

整理番号	H29-J-045	報告者氏名	権 正行
------	-----------	-------	------

研究課題名

縮環型アゾメチンホウ素錯体を利用した発光色の異なる結晶多形の創成と相転移挙動

<代表研究者> 機関名：京都大学大学院工学研究科 職名：助教 氏名：権 正行

<研究内容・成果等の要約>

当研究室ではこれまでにアゾメチン構造をホウ素によって縮環した構造を持つ縮環型アゾメチンホウ素錯体 **BAm** を合成し、この化合物が溶液状態では消光する一方で、結晶状態では発光強度が増大する結晶誘起型発光 (CIE) 特性を示すことを報告してきた。**BAm** はホウ素を中心とするキラリティーを有し、結晶状態ではエナンチオマー同士が向かい合うようにパッキングした二量体構造をとることが明らかとなっている。本研究では、新たにキラリティーに着目し、エナンチオマーを分離し、単一エナンチオマーのみで結晶を作製することで、ラセミ結晶とキラル結晶といった異なる結晶状態、すなわち、異なる集合状態を形成することに起因した発光特性の改質を目的とした。

BAm についてエナンチオマーの分離を行ったが、分離後の化合物は液体として得られ、結晶が作製できなかった。そのため、クロロ化することにより結晶性を向上させることで、単一エナンチオマーの結晶を得ることに成功した。ラセミ結晶とキラル結晶の結晶構造を調査するため単結晶 X 線構造解析を実施した。解析結果から、ラセミ結晶では **BAm** と同じくエナンチオマー同士が向かい合うようにパッキングした構造を持つ一方で、キラル結晶ではらせん状の構造をとり、キラルな空間を有する結晶であることが分かった。また、ラセミ結晶の方が高密度であることも明らかとなり、ラセミ結晶はキラル結晶よりも密なパッキング構造を有することが示唆された。

次に光学測定を実施したところ、ラセミ結晶とキラル結晶の両方で CIE 特性を示すことが分かった。またラセミ結晶とキラル結晶の発光波長が異なることから、結晶構造の違いが発光色に影響を及ぼしていることが示唆された。すなわち、ラセミ結晶の方がより密にパッキングし、分子間相互作用の影響をより大きく受けていることで発光波長に違いが生じたと考えられる。

このように CIE 特性を保持しつつラセミ結晶とキラル結晶という明確な集合状態の変化により、同一分子から発光色変化を誘起することに成功した。この結晶は CIE 性有しており、集合状態に対応して発光色を変化させることから、刺激応答性材料への展開が期待できる。今後は、結晶-結晶相転移挙動についても調査を行う予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

「固体発光特性を有するハロゲン置換縮環型アゾメチンホウ素錯体の合成と機能性評価」

武田 裕介、大谷 俊介、権 正行、田中 一生、中條 善樹

平成 29 年度京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻卒論発表会、京都大学桂キャンパス、平成 30 年 3 月 6 日

英語口頭

"Novel π -Conjugated Materials Based on Boron-Fused Azo Complexes"

Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo

The 10th US-Japan Organic-Inorganic Hybrid Materials Workshop, Newark Campus of Rutgers University, June, 18, 2018

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

<研究の目的>

発光材料はディスプレイや照明など我々の身近な分野から、光通信、レーザー、光医療など、現代の産業的な基盤を担う重要な物質である。特に有機材料においては、分子構造を設計することにより希望する特性が得られ、さらには環境応答性を持たせることも可能であり、次世代のデバイスとして強く期待が持たれている。すなわち、分子の集合状態や温度変化、摩擦といった様々な刺激に応答してその光学特性を変化させることで、一つの分子でありながら発光色の異なる状態を作り出すことができ、この技術を利用すれば、材料の劣化を光により高感度で可視化すること、生体内における環境の変化を光により可視化することが可能となる。しかし、一般的に、発光性分子は溶液状態では強い発光を示す一方で、固体状態などの凝集状態においては濃度消光により発光が失われることが知られており、応用への課題とされてきた。近年、全く逆の特性である溶液状態では分子運動により消光する一方で、凝集状態では分子運動が強く抑制されることで発光を示す凝集誘起型発光 (aggregation-induced emission, AIE) 特性や、結晶状態において発光強度が増大する結晶化誘起型発光 (crystallization-induced emission, CIE) 特性を有する分子についての報告がなされており、刺激応用性を内包した固体発光材料として注目を集めている。

当研究室では、アゾメチン構造をホウ素によって縮環した構造を持つ縮環型アゾメチンホウ素錯体 **BAm** (図 1) を合成し、この化合物が溶液状態においては励起状態での構造変化によって消光するのに対して、結晶状態では構造変化の抑制と分子配列に由来する電子的な相互作用により発光強度が増大する CIE 特性を示すことを報告してきた (図 2)。さらには異なる 2 つの結晶相を形成し、この結晶は発光色がそれぞれ緑色と黄色で異なるのに加え、温度変化によって互いに結晶-結晶相転移を起こすことが分かった。また相転移により結晶が飛び跳ねるサーモサリエント効果を示すことも判明した。縮環型アゾメチンホウ素錯体は修飾性に富むため、この分子骨格を基盤とすることで、さらなるユニークな結晶が創出可能であると考えられる。先行研究より、**BAm** はホウ素を中心としたキラリティーを有しており (図 3)、結晶状態では異なるエナンチオマー同士が向かい合うようにして二量体構造を形成していることが明らかとなっている (図 4)。本研究では、新たにキラリティーに着目し、エナンチオマーを分離し、単一エナンチオマーのみで結晶を作製することで、ラセミ結晶とキラル結晶といった異なる結晶状態、すなわち、異なる集合状態を形成することに起因した発光特性の改質を目的とした。

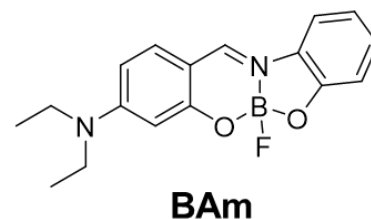
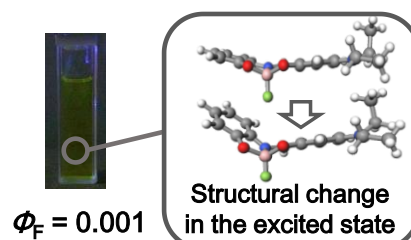


図 1. **BAm** の分子構造

➤ Solution state



➤ Crystalline state

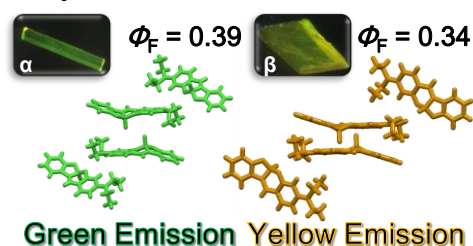


図 2. **BAm** の CIE 特性

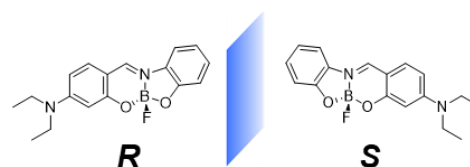


図 3. **BAm** のキラリティー

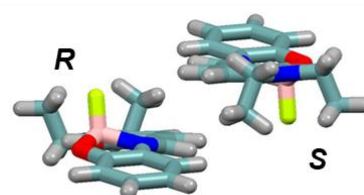
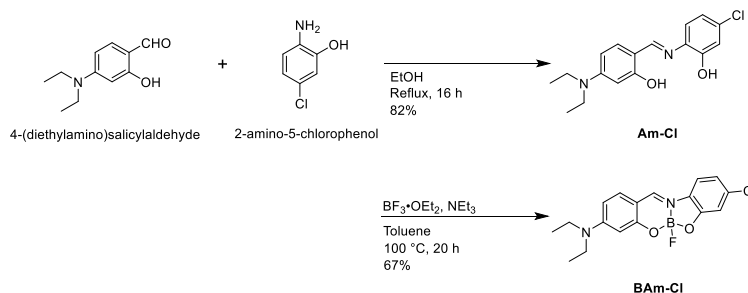


図 4. **BAm** の二量体構造

<研究の結果・考察>

まず初めに、**BAm** の光学分割を行った。キラル HPLC (YMC CHIRAL ART Amylose-SA (5 μ m) 250 \times 20 mmI.D.) を用いることで **BAm** の光学分割に成功したが、得られた化合物はいずれも液体となり、結晶が得られなかった。そこで結晶性の向上のため、クロロ基の導入を行った (式 1)。4-(Diethylamino)salicylaldehyde と 2-amino-5-chlorophenol をエタノール中で縮合させることにより、アゾメチン誘導体である **Am-Cl** を収率 82% で得た。さらに $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を作用させることで、目的の化合物であるクロロ化された **BAm** 誘導体 **BAm-Cl** を収率 67% で得ることができた。合成した化合物の構造の確認は、 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, $^{11}\text{B NMR}$ 及び質量分析により行った。合成した **BAm-Cl** を用いて、ヘキサン雰囲気下、クロロホルム溶液中で結晶化操作を行い、ブロック状のラセミ結晶 *rac*-**BAm-Cl** を作製した (図 5a)。さらに *rac*-**BAm-Cl** について、キラル HPLC を用いて *R* 体と *S* 体への分離を試みた。その結果、表 1 のような条件において、*R* 体と *S* 体を明確に分離することができた (図 6)。キラル HPLC の分離段階ではそれぞれのピークの絶対配置を決定することはできないが、わかりやすくするため後述する単結晶 X 線構造解析で決定した絶対配置を用いて表記している。THF/*n*-hexane = 3/1 v/v 混合溶媒を溶出液として用いることで、(*R*)-**BAm-Cl** と (*S*)-**BAm-Cl** をそれぞれ保持時間 57.2 分と 62.6 分で分離することができた。分離した (*R*)-**BAm-Cl** と (*S*)-**BAm-Cl** を用いて、ヘキサン雰囲気下、THF 溶液中で結晶化操作を行うと、針状のキラル結晶 (*R*)-**BAm-Cl** 及び (*S*)-**BAm-Cl** が得られた (図 5b)。**BAm-Cl** に置いてラセミ結晶とキラル結晶の形状が異なり、また 365 nm の UV ランプを照射することで、ラセミ結晶は黄色に発光し、キラル結晶は緑色に発光することが分かった (図 5)。このことにより、狙い通り、ラセミ結晶とキラル結晶は異なる結晶構造、すなわち異なる集合状態を形成し、同一分子の集合状態を変化させることで、発光色変化を誘起することに成功したと考えられる。



式 1. **BAm-Cl** の合成

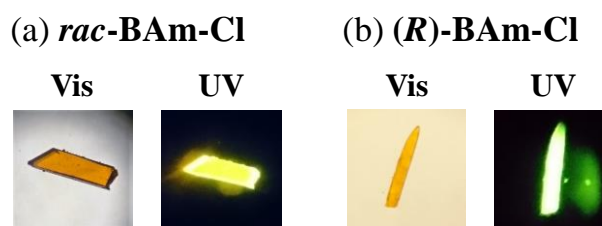


図 5. **BAm-Cl** の結晶と UV (365 nm) 照射下の発光の様子 (右)

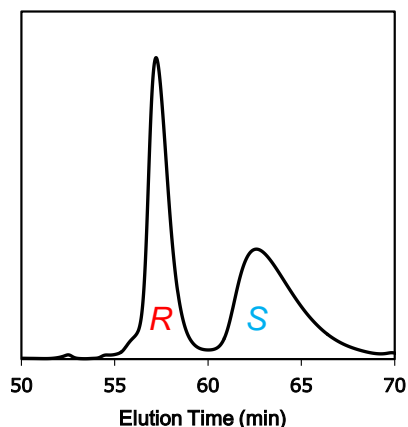


図 6. キラル HPLC を用いた **BAm-Cl** の分離結果

表 1. キラル HPLC を用いた **BAm-Cl** の分離条件

Column	YMC CHIRALART Amylose-SA (5 μ m) 250 \times 20 mmI.D.
Eluent	THF/ <i>n</i> -hexane (= 3/1 v/v)
Flow rate	3.5 mL/min
Detection	UV at 250 nm
Injection	3.0 mL (6.7 mg/mL)
Retention Time	(<i>R</i>)- BAm-Cl : 57.2 min. (<i>S</i>)- BAm-Cl : 62.6 min.

エナンチオマーの分離を確認するために円偏光二色性 (CD) スペクトル測定を行った。得られたスペクトルを図7に示す。測定はクロロホルム中 (1.0×10^{-5} M) で行った。その結果、*R* 体と *S* 体で互いに鏡像関係にあるスペクトルが得られた。一般に一对のエナンチオマーの CD スペクトルは互いに鏡像関係になることが知られており、これよりエナンチオマーが分離されたことを確認した。

続いて、**BAm-Cl** のラセミ結晶とキラル結晶の結晶構造を単結晶 X 線構造解析により調査した。図8に *rac*-**BAm-Cl** と (*R*)-**BAm-Cl** から得られた結晶構造をそれぞれ示す。その結果、**BAm-Cl** のラセミ結晶とキラル結晶では空間群はそれぞれ $P2_1/c$ と $P3_2$ で、結晶構造が異なることが明らかとなった。また、(*R*)-**BAm-Cl** の結晶構造の解析結果の異常散乱数値から絶対配置が *R* で間違いないことも確認することができた。ラセミ結晶ではハロゲン置換されていない **BAm** と同じ結晶構造をとる一方で、キラル結晶ではらせん状の構造をとり、キラルな空間を有する結晶であることが分かった。またキラル結晶に比べてラセミ結晶の方が高密度であり、分子間に働く相互作用もより強いことが示唆された。

rac-**BAm-Cl** の溶液・結晶状態及び(*R*)-**BAm-Cl** の結晶状態における光学測定を行った。溶液測定はクロロホルム中 (1.0×10^{-5} M) にて行った。図9に測定結果を示す。これより溶液状態に比べて結晶状態で絶対発光量子収率 (Φ_{PL}) が大きく上昇していることから、**BAm-Cl** はラセミ結晶及びキラル結晶の両方で CIE 特性を有することが分かった。また、キラル結晶の発光波長がラセミ結晶に比べて短波長側に 15 nm 程度シフトすることも明らかとなった。この結果から、ラセミ結晶とキラル結晶の結晶構造の違いによって発光色にも差異が生じていることが示唆された。すなわち、ラセミ結晶の方がより密にパッキングしていることで分子間の電子的な相互作用の影響がより大きく、そのため発光波長に違いが生じたと考えられる。

<結言>

本研究では縮環型アゾメチンホウ素錯体 **BAm** に対し、クロロ基を導入した化合物 **BAm-Cl** を合成することで、エナンチオマーを分離し、キラル結晶の作製に成功した。光学測定の結果、**BAm-Cl** のラセミ結晶とキラル結晶はともに CIE 特性を示し、さらに結晶構造の違いに起因して、ラセミ結晶とキラル結晶でそれぞれ発光波長が異なることが明らかとなった。このように CIE 特性を保持しつつラセミ結晶とキラル結晶という明確な集合状態の変化により、同一分子から発光色変化を誘起することに成功した。今後は、この結晶を用い、刺激応答性の調査を行う予定である。具体的には、刺激を加えることによりアモルファス状態へと変化させ発光色や絶対発光量子収率の変化を観測することや、熱や溶媒蒸気により、ラセミ化や結晶状態の変化、結晶相転移を誘起することによる発光色変化を期待している。

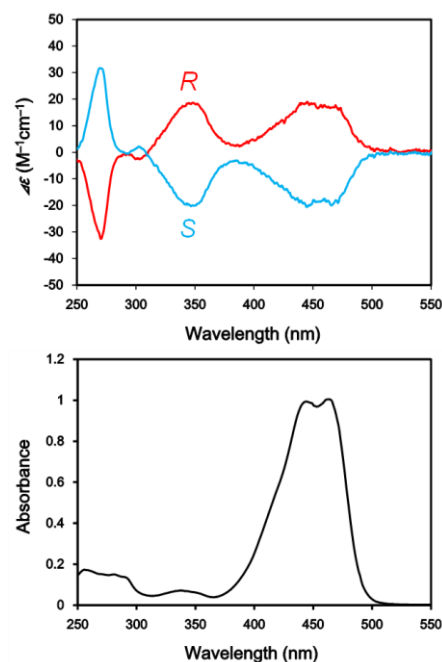


図7. **BAm-Cl** の CD スペクトル (上) と UV 吸収スペクトル (下)

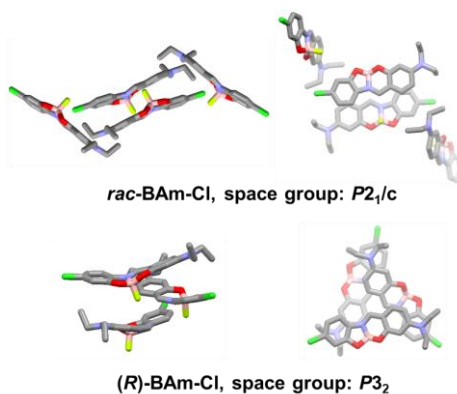


図8. 単結晶 X 線構造解析結果

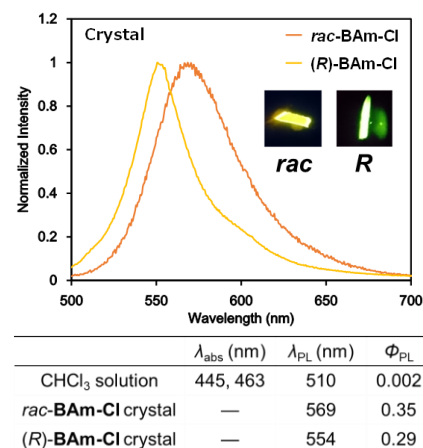


図9. **BAm-Cl** の結晶状態における発光スペクトルと光学データ