 準位を大きく低下させるという指針の有用性を示す結果であると言える。

結論としてピラジンを基盤とした二核ホウ素錯体を合成した。合成した2つのホウ素錯体はいずれも近赤外発光特性を示し、その発光量子収率は現在報告されている近赤外発光性分子と遜色ない値だった。更に、**Pz_Mes-H** と比較して **Pz_Mes-OMe** は置換基効果による吸収・発光波長の長波長化が見られた。これらの結果はサイクリックボルタンメトリー測定や DFT 計算から支持された。特に、配位子と比較してホウ素錯体は LUMO 準位が大きく低下していることが DFT 計算から推測され、このように分子軌道に基づいた設計により、電子受容性ユニットに由来したフロンティア軌道の内 LUMO のみをホウ素錯体化によって大きく低下させることは、狭 HOMO-LUMO ギャップ及び近赤外発光性分子を設計する有用な指針となることが考えられる。

表 1 錯体の光学特性

Entry	$\lambda_{\text{abs,max}}$ / nm	λ_{PL} / nm	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / 10^7 s^{-1}	k_{nr} / 10^7 s^{-1}
Pz_Mes-H	621	718	0.05	1.2	4.2	79
Pz_Mes-OMe	641	739	0.04	0.8	5.0	120

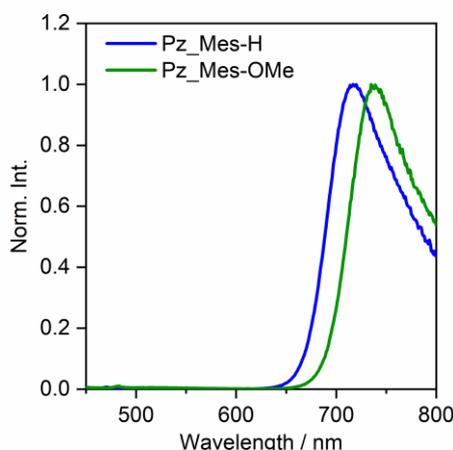


図 3 化合物の発光スペクトル

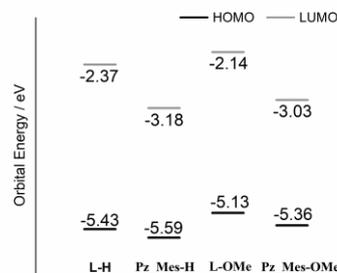


図 4 DFT 計算による軌道のエネルギー準位図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Watanabe Hiroyuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 13
2. 論文標題 Development of Long Wavelength Light-Absorptive Homopolymers Based on Pentaazaphenylene by Regioselective Oxidative Polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 4021 ~ 4021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13224021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Himeno Ryoji, Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure, solid-state optical property and C-H activation of sp ³ carbon of highly-stable 1-(2,6-dimesitylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborole	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 22569 ~ 22573
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NJ04666G	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 Wada Keisuke, Hashimoto Kazushi, Ochi Junki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2
2. 論文標題 Rational design for thermochromic luminescence in amorphous polystyrene films with bis o-carborane substituted enhanced conjugated molecule having aggregation induced luminochromism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 e93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agt2.93	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ochi Junki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 60
2. 論文標題 Dimerization-Induced Solid-State Excimer Emission Showing Consecutive Thermochromic Luminescence Based on Acridine-Modified o-Carboranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8990 ~ 8997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00901	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 Watanabe Hiroyuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 94
2. 論文標題 The Effect of the Substituent Positions on Self-Assembly Behaviors of Liquid-Crystalline 1,3,4,6,9b-Pentaazaphenylene Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1854 ~ 1858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210150	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 Nakamura Masashi, Gon Masayuki, Natsuda Shin-ichiro, Tamai Yasunari, Ohkita Hideo, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 51
2. 論文標題 Development of NIR emissive fully-fused bisboron complexes with -conjugated systems including multiple azo groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 74 ~ 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03652A	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 Ito Shunichiro, Ito Yoshinori, Kazuo Tanaka, Chujo Yoshiki	4. 巻 239
2. 論文標題 Near-infrared-emissive -conjugated polymers based on five-coordinated silicon formazanate complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124463 ~ 124463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124463	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 Yamamoto Hideki, Ochi Junki, Yuhara Kazuhiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 3
2. 論文標題 Switching between intramolecular charge transfer and excimer emissions in solids based on aryl-modified ethynyl-o-carboranes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cell Reports Physical Science	6. 最初と最後の頁 100758 ~ 100758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.xcrp.2022.100758	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ito Shunichiro, Fukuyama Misuzu, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of Regioregularity of Conjugated Polymers Composed of Boron Diketimate on Their Stimuli Responsive Luminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100504 ~ 2100504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100504	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 Ochi Junki, Yuhara Kazuhiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Controlling the Dual Emission Character of Aryl Modified o Carboranes by Intramolecular CH-O Interaction Sites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	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) 10.1002/chem.202200155	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4件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Design of Stimuli-Responsive Luminescent Materials Containing Flexible Boron "Element-Blocks"
3. 学会等名 PACIFICHEM2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Development of film-type sensors based on stimuli-responsive conjugated polymers containing element-blocks
3. 学会等名 PACIFICHEM2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Design for solid-state NIR-emissive materials based on aza-substituted AIEgens
3. 学会等名 International Conference on Aggregate Science 20th Anniversary of AIE Research (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka
2. 発表標題 Development of stimuli-responsive luminescent polymers based on a flexible "element-block"
3. 学会等名 ACS spring meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 化合物	発明者 田中一生；中條善樹；權正行；秋山誠治、他3名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-030493	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

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
---------	---------