

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23750141

研究課題名(和文)平面型新規アリールホウ素化合物の構造と光化学特性に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis and Photophysical properties of the novel planar arylborane compounds

研究代表者

作田 絵里 (SAKUDA, Eri)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80554378

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアリールホウ素化合物の光化学特性をアリール基の種類や立体障害の大きさで制御することにより、励起状態の特性を理解することを目的とし、研究を行ってきた。その結果、アリールホウ素化合物のアリール基および周囲の電子供与基の組み合わせを変化させることにより、紫外～青から橙色の広い波長範囲における蛍光色の制御を達成した。また、アゾベンゼンにホウ素置換基とアミノ基を導入し、B-N配位結合させE-Z光異性化の機能と蛍光性を合わせもつ分子を合成できるのではないかと考え新規アゾベンゼン誘導体を設計した。この結果、新たな光機能性と蛍光性を合わせ持つ化合物の合成および光物性の評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized and measured the photophysical properties of triarylborane compounds by controlling the substituent and size of the steric hindrance of the aryl group. As a result, by changing the combination of cored aryl moieties and the electron-donating groups as substituent of the aryl boron compounds, to achieve a control of the emission colors in a wide wavelength. Furthermore, by introducing a arylborane group and an amino group to azobenzene. As a result, we were synthesized and evaluated the photophysical and photofunctional properties of the novel azobenzene compounds having both amino and arylborane group.

研究分野：光化学

キーワード：光化学 典型元素

1. 研究開始当初の背景

芳香族クロモフォアを典型元素 (N, Si, P) により架橋した π 電子系化合物は、典型元素の特色を生かした電子状態を示すことから光化学的に興味深い化合物群の一つである。特にホウ素原子は空の p 軌道を有することから、有機ホウ素化合物は極めて特異な電子状態をとることが古くから知られている。近年、この有機ホウ素化合物の π 共役系の拡張に基づいた有機 EL 素子の開発に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、ホウ素化合物はその特異な空軌道のために sp^2 状態では空気中で極めて不安定であり、その利用には巧みな分子設計を行わなければならない。

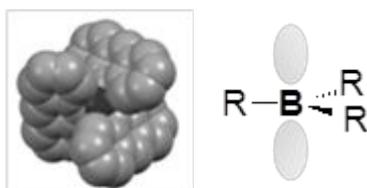


Fig. 1 : アリールホウ素の例
R: Anthracene

これまでの研究結果から、アリールホウ素化合物の励起状態は、周辺の π 軌道からホウ素上の空の p 軌道への分子内電荷移動によるものであることを明らかにしてきた。この電荷移動に伴い、アリールホウ素化合物は励起状態においてホウ素原子上に電荷が偏るため、ホウ素-炭素で構成される面が sp^2 平面ではなく、ホウ素を頂点とした sp^3 -like な構造をとるものと予想されてきた。そのため、励起状態では、この構造変化に伴い無輻射失活が促進され発光が弱くなると考えられる。これは、過去の理論的研究からも予測されている。一方、近年、アリールホウ素化合物のアリール基の末端に電子供与性の置換基を導入することで一般的な電荷移動型化合物の励起状態とは異なる挙動を示すことが明らかとなってきた。一般的な電荷移動型(CT性)化合物の励起状態では電荷の偏りに伴い、溶媒極性の増大とともに発光量子収率の低下と発光寿命の短寿命化が起こる。しかしながら、電子供与性の置換基を有するトリアリールホウ素化合物は溶媒極性の増加に伴い、発光寿命は長寿命化する。これらの発光特性の変化は電子供与基の導入によるものであるのか、またはアリールホウ素化合物のホウ素-炭素平面に対するアリール基の角度や対称性の変化が大きく関与しているのではないかと考えられる。

2. 研究の目的

本研究ではアリールホウ素化合物の光化学特性をアリール基の立体障害の大きさで制御することにより、励起状態の特性を理解することを目的とする。

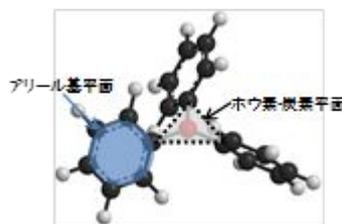


Fig. 2 : アリール基とホウ素 - 炭素平面

具体的には

- (1) : 新規電子供与性置換基を有するトリアリールホウ素化合物
 - (2) : アリール基を連結した新規トリアリールホウ素化合物
 - (3) : 剛直な平面系に固定したアリールホウ素を有する新規化合物
- を合成し、それらの光化学特性に関する詳細な検討を行う。

3. 研究の方法

アリールホウ素化合物の特徴的な光化学特性に関する検討を行うため、下に示す3項目に関して段階的に検討を行う。

- (1) : 新規電子供与性置換基を有するトリアリールホウ素化合物

電子供与基を持ち、中心骨格がアントラセンもしくはメシチレンで構成される新規アリールホウ素化合物の合成・光化学物性の検討を行う。電子供与基としては強い効果が期待されるジメチルアニリンもしくはジフェニルアニリンおよびカルバゾール誘導体を検討する。現段階では、異常な溶媒効果を示す化合物群は、トリアリールホウ素化合物のアリール基部位が電子供与性の高い置換基が導入されているか、メシチル基の影響が強い化合物である。そこで、どちらの影響がより強いのかを検討するため、中心芳香環および周辺の電子供与基を変化させた際の発光特性の検討を中心に行う。

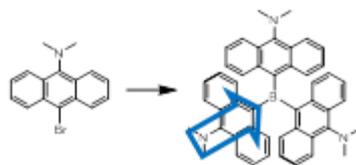


Fig. 3 : 新規アリールホウ素化合物の合成例

- (2) : アリール基を連結した新規トリアリールホウ素化合物

前述の結果を基に、新たな構造を有する新規アリールホウ素化合物の検討に取り組む。アリール基をアルキル鎖で連結することによって、立体的な柔軟性を保持しつつ、平面化へ向けてどの程度の自由度が必要であるかの検討を行う。

- (3) : 剛直な平面系に固定したアリールホウ素を有する新規化合物

平面系にホウ素原子を固定することが出

来れば、ホウ素上の空の p 軌道と π 電子系の軌道相互作用を有効に活用でき、高い置換基を持つトリアリールホウ素化合物とは異なる安定性を持つと期待される。また、光化学物性においては、励起状態での構造変化を強固な平面構造によって抑制することで無輻射失活を抑制できる。そこで、2 までの結果を元に、新たな平面型アリールホウ素化合物の新たな知見を得る。

4. 研究成果

本研究では新たなアリールホウ素化合物を合成し、それらの光化学物性に関する知見を得ることを目標に検討を行ってきた。(1) に関しては目標どおりの成果を得ることが出来たが、(2)、(3)に関しては他の研究グループが同様の研究を行っていたため、新たな分子設計をもとに、新規化合物の創出を試みた。

(1)：新規電子供与性置換基を有するトリアリールホウ素化合物

下記に示す化合物および新規化合物の合成および光化学物性の検討を行った。具体的にはホウ素原子を囲む中心骨格としてはメシチル基若しくはアンズリル基を、周辺の電子供与体としてはジフェニルアミノ基若しくはカルバゾリル基を有する化合物群である。

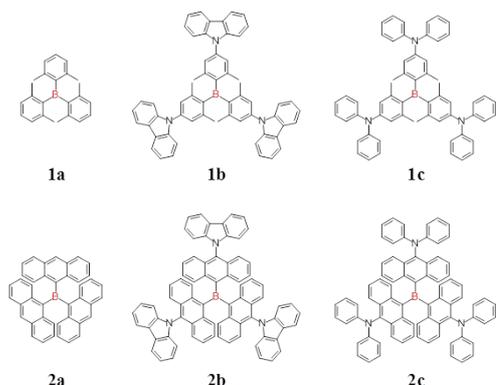


Fig. 4：新規アリールホウ素化合物群

合成の後、それらの系統的な光化学特性の知見を得た。各化合物の基礎的なスペクトル特性および光化学物性を比較・検討し、それらに対するアリール基および電子供与基の効果について考察した結果、いずれの化合物も $\pi(\text{aryl})\text{-p}(\text{B})$ CT に帰属される励起状態をとることがわかった。また、アリール基および電子供与基の組み合わせを変化させることにより、紫外(青)から橙色の広い波長範囲における蛍光色の制御を達成した。

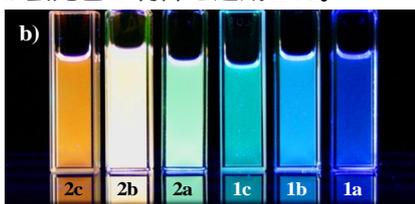


Fig. 5：新規化合物の蛍光

今後、望みの蛍光色を得るための分子設計を積極的に行うことも可能となる。

さらに、一連のトリアリールホウ素化合物に対して溶媒効果の検討を行った結果、これまでに見出した異常な光化学特性は電子供与基の種類でなく、アリールホウ素化合物の中心骨格を形成する芳香族化合物(今回はアンズリル基かメシチル基)によって、決まることが分かった。すなわち、トリ(2-*m*-キシリル)ボランを中心骨格とする化合物群では蛍光量子収率および蛍光寿命の値が溶媒極性増大に伴って増大するのに対し、トリ(9-アンズリル)ボランを中心骨格とする化合物群においては、いずれも減少した。輻射速度定数の溶媒依存性は古典電子移動理論に基づいて説明可能であった。

一方、無輻射失活速度定数は中心骨格の違いにより異なる溶媒応答を示した。これは両化合物群の励起状態に対する溶媒和挙動の違いを反映して得られたと考えられる。蛍光量子収率および蛍光寿命に対する溶媒応答の違いは、このような無輻射失活速度定数における溶媒依存性の違いにより発現したものと考えられる。

(2)：アリール基を連結した新規トリアリールホウ素化合物

(3)：剛直な平面系に固定したアリールホウ素を有する新規化合物

以上の結果を元に、連結したアリール基を有する新規アリールホウ素化合物および平面型アリールホウ素化合物の合成に着手していたが、合成に関して収率が悪く、目的のアリール基の合成に時間を要した。その間に、他の研究グループにより、最終目的の化合物が合成された。そこで、それらの光物性の検討をサポートした。

また、平面型アリールホウ素化合物に機能性を持たせるため、以下のような化合物の分子設計を行い、合成を行うこととした。

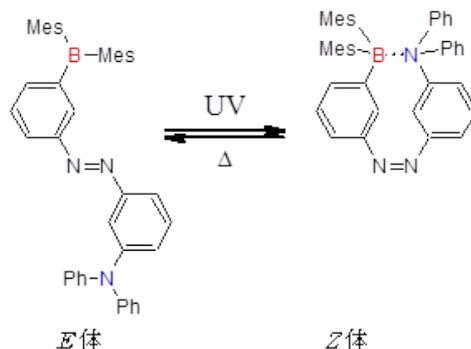


Fig. 6：新規アゾベンゼン誘導体

アゾ化合物の中でも二つのベンゼン環を有するアゾベンゼンは、光異性化示化合物として、古くから研究されてきた。アゾベンゼンは紫外領域の光照射で *trans* : E 体から *cis* : Z 体へ異性化し、可視光照射や熱で *cis* : Z 体から *trans* : E 体へと異性化する。310 nm 付近の吸収極大は $\pi\pi^*$ 吸収帯(S₀→S₂)であり、

440 nm 付近の吸収極大は $n\pi^*$ 吸収帯(S0→S1) と帰属されており、 $n\pi^*$ 吸収は禁制遷移のためモル吸光係数が小さい。アゾベンゼンの光機能性は光化学だけではなく、高度な工業的技術からも期待がよせられており、誘導体は液晶や光駆動スイッチ、フォトクロミックや記憶媒体等の材料としても有用であり、様々な研究がなされている。アゾベンゼンのアゾ基以外の孤立電子対とホウ素置換基を B-N 配位結合させ、*E-Z* 光異性化の機能と蛍光性を合わせもつ分子を合成できるのではないかと考え、アゾベンゼンの *m* 位に電子供与基としてジフェニルアミノ基、ホウ素置換基としてジメチルボリル基を導入した新規アゾベンゼン誘導体を設計した。

新規アゾベンゼン誘導体が *Z* 体構造をとる際には、ジフェニルアミノ基とジメチルボリル基が近接し、分子内で B-N 結合が形成され、平面型となり蛍光を示すと期待できる。一方、*E* 体構造をとる際には、分子内でこれらが離れた位置にあり、B-N 結合は形成されない。この結果、ジメチルボリル基部位は三置換体平面構造をとることにより、トリアリールホウ素化合物に類似した光化学物性を示すと考えられる。この二つの性質を熱と光照射によるアゾベンゼン骨格の異性化で制御することが可能となれば、光機能性と蛍光性を合わせ持つ新規化合物が構築できると考えられる。

実際、*E* 体の化合物の合成に成功し、その光機能性に関する評価を行った。その結果、*E* 体から *Z* 体への光異性化反応は進行し、その吸収・蛍光スペクトルも大きく変化することが明らかとなった。また、特に *Z* 体の化合物は溶媒極性によって蛍光極大波長が 100 nm ほど変化することが明らかとなった。残念ながら、*Z* 体から *E* 体への可逆性は確認できなかった。また、この *Z* 体はホウ素-窒素結合だけでなく、最も近寄るベンゼン間のプロトンが抜け炭素間が結合を形成し、強固な化合物を構築することがわかりつつあるが、その詳細は現在検討していることである。

以上のように当初の予定から変更箇所はあるものの、アリールホウ素化合物の光化学特性をアリール基の立体障害の大きさや電子供与基である、アミノ基を利用することで制御することにより、励起状態の特性を理解することが出来た。

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 4 件)

1) A. Ito, K. Kawanishi, E. Sakuda and N. Kitamura
Synthetic Control of Spectroscopic and Photophysical Properties of Triarylborane

Derivatives Having Peripheral Electron-Donating Groups

Chem.-Eur. J., 20(14), 3940–3953. (2014)

査読あり

10.1002/chem.201304207

2) T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irlle, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya and S. Yamaguchi

Constraint-Induced Structural Deformation of Planarized Triphenylboranes in the Excited State
Chem. Sci., 5(4), 1296–1304. (2014)

査読あり

10.1039/C3SC52751D

3) A. Ito, Y. Kang, S. Saito, E. Sakuda and N. Kitamura

Photophysical and Photoredox Characteristics of a Novel Tricarbonyl Rhenium(I)

Complex Having an Arylborane-appended Aromatic Diimine Ligand

Inorg. Chem., 51 (14), 7722–7732. (2012)

査読あり

10.1021/ic3007469

4) E. Sakuda, M. Tanaka, A. Ito and N. Kitamura
Dynamic Emission Quenching of a Novel Ruthenium(II) Complex by Carbon Dioxide in Solution

RSC Advances, 2 (4), 1296–1298. (2012)

査読あり

10.1039/C2RA00268J

[学会発表](計 10 件)

1) 作田 絵里

「アリールホウ素化合物の光物性と光反応」
九州錯体化学懇談会第 247 回例会
(2015/2/28) 熊本大学 黒髪キャンパス (熊本県・熊本市)

2) 菅野 瑛一, 作田 絵里, 喜多村 昇

「新規ジピロメテン系配位子を有するルテニウム(II)錯体の合成と光化学物性」
化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会 P40 (2015/1/27-28) 北海道大学 FCC 研究棟 (北海道・札幌市)

3) 作田 絵里

「アリールホウ素を置換基として有する遷移金属錯体の光化学物性とその利用」
錯体化学会第 63 回討論会 シンポジウム招待講演 6S-02 (2013/11/02-04) 琉球大学千原キャンパス (沖縄県・中頭郡西原町)

4) 作田 絵里

「アリールホウ素化合物を利用した新規二酸化炭素光還元反応の構築に向けて」
2013 年光化学討論会 シンポジウム招待講演

S4-03 (2013/09/11-13) 愛媛大学城北地区 (愛媛県・松山市)

5) 高橋 弘人, 作田 絵里, 伊藤 亮孝, 喜多村 昇

「ヘテロ原子置換基を有する新規アゾベンゼン誘導体の合成、光化学物性および光機能性」

日本化学会第 93 春季年会 4A5-18 (2013/03/22-25) 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (BKC) (滋賀県・草津市)

6) Hiroto Takahashi, Eri Sakuda, Akitaka Ito and Noboru Kitamura,

"Synthesis, Photophysical, and Photofunctional Properties of Novel Azobenzene Derivatives Having Hetero-atom Substituents",

7th Asian Photochemistry Conference 2012, PI-13 (2012/11/12-15) 銀杏会館 (大阪府・吹田市)

7) 櫛田 知克, 周 治国, 片山 哲郎, 伊都 将司, 宮坂 博, 作田 絵里, 喜多村 昇, Stephan Irle, 若宮 淳志, 山口 茂弘

「平面固定トリフェニルボランの光物性」

日本化学会第 92 春季年会 4M4-44 (2012/03/25-28) 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス(神奈川県・横浜市)

8) 作田 絵里

「アリールホウ素化合物およびそれらを置換基として有する遷移金属錯体の光物性と光機能性」

平成 23 年度第 1 回材料フォーラム「光分子工学」(2011/11/1) 産業技術総合研究所 (茨城県・筑波市)

9) 川西 一嘉, 伊藤 亮孝, 作田 絵里, 喜多村 昇

「電子供与基を有するトリアリールホウ素化合物の発光特性制御」

第 22 回基礎有機化学討論会、1P171 (2011/9/21-23) つくば国際会議場 (茨城県・筑波市)

10) 川西 一嘉, 伊藤 亮孝, 作田 絵里, 喜多村 昇

「電子供与基を有する新規トリアリールホウ素化合物の光化学物性」

2011 年光化学討論会、2P023 (2011/9/6-8) 宮崎市河畔コンベンションエリア (宮城県・宮崎市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

1) 名称 : 「ボラン化合物と共役高分子化合物

とを含む組成物及び素子」

発明者 : 喜多村 昇, 作田 絵里, 伊藤 亮孝, 川西 一嘉, 石井 佑典

権利者 : 同上

種類 : 特許

番号 : 特開 2013-049806

出願年月日 : 2013/03/14

国内外の別 : 国内

2) 名称 : "Composition Containing Borane Compound and Conjugated Polymer Compound, and Element"

発明者 : Yusuke Ishii, Noboru Kitamura, Eri Sakuda, Akitaka Ito and Kazuyoshi Kawanishi,

権利者 : 同上

種類 : PCT Int. Appl.

番号 : WO 2013031638 A1

出願年月日 : 2013/03/07

国内外の別 : 国外

取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

作田 絵里 (SAKUDA, Eri)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号 : 80554378

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号 :