

カルボランのホウ素豊富な環境に基づく発光特性

高分子化学専攻 重合化学分野

博士後期課程 3 年 越智純毅

1) 研究背景・目的

受け取ったエネルギーを光として放出する発光性分子は、有機 EL や化学センサーの検出器として幅広く応用され、私達の生活に欠かせないものとなっている。特に有機化学の手法を用いると、標的となる分子構造をあらかじめ設計し、その通りに合成することができます。すなわち、分子が発光するメカニズムを明らかにできれば、分子設計の指針が得られ、より高機能な発光材料を創り出せる。

近年、「*o*-カルボラン」と呼ばれるホウ素化合物を土台とした分子が、デバイス応用にあたり重要となる固体状態での高効率発光や、外部温度に応答して発光色が変化するセンシング特性を示すことが見出されている（図 1）。しかし詳細な発光メカニズムは明らかになっておらず、「どのような分子を作れば高機能な発光分子が得られるのか」という明確な指針は得られていなかった。こうした背景のもと、本研究では発光機構を実験的に解明し、より高機能な発光材料の開発につなげることを目指した。その結果、他の分子では見られない *o*-カルボランの特徴として「分子内での電荷の偏り」「炭素一炭素結合の特異的伸長」という 2 点を見出し、これらに立脚することで発光性分子を戦略的に設計できることを明らかにした（図 2）。以下、これらの知見に基づき開発した新奇発光性分子について概説する。

2) 分子内の電荷の偏りに注目した固体発光性分子^[1-3]

o-カルボランの炭素上は電子不足性を帯びており、窒素・酸素など電子豊富な原子と水素結合を形成できることが知られる。この知見を発光性分子の開発へ初めて導入することで、以下に示すような機能性発光材料を得た。

■ 分子間水素結合を利用した結晶構造制御と温度センシング^[1-2]

水素結合を活用して結晶構造を制御し、エキシマー発光と呼ばれる発光を結晶状態で得ることに成功した（図 3）^[1]。エキシマーフラッシュを得るためにには結晶中で 2 枚の π 平面（図 3・青色の楕円）

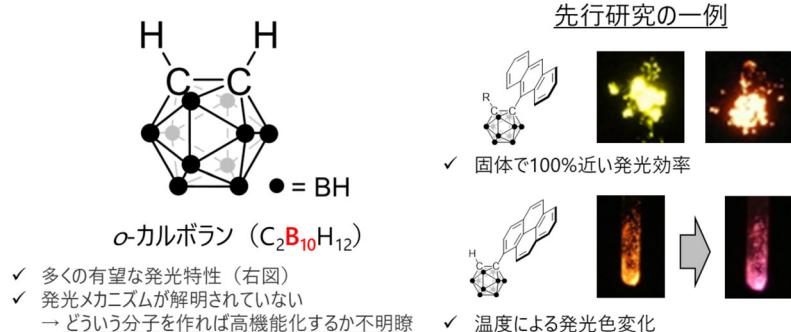


図 1. *o*-カルボランの分子構造と、先行研究で得られた発光特性

本研究で明らかにした特性

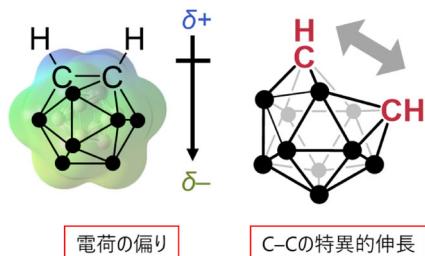


図 2. 本研究で見出した *o*-カルボランの特徴

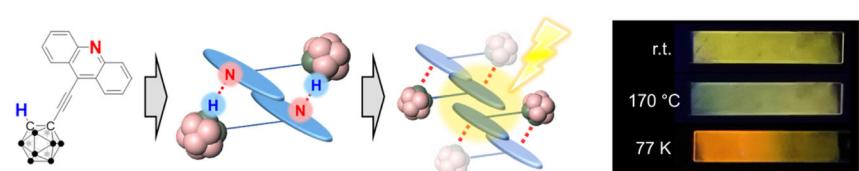


図 3. 固体エキシマー発光発現の模式図と、温度により発光色が変化する様子

を重ねる必要があるが、結晶構造を事前に予測することは極めて難しく、エキシマー発光を狙って発現させることはこれまで困難であった。本研究においては、*o*-カルボランの水素結合を活用することで二分子が向かい合った「ダイマー構造」を基本単位として結晶構造を制御できることを突き止め、固体エキシマー発光分子の戦略的な設計を初めて達成した。さらに、**得た分子は外部温度によって発光色を変化させる珍しい特性を有しており、分子温度計としての応用が可能であると示された^[2]**。

■ 分子内水素結合を利用した二色発光性の制御^[3]

先行研究から、*o*-カルボランのC–C結合と置換基がなす角度は発光色と関連があり、平面の場合と垂直の場合で発光色が異なることが知られている（図4）。すなわち、外部環境に応答して角度が変化する仕組みを作れば、発光に環境応答性を付与できると考えられる。そこで分子内に水素結合を導入し、水素結合がONのときには平面、OFFのときには垂直な位置関係となる分子を新たに設計した。これにより二種類の発光を制御することに成功したほか、周辺温度を上げると水素結合が外れやすくなり、黄色発光の比率が徐々に上昇することも見出した。以上のように、***o*-カルボランを基盤とした発光分子の統一的な設計指針を提案した。**

二色発光性の制御

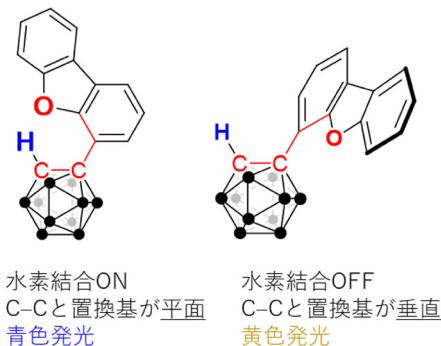


図4. 分子内水素結合による発光制御

3) 炭素–炭素結合伸長に注目した発光挙動の解明^[4]

o-カルボランを基盤とした発光性分子は、発光する過程でC–C結合が特異的に伸長することが知られる。このユニークな分子運動については過去にも指摘されていたものの、置換基の分子内回転など他の分子運動との切り分けが困難であり、伸長挙動が発光に与える影響は明らかでなかった。そこで、環構造によりC–C伸長以外の大きな分子運動をすべて抑制した分子を新たに合成し、詳細

な検討を行った。合成した分子は、溶液状態よりも固体状態でよく光るという、*o*-カルボラン誘導体に特徴的な挙動を示した。その理由として、溶液状態ではC–C結合が大きく伸長した構造から発光のためのエネルギーが失われるのに対し、**固体状態ではC–C結合の伸び具合がある程度抑えられ、多くのエネルギーが発光として取り出せる**というメカニズムを、世界で初めて実験的に明らかにした（図5）。これらの結果は、*o*-カルボランを用いた発光分子の高機能化にあたり非常に重要な知見である。

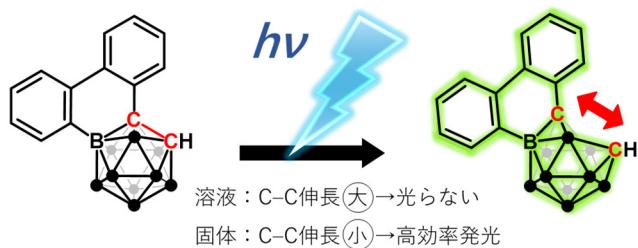


図5. *o*-カルボランの特異的なC–C伸長挙動

4) 参考文献

- [1] Ochi, J.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 2984-2988.
- [2] Ochi, J.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 8990–8997.
- [3] Ochi, J.; Yuhara, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200155.
- [4] Ochi, J.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Dalton. Trans.* **2021**, 50, 1025-1033.