

## 研究成果概要（概要）

## 1. 研究課題

和文
オルトカルボランを基盤とした刺激応答性発光クロミズム高分子フィルムの新規創出
英文
Development of Stimuli-Responsive Luminochromic Polymers Based on $\sigma$ -Carborane

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名	ローマ字表記
田中 一生	Kazuo Tanaka
所属大学・機関名	英訳表記
京都大学	Kyoto University
研究科専攻名・部課名等	英訳表記
大学院工学研究科高分子化学専攻	Graduate School of Engineering, Department of Polymer Chemistry
役職名	英訳表記
教授	Professor

### 3.研究について

#### 研究目的

一般的な有機発光色素は希薄溶液でのみ強い発光が見られるが、固体では濃度消光により発光が失われる。ここで、この挙動とは逆に、固体でのみ発光（凝集誘起型発光、AIE）する分子が最近報告され、固体発光性を利用した高効率 EL 素子への利用のみならず、凝集形成による強度増強を利用した環境センサー等、様々な分野への応用が図られている。そこで本研究の目標は、外部刺激により発光色変化を示す固体発光性材料を開発することである。既存の有機発光色素は濃度消光により固体ではほとんど発光しない(図 1)。一方、我々は近年、有機ホウ素クラスター分子が固体発光性を示すことと、固体や結晶中でも光励起により回転することを見出し、この運動を制御することで発光特性が変化することを示した。そこでクラスター分子を基盤として分子設計を行った。芳香族修飾カルボラン類において、その回転の度合いを周囲の置換基により制御することで発光クロミズムを実現し、それらを用いて目的のフィルム材料を得ることを目指した。

#### 研究成果

合成は、*o*-カルボランを出発物質として  $n\text{BuLi}$  で *o*-カルボランの炭素上の水素をリチオ化した後、銅を用いたカップリング反応により TMS 修飾エチニルカルボランを合成した。フッ化物イオンによるシリル基の脱保護を行い、アセチル基修飾カルボランを合成した。また 1-ブロモピレンから反応性の高い 1-ヨードピレンへとハロゲンを置換した。最後に菌頭・萩原カップリングを行うことで目的物 **CBEP** (図 2)を合成した。**CBEP** はシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーを行った後、再結晶により精製した。得られた **CBEP** は各種 NMR、質量分析及び元素分析によって同定した。 $\delta$  8.31–8.03 ppm にピレン由来のピーク、 $\delta$  4.12 ppm に *o*-カルボランの C-H に由来するピーク、 $\delta$  3.08–1.55 ppm に *o*-カルボランの B-H に由来する幅広いピークが観測された。 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルより、 $\delta$  133.1–124.0 ppm にピレンに由来するピーク、 $\delta$  113.7 ppm にエチニル基に由来するピーク、 $\delta$  88.4 ppm にエチニル基に由来するピーク、 $\delta$  78.6 ppm に *o*-カルボランに由来するピーク、 $\delta$  63.3 ppm に *o*-カルボランに由来するピークが観測された。 $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルからも *o*-カルボラン由来の二つのピークが観測された。また、エチニル基を持たない **CBP** も合成し、その効果を調べた。

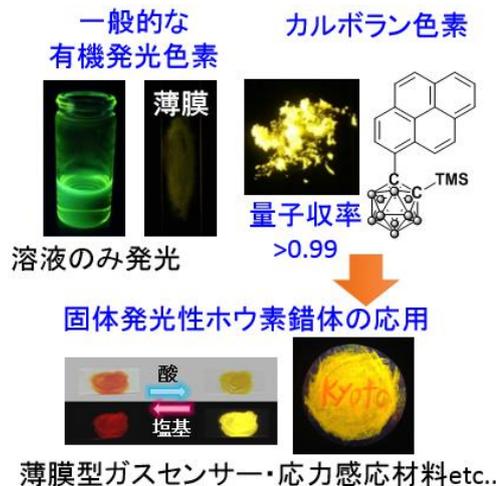


図 1 一般的な有機発光色素の濃度消光とカルボランによる固体発光。

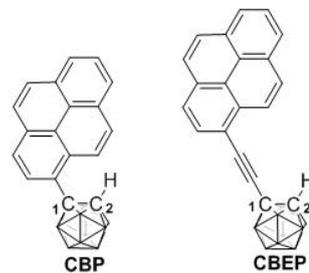


図 2 本研究で合成した分子。

**CBEP** は溶液状態で時間経過により 450 nm 付近のエキシマーの発光強度が上昇するという特異的な挙動を示した (図 3)。溶液を室温で放置すると、発光強度が 96 時間後に約 40 倍増加した。**CBEP** が分解していないかを調べるために紫外・可視吸光スペクトル並びに  $^1\text{H}$  NMR,  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルの経時変化を測定した。吸光スペクトル、NMR スペクトルとも変化がなかったことから **CBEP** が分解したために発光が変化したのではないことが示唆される。これらの結果からこの 450 nm 付近の発光はエキシマー発光だと推測できる。しかしピレン分子間でエキシマーを形成するには一般的に 10 mM 以上の濃度が必要であるのに対し、今回 **CBEP** は 10  $\mu\text{M}$  の低濃度かつ時間経過で徐々に形成した。このメカニズムを解明するためにまず 1-ethynylpyrene と **CBP** の時間変化を調べた。その結果、1-ethynylpyrene と **CBP** は経時による発光スペクトルの変化がなかった。このことから掲示によるエキシマー形成は **CBEP** 特有の性質だと考えられる。つまりエチニル基と *o*-カルボランが両方存在しないと時間経過のエキシマーは形成しないと推測できる。

次にベンゼン、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、アセトン、水中での **CBEP** の発光スペクトルの時間変化を調べた。その結果、ベンゼンや  $\text{CHCl}_3$  の低極性溶媒では時間変化せず、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、アセトンの極性溶媒では時間変化が生じた。また水の凝集状態でも変化が生じた。これらの結果からカルボランの疎水性に起因した分子間相互作用及び、エチニル基をスペーサーとして導入したことにより分子間の立体障害が減少したために凝集しやすくなりエキシマー発光が生じたと推測される。

### 今後の見通し

本研究においてまず *o*-カルボランに新たな  $\pi$  共役系ユニットとしてピレンを結合させた **CBP** を合成した。**CBP** は LE 発光と TICT 発光の二色発光 (dual emission) の性質を持つことが明らかになった。さらに凝集状態で AIE 特性をもつことが分かり、特に固体状態で約 80% という高い値を示し、**CBP** は高効率 AIE 分子であることが示唆された。**CBP** を用いて有機固体発光材料としての応用が期待される。また *o*-カルボランとピレンの間にエチニル基をスペーサーとして導入した **CBEP** を合成した。光学測定から **CBP** とは発光メカニズムが大きく異なる結果となった。凍結状態において **CBEP** は興味深い結果を示した。まず溶液で運動性が極めて低い状態での LE から CT への発光メカニズムの変化を起こした。また固体状態で CT 発光から強いエキシマー発光への発光メカニズムの変化も珍しいと思われる。さらに  $10^{-5}$  M の希薄溶液中において時間経過で凝集し、発光強度が増大する現象は極めて珍しいと思われる。**CBEP** を用いて **CBP** とは異なる特性を持った発光材料、時間変化による蛍光プローブへの応用が期待される。これらの他にも、様々な刺激応答性発光色変化を示す材料が本研究で見出された。以上、当初の目標のみならず、さらに予想を超えた現象の発見に至ったことから、本研究目標を十二分に達成したと言える。

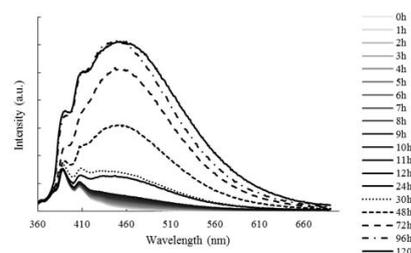


図 3 **CBEP** の THF 溶液における発光スペクトルの時間変化。