

## ホウ素/窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の共 結晶化とその機能開拓

畠中, 創

<https://doi.org/10.15017/4060116>

---

出版情報：九州大学, 2019, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：

九州大学大学院  
工学府物質創造工学専攻

博士論文

ホウ素-窒素錯形成を利用した  
有機固体発光材料の共結晶化とその機能開拓

畠中 創

## 目次

第1章	緒言	
1-1.	有機固体発光材料	1
1-2.	共結晶化による会合状態と発光色の制御	3
1-3.	ホウ素-窒素錯形成を利用した機能化	4
1-4.	本論文の目的と戦略	9
1-5.	本論文の構成	10
1-6.	参考文献	12
第2章	ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の発光色の直接制御法の開発	
2-1.	緒言	
2-1-1.	共結晶化駆動力及び物性制御としてのルイス酸-塩基相互作用	17
2-1-2.	基盤材料としてのピロロ[3,2- <i>b</i> ]ピロール誘導体	18
2-1-3.	本章の目的と概要	19
2-2.	実験項	
2-2-1.	合成	
2-2-1-1.	化合物 4,4'-(1,4-bis(4-butylphenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2- <i>b</i> ]pyrrole-2,5-diyl)dibenzonitrile( <b>1</b> )の合成	20
2-2-1-2.	再結晶法によるホウ素-窒素錯体( <b>2</b> )の合成	20
2-2-1-3.	固相合成法によるホウ素-窒素錯体( <b>3</b> )の合成	21
2-2-2.	単結晶 X 線構造解析	21
2-2-3.	構造解析	21
2-2-4.	光学特性評価	22
2-2-5.	会合定数の算出	22
2-2-6.	密度汎関数法による分子軌道計算	25
2-3.	実験結果及び考察	
2-3-1.	合成	26
2-3-2.	化合物( <b>1</b> )及びホウ素-窒素錯体( <b>2</b> )の構造解析	26
2-3-3.	固相合成法で調製したホウ素-窒素錯体( <b>3</b> )の構造解析	30
2-3-4.	ホウ素-窒素錯体の光学特性の評価	33
2-3-5.	会合定数の算出	38
2-3-6.	密度汎関数法による電子摂動の確認	41
2-4.	結言	42

2-5.	参考文献	43
第3章	ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の空間制御と芳香族炭化水素検出を指向した蛍光センサーへの展開	
3-1.	緒言	
3-1-1.	芳香族炭化水素の検出と課題	46
3-1-2.	色や発光色で検出する芳香族炭化水素のケミカルセンサーの分子設計	46
3-1-3.	本章の目的と概要	47
3-2.	実験項	
3-2-1.	合成と同定	
3-2-1-1.	ナフタレンジイミド誘導体の合成と同定	49
3-2-1-2.	超分子ホストの調製と同定	50
3-2-2.	構造解析	50
3-2-3.	光学特性評価	50
3-2-4.	超分子ホストを利用した揮発性有機化合物の検出	51
3-2-5.	交差反応型センサーアレイの作製	53
3-3.	実験結果及び考察	
3-3-1.	合成と同定	54
3-3-2.	超分子ホストの光学特性評価	56
3-3-3.	超分子ホストを利用した揮発性有機化合物の検出	
3-3-3-1.	超分子ホストを利用した芳香族炭化水素の検出	57
3-3-3-2.	超分子ホストを利用した揮発性有機化合物の検出	60
3-3-3-3.	超分子ホストの検出限界の検討	62
3-3-4.	分光測定による芳香族炭化水素の検出メカニズムの検討	63
3-3-5.	構造解析による芳香族炭化水素の検出メカニズムの検討	68
3-3-6.	交差反応型センサーアレイの評価	73
3-4.	結言	78
3-5.	参考文献	79
第4章	結言	
4-1.	結言	82
4-2.	参考文献	84
	謝辞	85

## 第1章 緒言

### 1-1. 有機固体発光材料

有機固体発光材料はその優れた光電子特性から、有機発光ダイオード(OLEDs)<sup>1,2</sup>、有機発光性トランジスタ(OLEFETs)<sup>3,4</sup>、有機固体レーザー<sup>5-10</sup>、有機蛍光センサー<sup>11-17</sup>への応用が期待され、近年活発に研究が行われている。有機固体発光材料は低コスト、簡便な製造、素材の柔軟性等の特徴を有することからフラットパネルディスプレイや柔軟な光学デバイスでの利用が期待されている。

一般的な有機固体発光材料の課題として、会合状態と発光色の制御が挙げられる。一般的に有機固体発光材料として用いられる $\pi$ 共役分子は、固体中において回転や振動などの分子運動による熱失活や $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの分子間相互作用によるランダムな凝集により消光を示すことが知られている<sup>12,18-20</sup>。このため、固体状態での発光を達成するためには、これらの分子運動の抑制や秩序だった凝集構造の構築が必要とされる。ランダムな凝集が消光を誘起する側面がある一方で、低分子量の有機固体発光材料の物性は一般的に単一の $\pi$ 共役分子の物性だけでなくそのパッキングや分子間相互作用の影響を受けることが知られている<sup>21,22</sup>。例えば、Parkらは、ジスチリルベンゼン誘導体の熱や圧力に応答した発光色の青色と緑色間の可逆的な変化が、ジスチリルベンゼン誘導体の antiparallel/head-to-tail のパッキングの変化に由来することを報告している(Figure 1-1)<sup>23</sup>。このように、有機固体発光材料における $\pi$ 共役分子の会合状態の制御は、発光特性の発現だけでなくその発光特性の制御において重要な要素である。また発光色の制御については、一般的に有機合成的手法による $\pi$ 共役分子の構造改変により行われる<sup>24,25</sup>。例えば、清水らは、ペリリル基やトリフルオロプロペニル基などの嵩高い置換基と分子内電荷移動遷移をベンゼン骨格に導入することで、消光を招く $\pi$ - $\pi$ 相互作用を抑制しつつ、単純で小さい分子骨格でありながらフルカラー固体発光を達成した(Figure 1-2)<sup>26</sup>。しかしながら、有機合成的手法はその多くが多段階で煩雑であることが課題として挙げられる。このため、高効率で発光色を自在に制御できる有機固体発光材料の開発には、 $\pi$ 共役分子の会合状態と発光色の制御を両立できる手法が求められている。

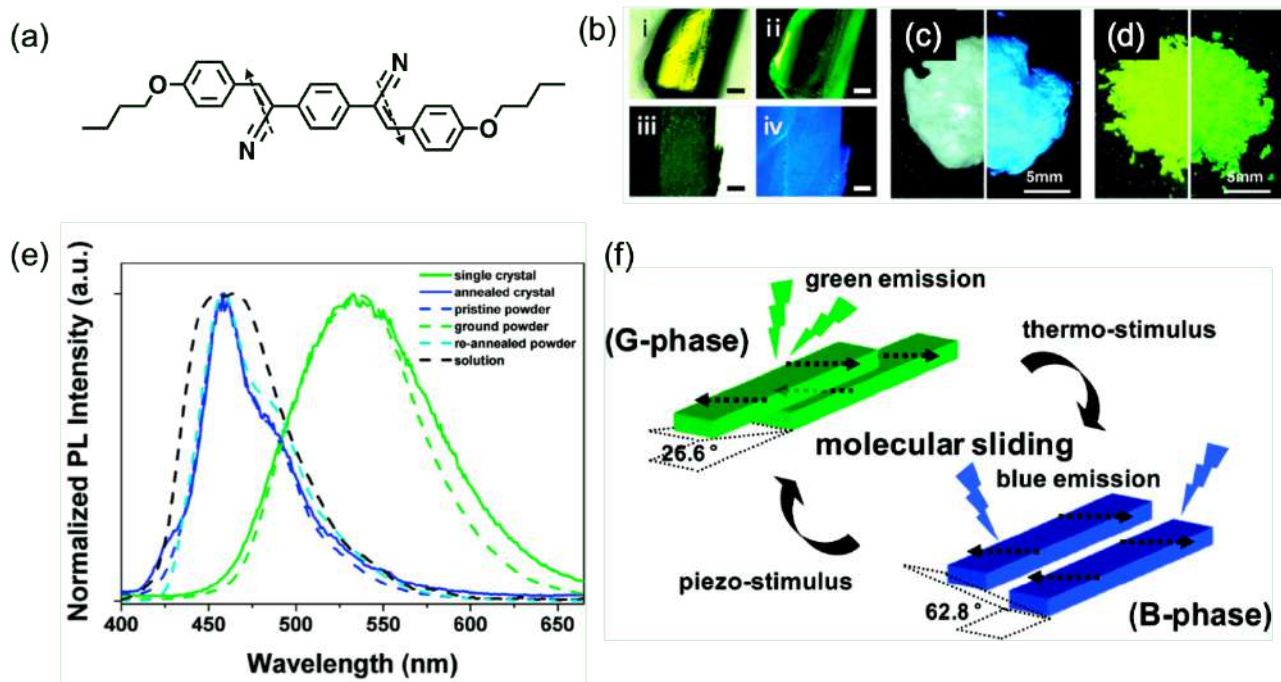


Figure 1-1. (a)ジスチリルベンゼン誘導体の分子構造とその双極子モーメント、(b)焼きなまし前の室内灯下(i)、紫外光下(ii)での単結晶の写真、及び焼きなまし後の室内灯下(iii)、紫外光下(iv)での単結晶の写真(スケールバー = 0.2 mm)、(c)室内灯下(左)、紫外光下(右)での粉碎処理前の結晶粉末の様子、(d)室内灯下(左)、紫外光下(右)での粉碎処理後の結晶粉末の様子、(e)各条件でのジスチリルベンゼン誘導体の発光スペクトル、(f)異なるパッキングにおける双極子モーメントの antiparallel/head-to-tail なカップリングの模式図<sup>23</sup>

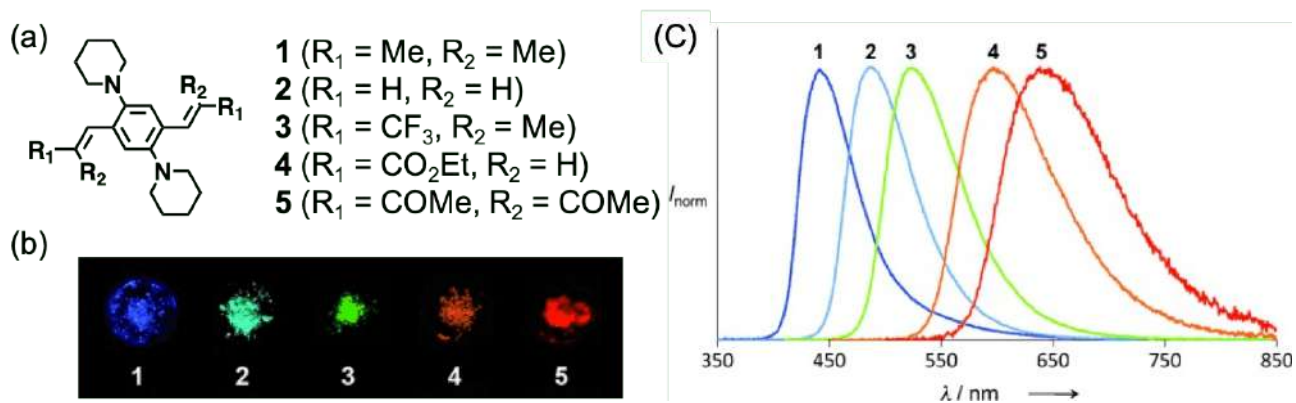


Figure 1-2. (a)ビス(アルケニル)ジピペリジノベンゼン誘導体の分子構造、(b)紫外光(365 nm)下における各種誘導体の微結晶の発光の様子、(c)各種誘導体の固体発光スペクトル<sup>26</sup>

## 1-2. 共結晶化による会合状態と発光色の制御

近年、機能性材料の物性を制御する手法として、共結晶化が注目を集めている。共結晶は水素結合、ハロゲン結合、酸-塩基相互作用、イオン対形成、ホスト-ゲスト相互作用、電荷移動相互作用といった分子間相互作用を介して複数の分子で構成される結晶であり、医薬品<sup>27-29</sup>や分子半導体<sup>30,31</sup>、光学材料<sup>32-34</sup>から立体制御合成における媒体<sup>35,36</sup>として応用されている。例えば、医薬品において共結晶化は溶解速度、溶解度、熱・水和安定性や圧縮率の調整<sup>37</sup>だけでなく、薬効の組み合わせや向上を意図した新薬の開発<sup>38,39</sup>に用いられている。また、分子半導体においては、共結晶化により分子のスタッキングを制御することで、半導体特性を発現させるのに用いられる<sup>31</sup>。特に有機固体発光材料においては、共結晶化を利用した $\pi$ 共役分子の会合状態及び発光色の制御が数多く報告されている<sup>33,34</sup>。例えば、Williamらはシアノスチリルベンゼン誘導体にヒドロキシル基やハロゲン原子を有する芳香族分子を水素結合やハロゲン結合を介して共結晶化することで、シアノスチリルベンゼン誘導体のパッキングを調整し、発光色の制御を達成した(Figure 1-3)<sup>40</sup>。藤内らは、水素結合を介して形成したアントラセンジスルホン酸とトリフェニルメチルアミンの共結晶のホストにホスト-ゲスト相互作用を利用して有機小分子をゲストとして取り込んで包接結晶を形成することで、アントラセン骨格のパッキングを制御し、水色から橙色のマルチカラー固体発光を報告した(Figure 1-4)<sup>41</sup>。

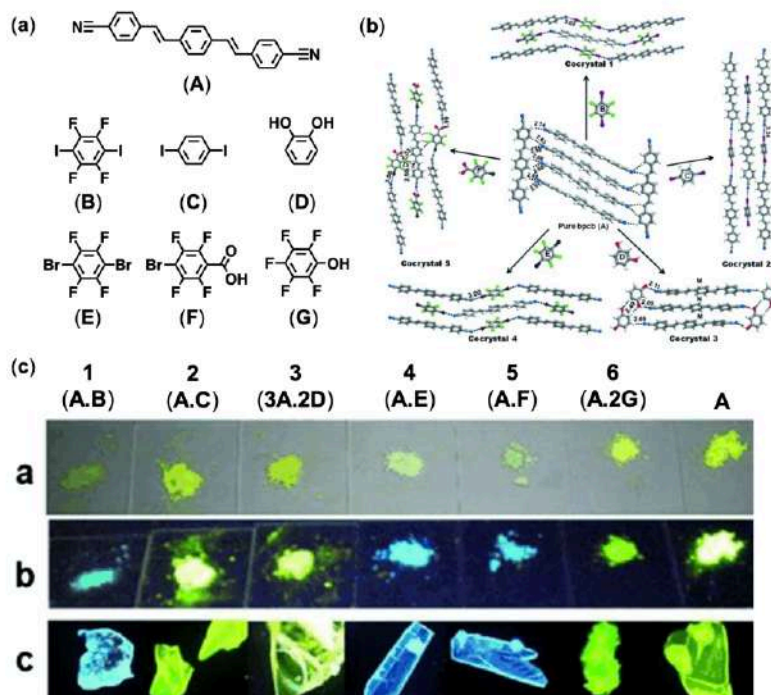


Figure 1-3. (a)蛍光分子(1,4-ビス-*p*-シアノスチリルベンゼン)と共結晶の構成成分、(b) 1,4-ビス-*p*-シアノスチリルベンゼン及び共結晶の結晶構造、(c)室内灯下(a)及び紫外光下(365 nm)(b)の結晶粉末の発光の様子と紫外光下(365 nm)(c)の単結晶の発光の様子<sup>40</sup>

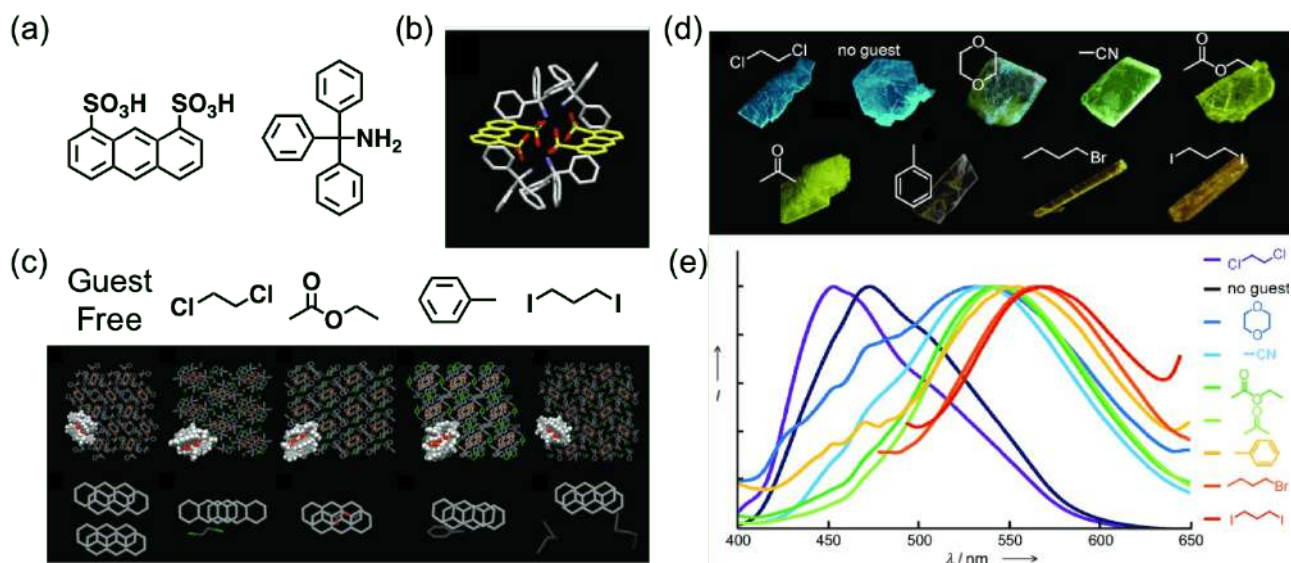


Figure 1-4. (a)アントラセン-1,8-ジスルホン酸及びトリフェニルメチルアミンの分子構造、(b)アントラセン-1,8-ジスルホン酸及びトリフェニルメチルアミンの共結晶の結晶構造、(c)ゲストフリー共結晶及び包接結晶の結晶構造と結晶中でのアントラセンのパッキングの様子、(d)ゲストフリー共結晶及び包接結晶の紫外光(365 nm)下での結晶の発光の様子、(e)ゲストフリー共結晶及び包接結晶の固体発光スペクトル

41

このように、分子間相互作用を利用した共結晶化は会合状態と発光色の簡便な制御が可能である。しかし、これまでの発光色の制御の多くは会合状態の制御を介した間接的な電子状態の摂動に限られることから、 $\pi$  共役分子の電子状態に直接的に摂動を与える分子間相互作用が求められる。また新たな分子間相互作用を利用した共結晶化は、分子設計の多様化と新たな機能性付与の観点からも重要であると言える。

### 1-3. ホウ素-窒素錯形成を利用した機能化

本研究では分子間相互作用として、ホウ素-窒素錯形成に着目した。ホウ素-窒素錯形成の研究は 1862 年にメチルボラン-アンモニア錯体<sup>42</sup>が報告されたことに端を発し、Lewis が Lewis 酸塩基の理論<sup>43</sup>を提唱して以降活発に研究されている。

ホウ素-窒素錯形成に伴い形成されるホウ素-窒素結合の結合エネルギーはその結合距離に応じて少なくとも  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  変わること<sup>44,45</sup>が明らかとなっており、またその結合距離は最短で立方晶系のボロントリドの結晶で確認されたホウ素-窒素共有結合長の  $1.57 \text{ \AA}$ <sup>46</sup>から、ホウ素原子と窒素原子のファンデルワールス半径の和である  $2.91 \text{ \AA}$ <sup>47</sup>まで変わることが知られている。



ホウ素-窒素結合は炭素-炭素結合と等電子的で等価的な特性から炭素-炭素結合の代替とされる結合であり、ホウ素と窒素の異なる電気陰性度に起因した双極子モーメントを有することから、最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)と最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)のバンドギャップや固体における分子間相互作用の変化に伴い、単分子だけでなく固体状態の電子及び光学特性を変えることができる<sup>48</sup>。このことからホウ素-窒素結合はボラジンやアザボリンといったヘテロ芳香族環やボロンジピロメテン(BODIPY)などに代表されるような分子の骨格構造を構成する結合として用いられている<sup>49-57</sup>。例えば、Piersらはホウ素-窒素結合を分子内に組み込んだピレン誘導体 10a-アザ-10b ボラピレンを合成した(Figure 1-5)<sup>58</sup>。結晶構造を見ると、ピレンは結晶中においてヘリンボーンのパッキングを有するのに対して、10a-アザ-10b ボラピレンは分子内に有するホウ素-窒素結合による双極子モーメントに由来して交互積層型のパッキングを有することが報告された。電子親和性に注目すると、ピレンは-2.11 eVにて可逆な一電子還元を示すのに対して、10a-アザ-10b ボラピレンは-1.98 eVにて可逆な一電子還元を示し、ピレンと比較して高い電子親和性を示した。また光学特性を見ると、ピレンはシクロヘキサン溶液中で発光波長 383 nm で発光量子収率 0.6 の強い発光を示すのに対して、10a-アザ-10b ボラピレンはシクロヘキサン溶液中で発光波長 488 ~ 498 nm で発光量子収率 0.10 ~ 0.16 の弱い発光を示し、ピレンと比較してエネルギーギャップの縮小を示した。この他にも、ホウ素-窒素結合は、ホウ素-窒素錯体<sup>59-68</sup>や、構造体の構築や自己修復などの機能性の付与などの手法としてケージ化合物<sup>69,70</sup>や環状化合物<sup>71-79</sup>、ポリマー<sup>80-84</sup>、ゲル<sup>85</sup>、分子認識<sup>86</sup>などといった超分子化学や、フラストレイテッドルイスペアによる分子の活性化<sup>87-91</sup>やアミノボラン、ボラジン生成<sup>92-94</sup>などの各種反応<sup>95</sup>、グルコースなどのジオールを認識するボロン酸とジオールとの会合を増強する手法<sup>96-100</sup>やフッ素イオンに応答して蛍光を消光する蛍光分子の骨格<sup>101</sup>としてセンサー、ホウ素化合物と窒素化合物が錯体を形成することを利用したガスの貯蔵材料<sup>102-105</sup>、各種分子の分離<sup>106-110</sup>など幅広く利用がなされている。例えば、山口らは部分的に縮環したトリナフチルボラン誘導体とピリジンからなるホウ素-窒素錯体が励起状態で光解離することで、二重発光を示すことを報告した(Figure 1-6)<sup>61</sup>。また Severin らはフェニルボロン酸と 2,3-ジヒドロキシピリジンからなるボロン酸エステルをベンゼン中で還流することで、ホウ素-窒素結合を介して環状化合物が得られることを報告した(Figure 1-7)<sup>78</sup>。

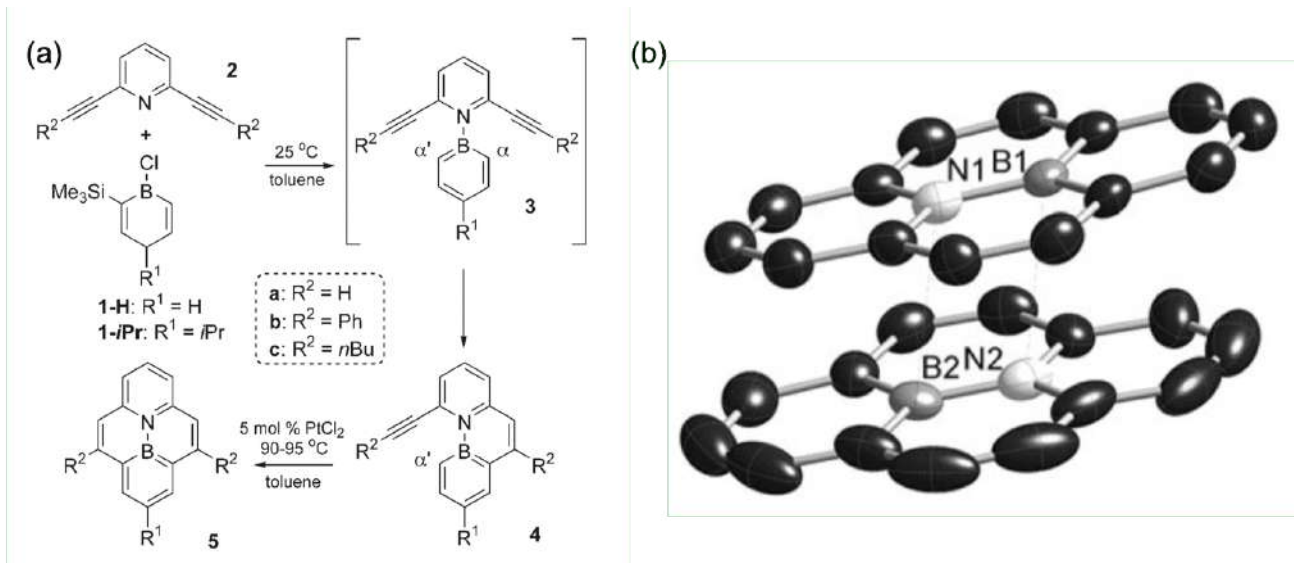


Figure 1-5. (a)10a-アザ-10b ポラピレン誘導体の合成スキーム、(b)10a-アザ-10b ポラピレン(5a)の結晶構造<sup>58</sup>

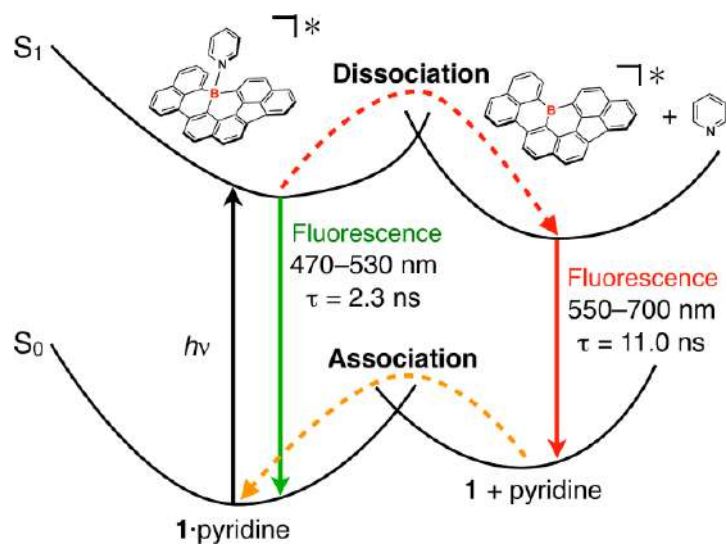


Figure 1-6. トリナフチルボラン誘導体とピリジンからなるホウ素-窒素錯体の光解離のエネルギーダイアグラム<sup>61</sup>

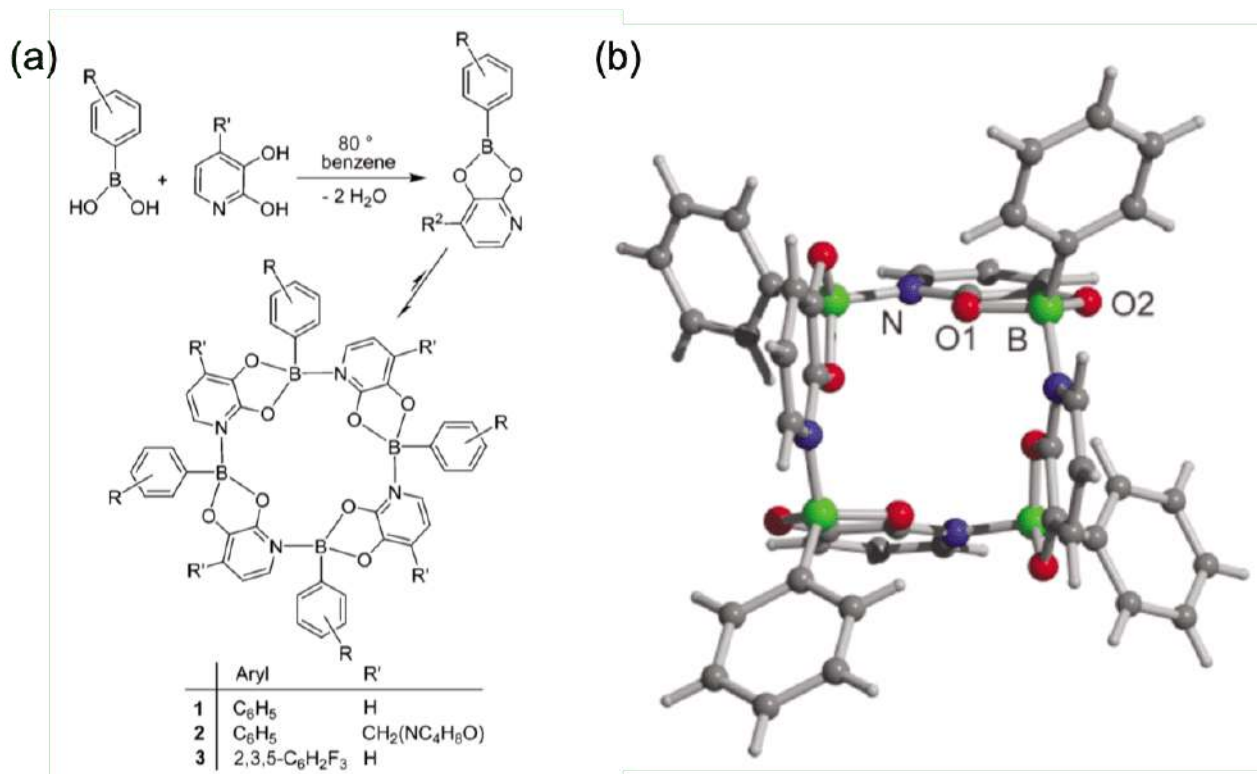


Figure 1-7. (a)環状化合物(1~3)の合成スキーム、(b)環状化合物(1)の結晶構造<sup>78</sup>

近年になりホウ素-窒素錯形成は、嵩高いビルディングブロックの導入手法として利用することで分子を包接可能な空間を形成したり<sup>111-113</sup>、分子の電子状態を変調させたりする<sup>114-121</sup>手法として注目を集めている。例えば McGillvray らは、フェニルボロン酸とカテコールからなる嵩高いホウ素化合物をスチリルピリジンにホウ素-窒素錯形成を介して導入したホウ素-窒素錯体を報告した(Figure 1-8)<sup>111</sup>。ホウ素化合物未修飾のスチリルピリジンは結晶中でヘリンボーンに配列したパッキング構造を形成しているが、嵩高いホウ素化合物をスチリルピリジンに導入することで、スチリルピリジンのパッキングを face-to-face で head-to-tail な配列に制御することに成功した。更に、嵩高いホウ素化合物を導入したスチリルピリジンの結晶に紫外光を照射すると、分子間での[2+2]光二量化反応により、嵩高いホウ素化合物とフェニル基の間にベンゼンやチオフェンを包接可能な空間が形成されることを見出した。また Marder らは、三フッ化ホウ素またはトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランをピリジン誘導体にホウ素-窒素錯形成を介して導入することで、双極子モーメントと二次の非線形光学定数を大きくすることに成功した<sup>121</sup>。Bazan らは、ピリダル[2,1,3]チアジゾール部位を有する  $\pi$  共役高分子にホウ素-窒素錯形成を介してトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを導入することで、HOMO と LUMO のバンドギャップを縮小することができることを報告した(Figure 1-9)<sup>119</sup>。

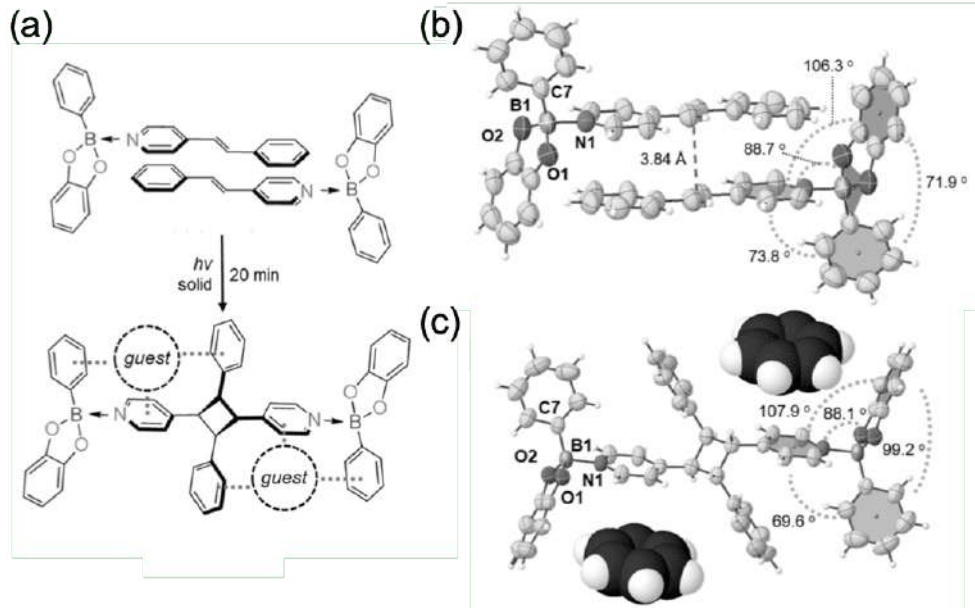


Figure 1-8. (a) 2-フェニル-1,3,2-ベンゾジオキサボロールとスチリルピリジンからなるホウ素-窒素錯体の分子間[2+2]光二量化反応の模式図 (b) ホウ素-窒素錯体の結晶構造 (c) 分子間[2+2]光二量化反応を経て得たホウ素-窒素錯体とベンゼンからなる包接結晶の結晶構造 <sup>111</sup>

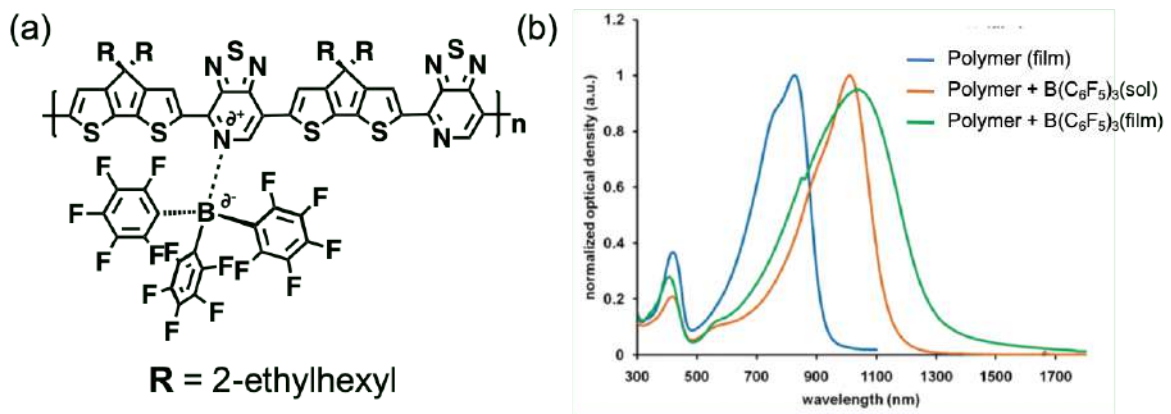


Figure 1-9. (a) ピリダル[2,1,3]チアゾール部位を有する  $\pi$  共役高分子の分子構造 (b) トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン添加前(青色 : フィルム)と添加後(橙色 : *o*-ジクロロベンゼン溶液、緑色 : フィルム)の  $\pi$  共役高分子の UV-vis-NIR 吸収スペクトル <sup>119</sup>

#### 1-4. 本研究の目的と戦略

本研究は、有機固体発光材料の発光色及び分子会合の制御法の開拓を目的とする。具体的には、ホウ素-窒素錯形成を共結晶化の駆動力とする有機固体発光材料の発光色と会合制御及び機能性の付与を検討した。本研究においてホウ素-窒素錯形成を介して共結晶化させるホウ素化合物として、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを選択した。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランは高い安定性を有する最も強いルイス酸の一つであり、ニトリルやアミン、イミンやピリジンといった窒素原子を含むルイス塩基と安定な錯体を形成することが知られている<sup>122-125</sup>。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランはそのペンタフルオロフェニル基に由来する強いルイス酸性により、有機固体発光材料に直接摂動を与えることが期待できる。また、ペンタフルオロフェニル基を嵩高い置換基と見做すことで、有機固体発光材料の会合制御への寄与や空間形成に伴う機能化ができると考えられる。

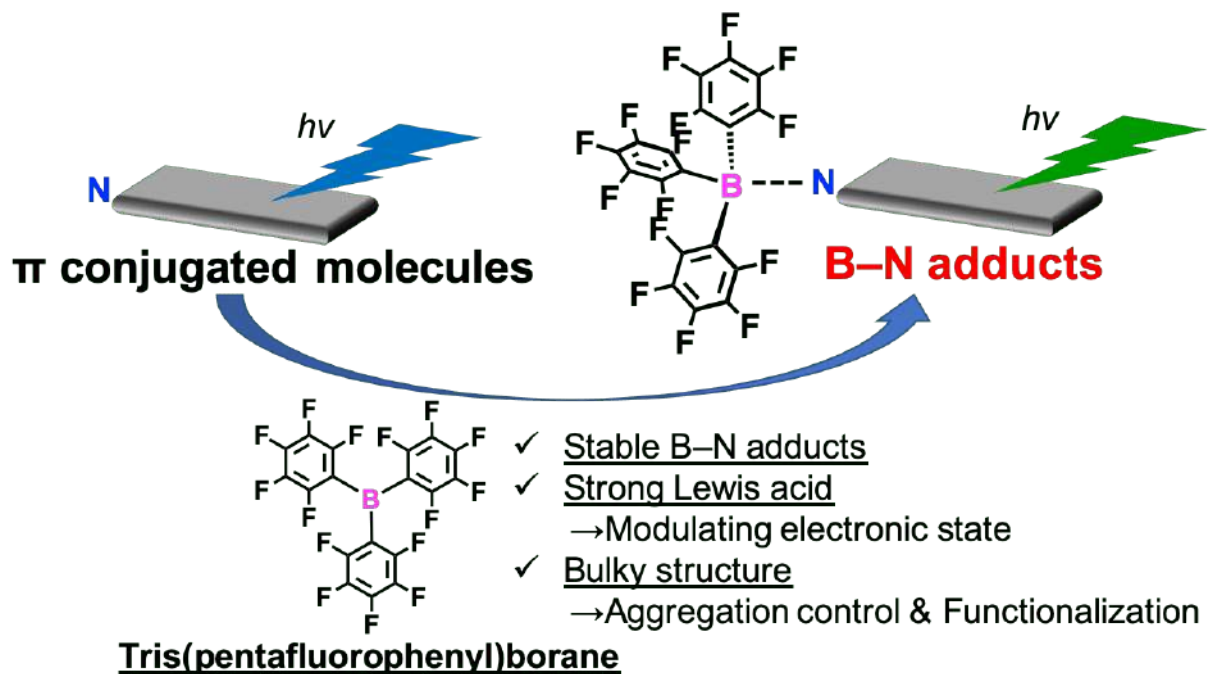


Figure 1-10. ホウ素-窒素錯形成を介したトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの共結晶化の模式図

## 1-5. 本論文の構成

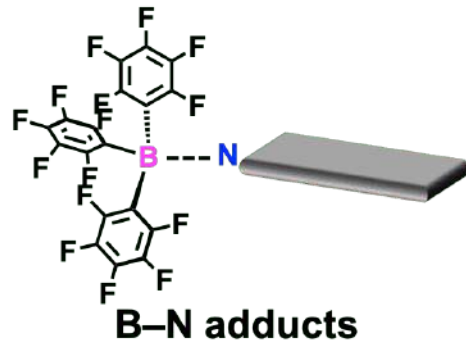
本論文の構成は以下のとおりである。

第一章は、本論文の研究背景及び目的を示したものである。

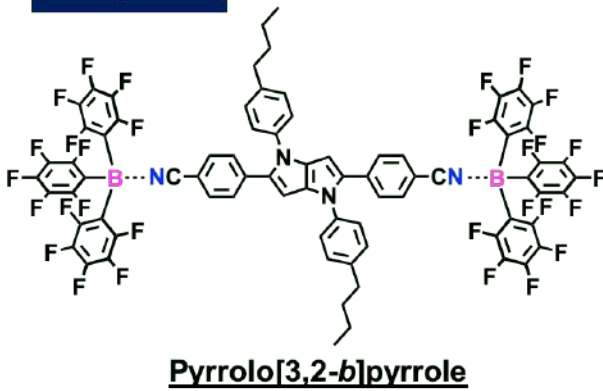
第二章では、ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の発光色の直接制御を検討した。具体的には、有機固体発光材料としてシアノ基を有するピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを共結晶化させることで、ピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体の固体発光色の制御を試みた<sup>126</sup>。実際に、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体を共結晶化させて得たホウ素-窒素錯体は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランによるピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体の電子状態への摂動を受け発光色の長波長シフトを示すことと、ホウ素-窒素錯体間のパッキングとトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの導入による C-H...F 水素結合の形成により結晶化誘起発光増強を示すことを見出した。

第三章では、ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の会合制御と機能性の付与を検討した。具体的には、ピリジル基を有するナフタレンジイミド誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを共結晶化させることで得られるホウ素-窒素錯体の会合制御と芳香族分子を蛍光検出するケミカルセンサーとしての利用を検討した<sup>127, 128</sup>。結果として、芳香族分子の蒸気を曝露したホウ素-窒素錯体は、芳香族分子に依存した固体発光特性を発現し、発光色で芳香族分子を識別できることを見出した。また固体発光特性の発現は、嵩高いトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの導入により形成されたナノ空間に芳香族分子を取り込んだ包接結晶の形成に由来することを明らかとした。

第四章では、本論文を総括し、今後の展望を述べる。

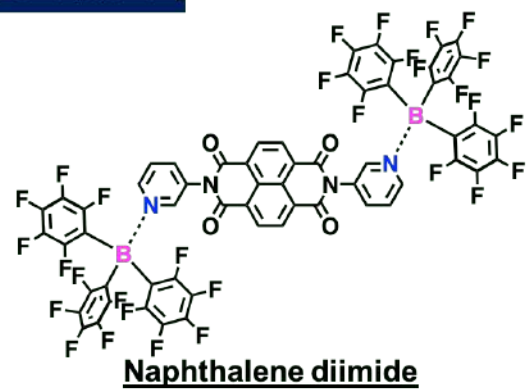


**Chapter 2**



✓ **Direct fluorescence color tuning**

**Chapter 3**



- ✓ **Aggregation control**
- ✓ **Functionalization for chemosensor**

Figure 1-11. 本論文の構成と用いる化合物の分子構造

## 1-6. 引用文献

1. A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 897–1091.
2. S. M. Kelly, Flat Panel Displays: *Advanced Organic Materials* (Ed.: J. A. Connor), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**.
3. J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296–1323.
4. F. Cicoira, C. Santato, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3421–3434.
5. I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1272–1295.
6. I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Mater. Today*, **2004**, *7*, 28–35.
7. U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, R. F. Mahrt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2001**, *5*, 143–154.
8. M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1655–1668.
9. N. Tessler, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 363–370.
10. V. G. Kozlov, S. R. Forrest, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, *4*, 203–208.
11. M. S. Meaney, V. L. McGuffin, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *391*, 2557–2576.
12. L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 993–1017.
13. Y. Che, L. Zang, *Chem. Commun.*, **2009**, 5106–5108.
14. S. Sreejith, K. P. Divya, A. Ajayaghosh, *Chem. Commun.*, **2008**, 2903–2905.
15. T. J. Dale, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4500–4501.
16. S. W. Zhang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3420–3421.
17. S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1339–1386.
18. R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2394–2398.
19. M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5810–5817.
20. U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Müllen, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*, 373–378.
21. P. Srujana, P. Sudhakar, T. P. Radhakrishnan, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 9314–9329.
22. S. Varghese, S. Das, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 863–873.
23. S.-J. Yoon, J. W. Chung, J. Gierschner, K. S. Kim, M.-G. Choi, D. Kim, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13675–13683.
24. S. P. Anthony, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 518–531.
25. M. Shimizu, T. Hiyama, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 1516–1531.
26. M. Shimizu, Y. Takeda, M. Higashi, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3653–3656.
27. A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 1013–1021.
28. C. B. Aakeröy, M. E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharm.*, **2007**, *4*, 317–322.
29. S. L. Childs, L. J. Chyall, J. T. Dunlap, V. N. Smolenskaya, B. C. Stahly, G. P. Stahly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13335–13342.



30. A. N. Sokolov, T. Friščić, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2806–2807.
31. J. Zhang, J. Tan, Z. Ma, W. Xu, G. Zhao, H. Geng, C. Di, W. Hu, Z. Shuai, K. Singh, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 558–561.
32. M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2008**, 335–337.
33. D. Yan, D. G. Evans, *Mater. Horiz.*, **2014**, *1*, 46–57.
34. L. Sun, W. Zhu, F. Yang, B. Li, X. Ren, X. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 6009–6023.
35. L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, T. D. Hamilton, D.-K. Bučar, Q. Chu, D. B. Varshney, I. G. Georgiev, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 280–291.
36. G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *248*, 201–221.
37. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodríguez- Hornedo, R. D. Rogers, T. N. G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. Kumar Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 2147–2152.
38. D. J. Good, N. Rodríguez-Hornedo, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 2252–2264.
39. A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 1013–1021.
40. D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12483–12486.
41. T. Hinoue, M. Miyata, I. Hisaki, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 155–158.
42. E. Frankland, *Liebigs Ann.*, **1862**, *124*, 129–157.
43. G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.*, **1938**, *226*, 293–313.
44. H. C. Brown, H. Bartholomay Jr., M. D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 435–442.
45. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 378–380.
46. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **1960**, *32*, 1569–1570.
47. M. A. Dvorak, R. S. Ford, R. D. Suenram, F. J. Lovas, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 108–115.
48. Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 242–244.
49. M. Stolar, T. Baumgartner, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 3311–3322.
50. J. Huang, Y. Li, *Front. Chem.*, **2018**, *6*, 341.
51. A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 1357–1377.
52. X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 3528–3539.
53. L. Weber, L. Böhling, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *284*, 236–275.
54. D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2290–2310.
55. P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6074–6092.

56. K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1235–1255.
57. A. Flores-Parra, R. Contreras, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *196*, 85–124.
58. M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Serensen, M. Parves, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4940–4943.
59. Y. Kitamoto, F. Kobayashi, T. Suzuki, Y. Miyata, H. Kita, K. Funaki, S. Oi, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 2118–2127.
60. Y.-J. Wang, A.-Q. Jia, X.-S. Chen, H.-T. Shi, Q.-F. Zhang, *J. Chem. Crystalogr.*, **2015**, *45*, 284–289.
61. K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 12580–12583.
62. Y. Li, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11494–11502.
63. A. Bonazza, I. Camurati, S. Guidotti, N. Mascellari, L. Resconi, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 319–333.
64. S. Guidotti, I. Camurati, F. Focante, L. Angellini, G. Moscardi, L. Resconi, R. Leardini, D. Nanni, P. Mercandelli, A. Sironi, T. Beringhelli, D. Maggion, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 5445–5465.
65. S. Saha, R. K. Kottalanka, T. K. Panda, K. Harms, S. Dehnen, H. P. Nayek, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *652*, 11–19.
66. K. Ma, M. Scheibitz, S. Scholz, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *652*, 11–19.
67. W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 745–750.
68. A. Kreutzberger, F. C. Ferris, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 3496–3500.
69. E. Sheepwash, B. Icli, K. Severin, *CHIMIA*, **2012**, *66*, 212–213.
70. B. Icli, E. Sheepwash, T. Riis-Johannessen, K. Schenk, Y. Filinchuk, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1719–1721.
71. N. Luisier, K. Bally, R. Scopelliti, F. T. Fadaei, K. Schenk, P. Pattison, E. Solari, K. Severin, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 6600–6604.
72. S. Wakabayashi, M. Kuse, A. Kida, S. Komeda, K. Tatsumi, Y. Sugihara, *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 5382–5387.
73. E. Sheepwash, K. Zhou, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2558–2563.
74. J. Cruz-Huerta, D. Salazar-Mendoza, J. Hernández-Paredes, I. F. H. Ahuactzi, H. Höpfl, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4241–4243.
75. E. Sheepwash, V. Krampl, R. Scopelliti, O. Sereda, A. Neels, K. Severin, *Angew Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3034–3037.
76. S. Wakabayashi, S. Imamura, Y. Sugihara, M. Shimizu, T. Kitagawa, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 81–87.
77. N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2192–2200.
78. N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Comm.*, **2004**, 1158–1159.
79. M. Sánchez, H. Höpfl, M.-E. Ochoa, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 612–621.
80. C. Kim, H. Eijima, N. Yoshie, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 19643–19652.

81. C. Yuan, Y. Chang, J. Mao, S. Yu, W. Luo, Y. Xu, S. Thayumanavan, L. Dai, *J. Mater. Chem. B*, **2015**, *3*, 2858–2866.
82. L. Li, C. Yuan, L. Dai, S. Thayumanavan, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 5869–5876.
83. E. Sheepwash, N. Luisier, M. R. Krause, S. Noé, S. Kubik, K. Severin, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7808–7810.
84. R. Nishiyabu, S. Teraoka, Y. Matsushima, Y. Kubo, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 201–209.
85. N. Luisier, R. Scopelliti, K. Severin, *Soft Mater.*, **2016**, *12*, 588–593.
86. J. T. Bien, M. J. Eschner, B. D. Smith, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4525–4529.
87. L. A. Körte, R. Warner, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 9992–10002.
88. A. Karkamkar, K. Parab, D. M. Camaioni, D. Neiner, H. Cho, T. K. Nielsen, T. Autrey, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 615–619.
89. C. M. Mömning, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 7556–7564.
90. S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3476–3477.
91. P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.*, **2008**, 1701–1703.
92. Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14946–14957.
93. C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9424–9434.
94. C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.*, **2001**, 962–963.
95. A. S. Batsanov, I. Georgiou, P. R. Girling, L. Pommier, H. C. Shen, A. Whiting, *Asian J. Org. Chem.*, **2014**, *3*, 470–479.
96. L. Liang, Z. Liu, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2255–2257.
97. Y. Egawa, R. Gotoh, S. Niina, J.-i. Anzai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *17*, 3789–3792.
98. L. Zhu, S. H. Shabbir, M. Gray, V. M. Lynch, S. Sorey, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1222–1232.
99. J. Yan, H. Fang, B. Wang, *Med. Res. Rev.*, **2005**, *25*, 490–520.
100. T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1910–1922.
101. N. Yan, F. Wang, J. Wei, J. Song, L. Yan, J. Luo, Z. Fang, Z. Wang, W. Zhang, G. He, *Dyes Pigm.*, **2019**, *166*, 410–415.
102. L. H. Jepsen, M. B. Ley, Y.-S. Lee, Y. W. Cho, M. Dornheim, J. O. Jensen, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *Mater. Today*, **2014**, *17*, 129–135.
103. Z. Huang, T. Autrey, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 9257–9268.
104. A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science*, **2011**, *321*, 1426–1429.
105. C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 279–293.
106. M. Mei, X. Huang, *J. Sep. Sci.*, **2016**, *39*, 1908–1918.

107. Y. Zhang, M. Mei, X. Huang, D. Yuan, *Anal. Chim. Acta*, **2015**, *899*, 75–84.
108. C. Wu, Y. Liang, Q. Zhao, Y. Qu, S. Zhang, Q. Wu, Z. Liang, L. Zhang, Y. Zhang, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8737–8743.
109. H. Hu, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Huang, D. Yuan, *J. Chromatogr. A*, **2014**, *1342*, 8–15.
110. Q. Li, C. Lü, Z. Liu, *J. Chromatogr. A*, **2013**, *1305*, 123–130.
111. G. Campillo-Alvarado, K. P. D’mello, D. C. Swenson, S. V. S. Mariappan, H. Höpf, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 5413–5416.
112. G. Campillo-Alvarado, M. M. D’mello, M. A. Sinnwell, H. Höpf, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, *Front. Chem.*, **2019**, *7*, 695.
113. G. Campillo-Alvarado, E. C. Vargas-Olvera, H. Höpf, A. D. Herrera-España, O. Sánchez-Guadarrama, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, B. Rodríguez-Molina, N. Farfán, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, 2726–2743.
114. G. Chakkaradhari, T. Eskelinen, C. Degbe, A. Belyaev, A. S. Melnikov, E. V. Grachova, S. P. Tunik, P. Hirva, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 3646–3660.
115. J. Ohshita, M. Sugino, Y. Ooyama, Y. Adachi, *Organometallics*, **2019**, *38*, 1606–1613.
116. J. Huang, Y. Li, Y. Wang, H. Meng, D. Yan, B. Jiang, Z. Wei, C. Zhan, *Dyes Pigm.*, **2018**, *153*, 1–9.
117. K.-C. Chan, K.-M. Tong, S.-C. Cheng, C.-O. Ng, S.-M. Yiu, C.-C. Ko, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 13963–13972.
118. K. Yamaguchi, T. Murai, J.-D. Guo, T. Sasamori, N. Tokitoh, *ChemistryOpen*, **2016**, *5*, 434–438
119. G. C. Welch, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4632–4644.
120. G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10802–10803.
121. M. J. G. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. Cazenobe, I. Leodux, J. Zyss, A. Thornton, D. W. Bruce, A. K. Kakar, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1355–1365.
122. F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 170–188.
123. G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883–1890.
124. H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1724–1735.
125. W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 345–354.
126. S. Hatanaka, T. Ono, Y. Yano, D. T. Gryko, Y. Hisaeda, *ChemPhotoChem*, **2019**, *3*. ( DOI : 10.1002/cptc.201900192)
127. S. Hatanaka, T. Ono, Y. Hisaeda, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 10346–10350.
128. T. Ono, Y. Tsukiyama, S. Hatanaka, Y. Sakatsume, T. Ogoshi, Y. Hisaeda, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 9726–9734.

## 第2章 ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の発光色の直接制御法の開発

### 2-1. 緒言

#### 2-1-1. 共結晶化駆動力及び物性制御としてのルイス酸-塩基相互作用

有機固体発光材料は近年注目を集めており、魅力的な光学的・電気化学的特性を有する新規有機色素が続々と開発されている。その新規有機色素の合成方法論として大きく二つに大別される。一つは分子設計とその有機合成に基づく方法で、もう一つは分子凝集状態における分子配列の制御する方法である<sup>1</sup>。近年超分子化学と結晶工学における発展により、多種多様な個別な分子からなる複合化、つまり共結晶化が新規有機色素を生み出す方法論として有望であることが示されてきた<sup>2-4</sup>。電荷移動相互作用、水素結合、塩形成、ハロゲン結合、ルイス酸-塩基相互作用等の分子間相互作用を用いて共結晶を調製することで、新たな有機固体発光材料の創製が行われている。中でもルイス酸-塩基相互作用は、複合体を形成する駆動力となるだけでなく、 $\pi$ 共役系の電子状態に摂動を与えることができる(Figure 2-1)。その中でも、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFB)は三つのペンタフルオロフェニル基による電子求引効果のため、強いルイス酸として働くことが知られている<sup>5-7</sup>。高い安定性とユニークな特性を有するTPFBは、各種反応やフラストレイテッドルイスペア、材料化学において多岐に渡り利用されている<sup>8-19</sup>。例えば、Bazan、Nguyenらは、ピリジル基を有する $\pi$ 共役ポリマーにホウ素-窒素(B-N)錯体の形成を介してTPFBを導入することで、発光色の制御を報告している<sup>11</sup>。Hashim、Romero-Nietoらはルイス塩基としてベンズアルデヒド誘導体と、ルイス酸としてTPFBからなるホウ素-酸素(B-O)錯体を利用した発光色の制御を報告している<sup>20</sup>。またMelenらはイミン基を有するジフェニルアセチレン誘導体にホウ素化合物を導入したホウ素-窒素(B-N)錯体を合成し、発光波長の長波長化を達成した<sup>21</sup>。しかし同一の錯体であっても、結晶性、非晶質、フィルム等などのその凝集状態の違いによっても大きく光学特性の変化が生じるため、凝集構造と特性の相関のさらなる理解が必要である。

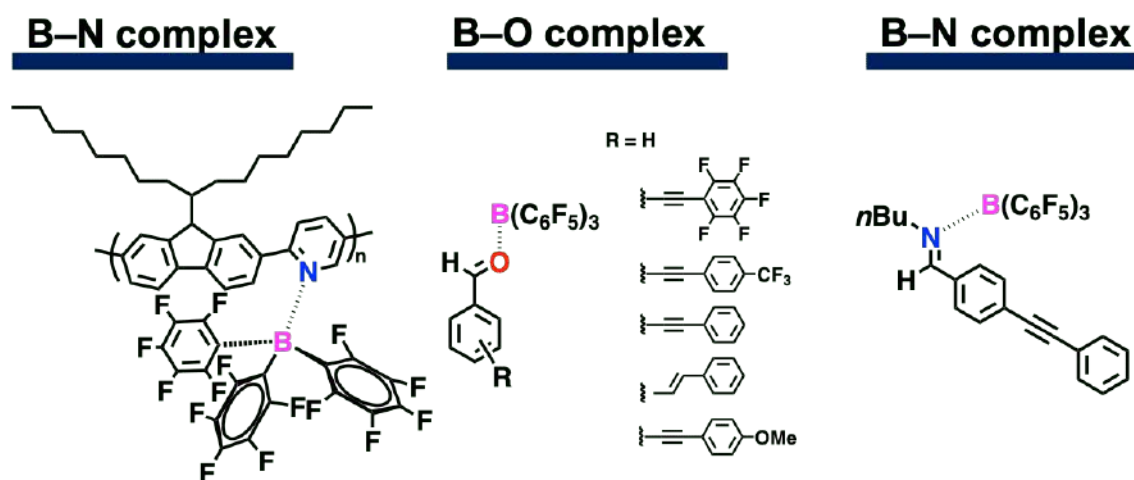
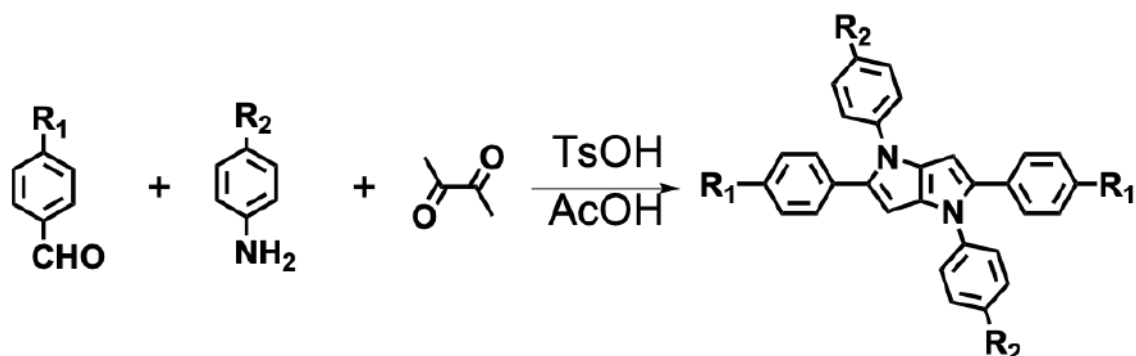


Figure 2-1. ルイス酸-塩基相互作用を用いた有機色素の発光色の制御<sup>11, 20, 21</sup>

## 2-1-2. 基盤材料としてのピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体



Scheme 2-1. ピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成スキーム

本研究では発光材料としてピロロ[3,2-*b*]ピロールに着目した。ピロロ[3,2-*b*]ピロールは、溶液中及び固体中において強い青色発光を有し、数ある複素芳香環の中でも例外的に電子豊富な材料である。ピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体は2013年に Gryko らにより、酸性条件下でアルデヒド、アミン、ジアセチルからなる多成分反応を利用した簡便な手法が報告された(Scheme 2-1)<sup>22</sup>。その魅力的な物性と簡便な合成法により、金属有機構造体(MOF)<sup>23</sup>や、バルクヘテロジャンクション太陽電池<sup>24</sup>、励起状態における対称性の破れ<sup>25</sup>などの構成分子として様々に研究が展開されてきている。また、曲面多環式芳香族複素環を合成する基盤骨格としても研究されている<sup>26</sup>。近年ではより長波長発光を示すピロロピロール誘導体の合成を目指した研究が行われており、置換基導入や $\pi$ 共役拡張による方法論が展開されている<sup>27-30</sup>。しかし所望とする発光色や発光量子収率を得ることは比較的困難である。これに小野、久枝らは、ピリジル基を持つピロロピロールを用い、フェノール、カルボン酸、スルホン酸等のブレンステッド酸を用いたブレンステッド酸-塩基相互作用を駆動力とした共結晶作成を行うことで、発光色を水色から黄色発光まで変調させることに成功した(Figure 2-2)<sup>31</sup>。この発光色の制御は、ピリジル基のプロトン化に伴い分子内電荷移動(CT)相互作用の変化を誘起するとともに、ピリジル基とブレンステッド酸の $pK_a$ 差の変化に伴い、分子内CT相互作用の程度が変化することで達成されている。

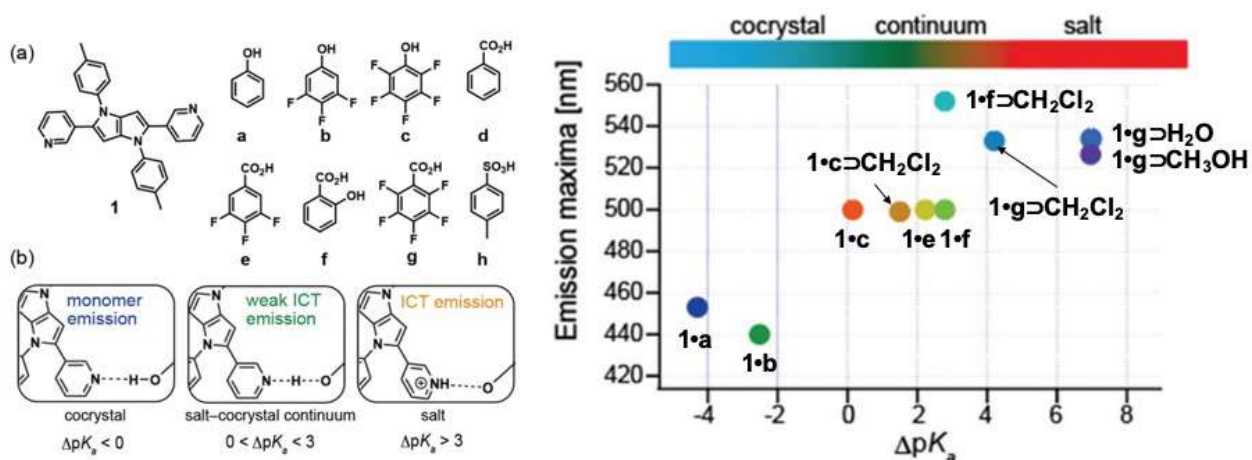


Figure 2-2. ブレンステッド酸-塩基相互作用によるピロロ[3,2-*b*]ピロールの発光色の変調<sup>31</sup>

### 2-1-3. 本章の目的と概要

以上より本研究では、ルイス酸-塩基複合体を利用したピロロピロール誘導体からなる有機固体発光材料の創製を検討した。具体的には、シアノ基を有するピロロ[3,2-b]ピロール誘導体(1)とルイス酸性の強いトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFB)の共結晶化を検討した(Figure2-3)。化合物 1 は固体及び溶液固体中でそれぞれ中程度から高い発光量子収率を示すことから選択された。また、化合物 1 はピロロピロール骨格の5位にシアノフェニル基を有しており、ホウ素-窒素(B-N)錯形成を介して TPFB に配位できることが予想された。更に、強い電子求引基として働く TPFB の導入により、1 の電子状態に直接摂動を与えることができると予想した。B-N 錯体の調製方法として、溶液中からの再結晶法、及びミキサーミルでの混合磨砕による固相合成法を検討した。実際に得られた B-N 錯体は、固体中において高い発光量子収率を維持したまま黄色発光波長の長波長化を達成した。更に、分子運動を抑制し無輻射失活を減少させるパッキングや C-H...F 水素結合<sup>32-34</sup>の形成により、2 は結晶化誘起発光増強を示すことを明らかとした。

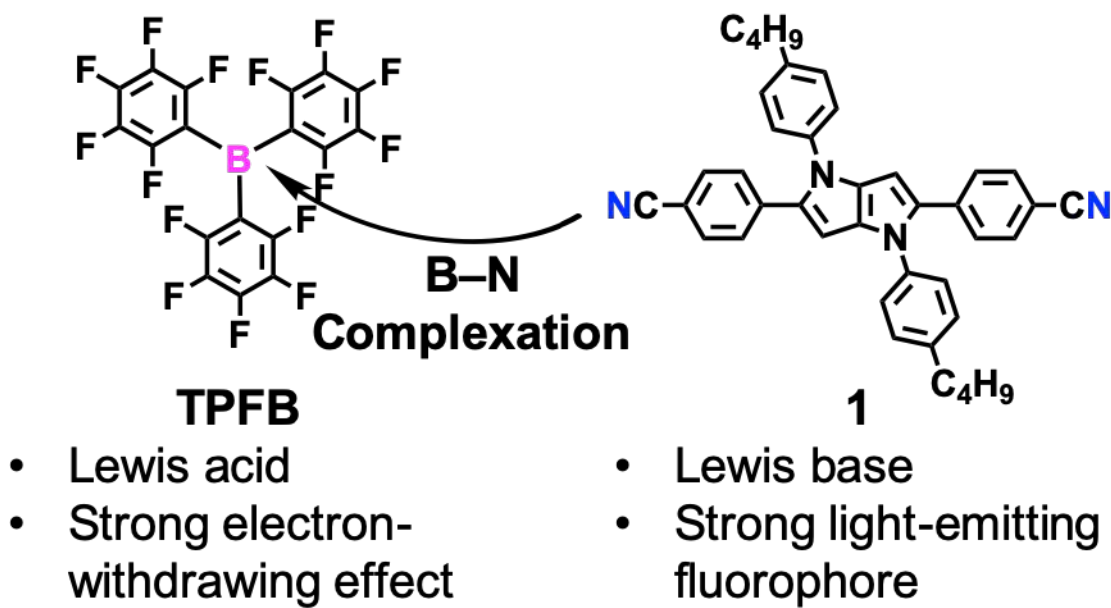


Figure 2-3. 本章で用いる化合物

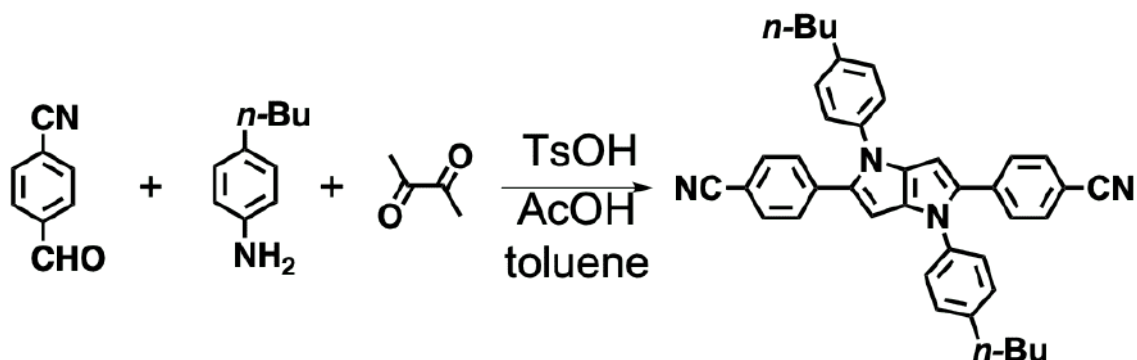


## 2-2. 実験項

### 2-2-1. 合成

化合物 4,4'-(1,4-bis(4-buthylphenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole-2,5-diyl)dibenzonitrile(**1**)は既報<sup>35</sup>に従い合成した。TPFB は精製せずそのまま使用した

#### 2-2-1-1. 化合物 4,4'-(1,4-bis(4-buthylphenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole-2,5-diyl)dibenzonitrile (**1**)の合成



Scheme 2-2. 4,4'-(1,4-bis(4-buthylphenyl)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole-2,5-diyl)dibenzonitrile (**1**)の合成

既報<sup>35</sup>に従い、還流管付き 50 mL 二口ナスフラスコ中で、*n*-ブチルアニリン (298 mg, 2.0 mmol)、4-シアノベンズアルデヒド (262 mg, 2.0 mmol)、*p*-トルエンスルホン酸 1 水和物 (69 mg, 0.40 mmol)を、氷酢酸 (1.5 mL)とトルエン (1.5 mL)の混合溶媒中で 90 °C、30 分間加熱攪拌した。続いて反応溶液に過塩素酸鉄(III) (20 mg)を加えたのち、ジアセチル (88  $\mu$ L, 1.0 mmol)を加えた。得られた反応溶液を 3 時間、90 °C で加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して沈殿を生成した後、アセトニトリルで洗浄しながら沈殿を濾別した。沈殿を酢酸エチルで再結晶した後、真空乾燥させ目的とするシアノ基を有するピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体(**1**)の黄色粉末を 212 mg 収率 37%で得た。

#### 2-2-1-2. 再結晶法によるホウ素-窒素錯体(**2**)の合成

25 mL 丸底フラスコに、**1** (144 mg, 0.25 mmol)と TPFB (256 mg, 0.50 mmol)を 20 mL のクロロホルムに溶解させ、混合物を大気下で終夜攪拌した。溶媒を留去した後得られた固体を 10 mL のクロロホルムで希釈した。希釈したクロロホルム溶液に 10 mL の *n*-ヘキサンを加えた後、70 °C で加熱濃縮した。溶液を室温まで冷却して、橙色粉末が析出した。橙色の析出物を 40 °C で 2 時間真空乾燥させ、目的とする化合物 **2** の橙色結晶を収量 366 mg、収率 91%で得た。**2** の単結晶は **2** のクロロホルム溶液を 60 °C で溶媒を揮発させることで得た。



### 2-2-1-3. 固相合成法によるホウ素-窒素錯体(3)の合成

7 mL のステンレスジャーに **1** (114 mg, 0.20 mmol)、**TPFB** (205 mg, 0.40 mmol)及び 100  $\mu$ L の *n*-ヘキサンを加え、Retsch MM400 ミキサーミルを用いて 30 Hz で 1 時間混合磨砕して、橙色粉末を得た。生成物を 40 °C、2 時間で真空加熱して、橙色の粉末を得た。

### 2-2-2. 単結晶 X 線構造解析

単結晶をループにマウントし、グラファイトで単色光化した Mo-K $\alpha$  線 ( $\lambda=0.71073$  Å)及びリガク XtaLAB mini CCD 回折計を用いて 123 K で測定した。集めたデータは CrysAlisPro<sup>36</sup> を使用して積分、修正し、スケール化した。SHELXT (Sheldrick, 2015)<sup>37</sup>、Intrinsic Phasing 及び SHELXL (Sheldrick, 2015)<sup>38</sup> を用いて精密化した。全ての非水素原子は異方性温度因子で精密化した。水素原子位置は計算によって算出し構造因子に含めたが、精密化の際には計算に含めなかった。グラフィックインターフェースとして Olex2<sup>39</sup> を用いた。

### 2-2-3. 構造解析

<sup>1</sup>H NMR スペクトルは Bruker AVANCE-500 K-S NMR 分光器 (500 MHz)を用いて測定した。内部標準としてテトラメチルシランを用いた。粉末 X 線回折 (PXRD)は Cu-K $\alpha$  を線源とする回折計を利用したリガク SmartLab で測定した。PXRD 測定に際して結晶は乳鉢と乳棒で優しく粉砕処理を施した。シミュレーションパターンは単結晶 X 線構造解析の結果から得た。熱重量 (TG)分析は TG/DTA7300 (日立ハイテクサイエンス)を用いて、窒素雰囲気下 10 K min<sup>-1</sup> で加熱し、303~773 K で測定した。固体の赤外吸収スペクトルは日本分光 460Plus 型赤外分光光度計を用いて、サンプルの粉末を含む臭化カリウムペレットを圧力成型して測定した。溶液の赤外吸収スペクトルは同分光器を用いて塩化ナトリウムを窓板とする溶液セルを用いて、室温大気下で測定した。分子間相互作用は CrystalExplorer<sup>40</sup> を用いて Hirshfeld 表面解析<sup>41</sup> を行い視覚化した。

## 2-2-4. 光学特性評価

拡散反射 UV-vis スペクトルは積分球付き JASCO V-670 分光器 (日本分光)を用いて測定した。固体、溶液の蛍光スペクトル及び励起スペクトルは日立 F-7000 蛍光分光器にて測定した。溶液の UV-vis スペクトルは分光光度計 U-3900H (日立ハイテクサイエンス)で測定した。溶液サンプルはサンプル調製から数時間から終夜静置した後測定した。蛍光スペクトルは、スキャン速度 240 nm/min、励起スリット 5.0 nm、蛍光スリット 5.0 nm で 430 ~ 800 nm で測定した。固体の絶対発光量子収率は C9920-02 (浜松フォトニクス)を用いて、420 nm で励起して測定した。時間分解発光寿命は Quantaaurus-Tau C11367-02 (浜松フォトニクス)で時間相関単一光子計数法を用いた。励起波長は 405 nm で、発光波長は各極大発光のピーク波長を用いて測定した。過渡減衰に対する減衰定数とフィッティングパラメーター ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, A_1, A_2, A_3$ )は Quantaaurus-Tau のソフトウェアを用いて決定した。

## 2-2-5. 会合定数の算出

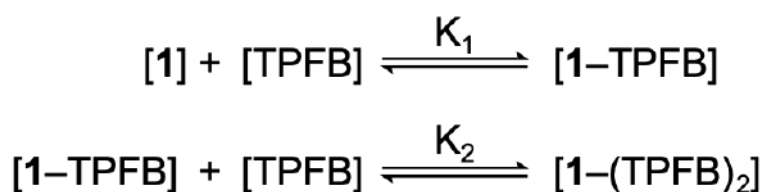
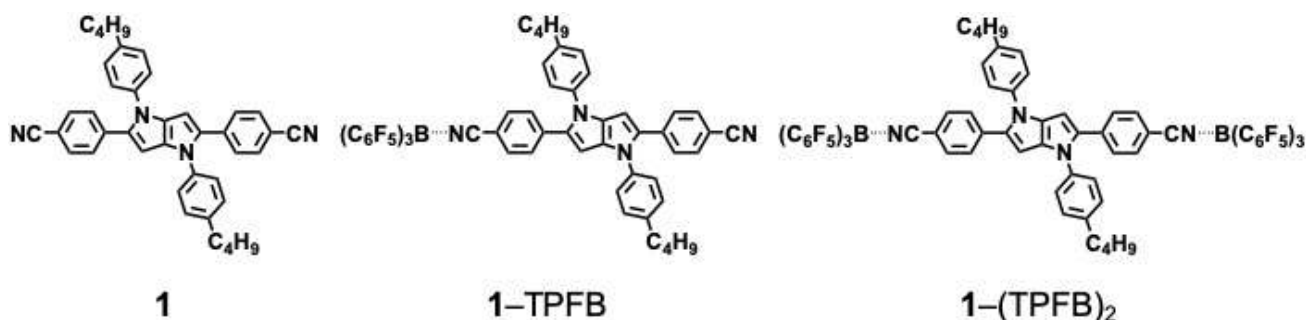


Figure 2-4. ホウ素-窒素錯体の構造式とその平衡式

1 (0.05 mmol)を 5 mL の重クロロホルムに溶解させ、10 mM のストック溶液 A を調製した。また、TPFB (0.05 mmol)を 5 mL の重クロロホルムに溶解させ、10 mM のストック溶液 B を調製した。Table 2-1 に従い、ストック溶液 A とストック溶液 B を混合し、299 K で <sup>1</sup>H NMR を測定した。

Table 2-1. ストック溶液 A 及び B の混合比

[1] (mM)	[TPFB] (mM)	Stock A (mL)	Stock B (mL)
10	0	0.50	0
10	1	0.49	0.01
10	2	0.48	0.02
10	3	0.47	0.03
10	5	0.45	0.05
10	7	0.43	0.07
10	10	0.40	0.10
10	15	0.35	0.15
10	20	0.30	0.20
10	25	0.25	0.25
10	30	0.20	0.30
10	40	0.10	0.40
10	50	0	0.50

UV-vis スペクトル測定からも会合定数の算出を試みた。**1** (0.25 mmol) を 25 mL のクロロホルムに溶解させ、10 mM のストック溶液 C を調製した。また、**TPFB** (0.25 mmol) を 25 mL のクロロホルムに溶解させ、10 mM のストック溶液 D を調製した。Table 2-2 に従い、ストック溶液 C、ストック溶液 D 及びクロロホルムを混合し、室温で UV-vis スペクトルを測定した。得られた吸光度に対して、BindFit v0.5<sup>42-44</sup> を用いてフィッティングを行い、会合定数を算出した。

Table 2-2. ストック溶液 C 及び D とクロロホルムの混合比

Equivalent of TPFB to 1	Stock C (μL)	Stock D (μL)	Chloroform (μL)
0	500	0	4500
0.1	500	50	4450
0.2	500	100	4400
0.3	500	150	4350
0.4	500	200	4300
0.5	500	250	4250
0.6	500	300	4200
0.7	500	350	4150
0.8	500	400	4100
0.9	500	450	4050
1.0	500	500	4000
1.1	500	550	3950
1.2	500	600	3900
1.3	500	650	3850
1.4	500	700	3800
1.5	500	750	3750
1.6	500	800	3700
1.7	500	850	3650
1.8	500	900	3600
1.9	500	950	3550
2.0	500	1000	3500
2.5	500	1250	3250
3.0	500	1500	3000
3.5	500	1750	2750
4.0	500	2000	2500
4.5	500	2250	2250
5.0	500	2500	2000

## 2-2-6. 密度汎関数法による分子軌道計算

B3LYP を混成汎関数に、6-31G(d)を基底関数とし、Gaussian 09<sup>45</sup> で計算した。原子座標は単結晶 X 線構造解析の結果を用いた。

## 2-3. 実験結果及び考察

### 2-3-1. 合成

既報<sup>35</sup>に従い *n*-ブチルアニリン、4-シアノベンズアルデヒド、ジアセチル及び *p*-トルエンスルホン酸 1 水和物を氷酢酸とトルエンの混合溶媒中 90 °C で還流することで、シアノ基を有するピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体(**1**)の黄色の粉末を収率 37% で得た。**1** の元素分析の結果は C 83.97%、H 6.38%、N 9.78% であり、計算値 C 83.88%、H 6.34%、N 9.78% と誤差 0.3% 以内で一致した。各種同定データは既報<sup>46</sup> と一致した。**1** 当量の **1** に対して 2 当量の **TPFB** をクロロホルム溶液中で 1 日攪拌した後、クロロホルム/*n*-ヘキサン溶液より再結晶を行うことで橙色の錯体 **2** を収率 91% で調製した。**2** の元素分析の結果は C 56.98%、H 2.26%、N 3.71% であり、この値は **1** に対して **TPFB** が 2 当量配位した時の計算値 C 57.17%、H 2.27%、N 3.51% と誤差 0.3% 以内で一致した。

### 2-3-2. 化合物(**1**)及びホウ素-窒素錯体(**2**)の構造解析

**1**、**2** の単結晶は、それぞれの化合物をクロロホルムに溶解させ、60 °C でゆっくり溶媒を揮発させることで得た。単結晶 X 線構造解析 (SCXRD) の結果を Figure 2-5 に示す。**2** は、**1** のシアノ基と **TPFB** のホウ素原子の間にホウ素-窒素(B-N)結合が形成され、その結合長は 1.580 Å であった。またシアノ基の三重結合の結合長を比較すると **1** は 1.146 Å、**2** は 1.139 Å となり、**TPFB** の導入に伴い **2** のシアノ基の結合距離は 0.007 Å 短くなった。

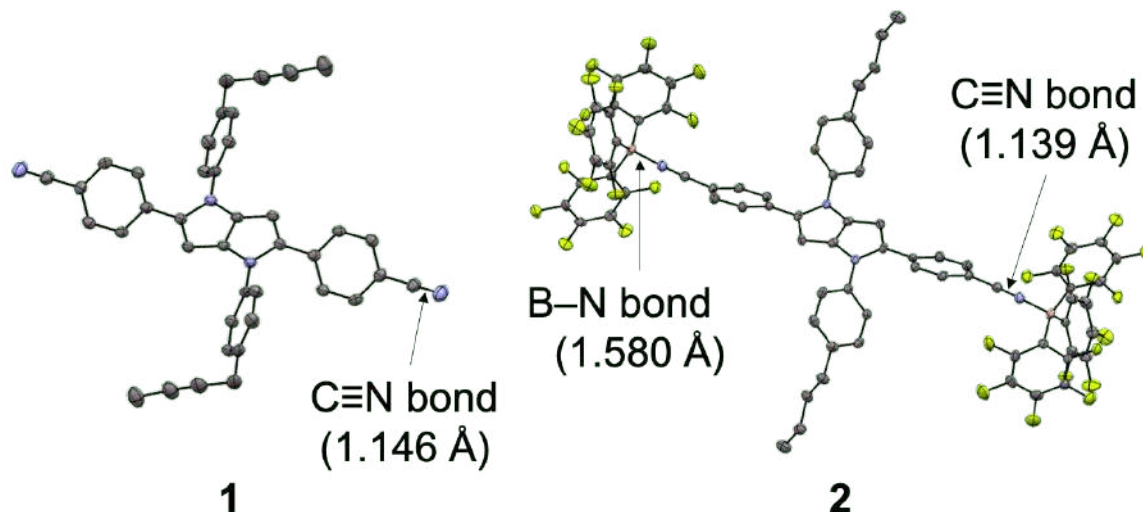


Figure 2-5. **1** 及び **2** の ORTEP 図。温度因子は 50% に設定した。

**1** 及び **2** におけるフーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル測定を行ったところ、シアノ基のピークは 2224  $\text{cm}^{-1}$ 、及び 2304  $\text{cm}^{-1}$  であり、**TPFB** の導入に伴いシアノ基のピークは **1** と比較して 80  $\text{cm}^{-1}$  の長波数シフトを示した (Figure 2-6)<sup>47,48</sup>。これらの挙動は、**TPFB** の電子求引性によりシアノ基の結合強度が強まったためと考えられる。

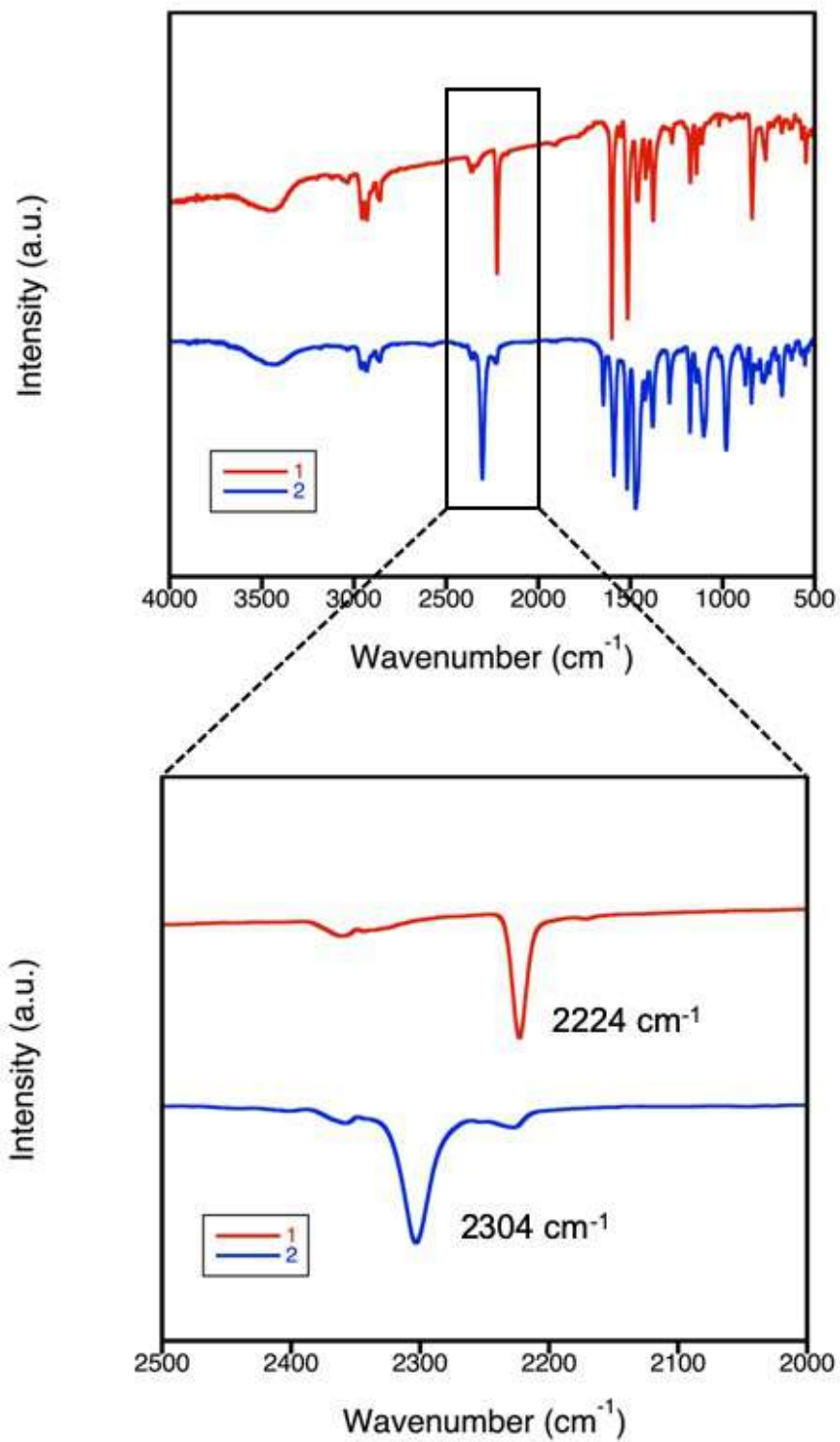


Figure 2-6. 1 及び 2 の IR スペクトルとシアノ基領域の拡大図

また **2** の単結晶 X 線構造を用いた Hirshfeld 表面分析<sup>41</sup>を行ったところ、シアノフェニル基の水素原子と **TPFB** のペンタフルオロフェニル基のフッ素原子間の中で C-H...F 水素結合(2.374 Å と 2.513 Å)が観測された(Figure 2-7)。

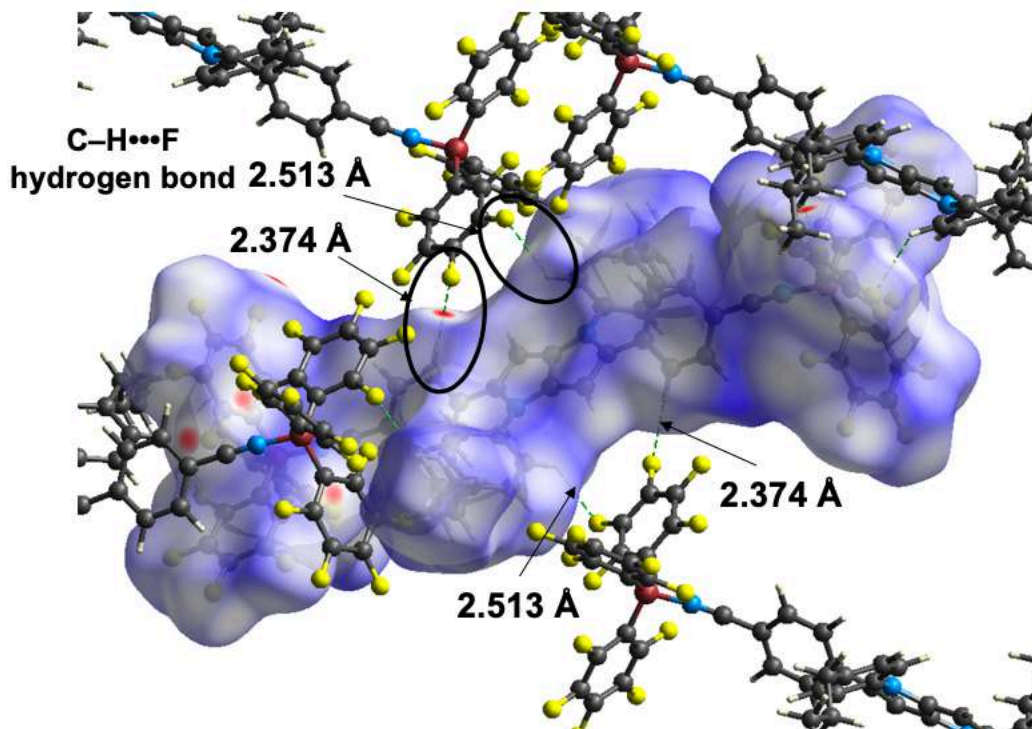


Figure 2-7. 2 の Hirshfeld 表面分析

TG 分析を行ったところ、**2** は **1** と異なる重量減少挙動を示した(Figure 2-8)。**1** の構造は 320 °C で破壊されたが、**1** 由来の熱分解に由来するものと考えられる。一方で **2** の構造は 281 °C と 330 °C にて 2 段階の重量減少が観測された。この熱分解の挙動の違いは、錯体の形成に由来すると考えられる。クロホルム/*n*-ヘキサンからの再結晶で得た **2** の PXRD パターンは、SCXRD のシミュレーションパターンと一致した(Figure 2-9)。



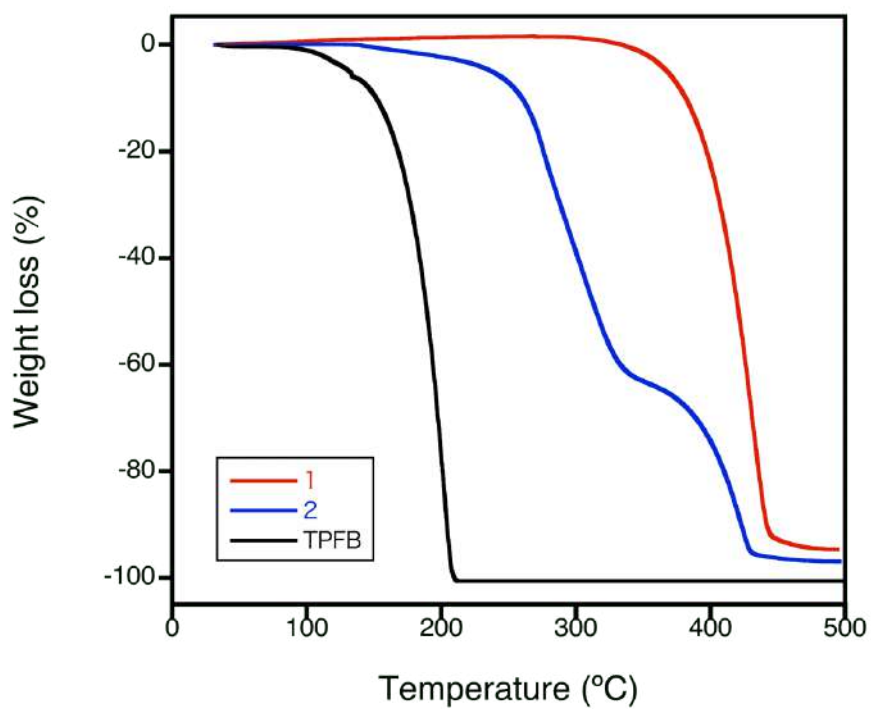


Figure 2-8. 1、2 及び TPFB の熱重量減少挙動

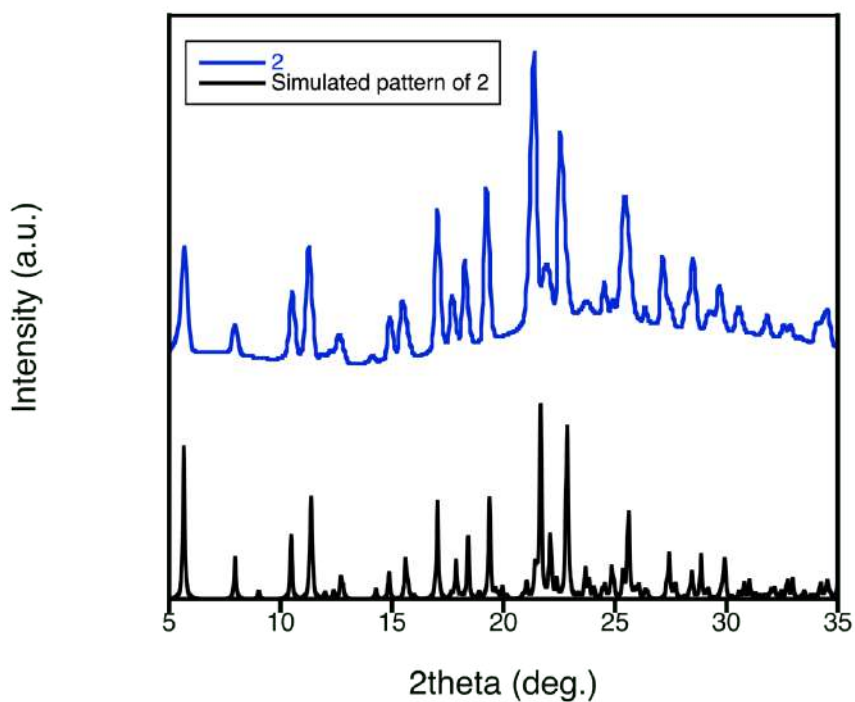


Figure 2-9. 2 の粉末 X 線回折パターンと 2 の単結晶 X 線構造解析に基づくシミュレーションパターン

### 2-3-3. 固相合成法で調製したホウ素-窒素錯体(3)の構造解析

錯体は、ミキサーミルでの混合磨砕による固相合成法によっても合成できることを見出した。具体的には、**1**と2当量のTPFBと添加物として*n*-ヘキサン100 μLを加えた後、Retsch 400 ミキサーミルを用いて30 Hz、60分で混合粉砕するLiquid assisted grindingを行った。得られた橙色の粉末を**3**と定義する。**3**のPXRD測定及びTG分析による同定を試みた。**3**のPXRDパターンは先述の**2**のSCXRDのシミュレーションパターンと一致したが、ピーク強度は低くブロードニングしていたことから、**3**の結晶性は低いことが示唆された(Figure 2-10 及び 2-11)。

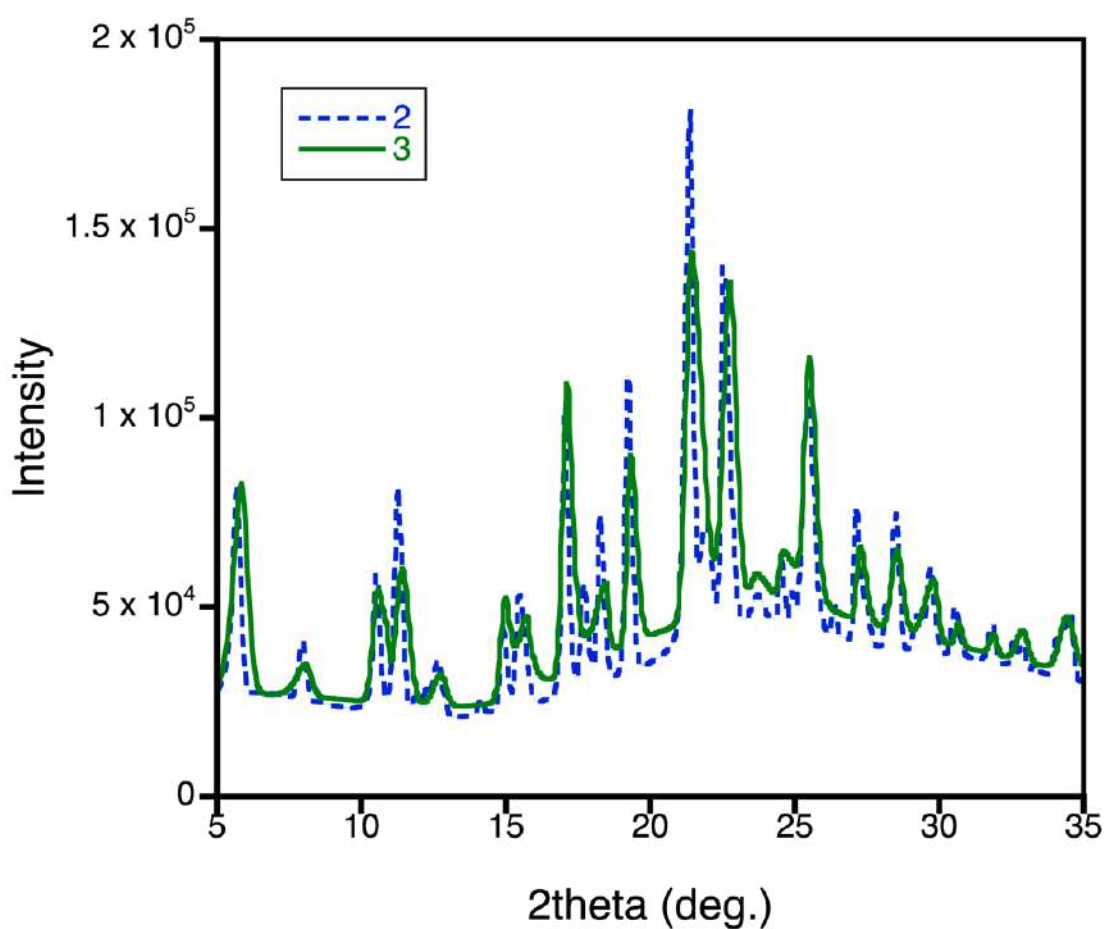


Figure 2-10. 2 及び 3 の粉末 X 線回折パターン

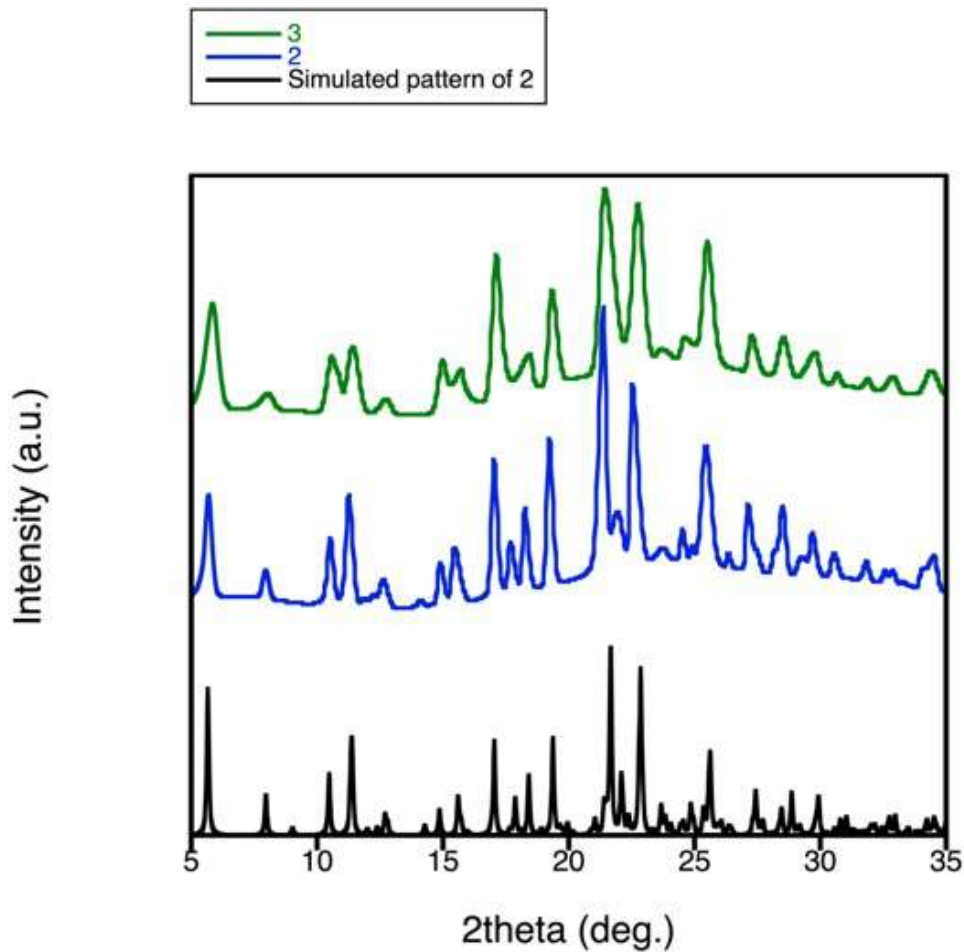


Figure 2-11. 2 及び 3 の粉末 X 線回折パターンと 2 の単結晶 X 線構造解析に基づくシミュレーションパターン

FT-IR スペクトルを測定したところ、固相合成法で得た **3** のシアノ基のピークが  $2305 \text{ \AA}$  であり、再結晶法で得た **2** のピークと一致した(Figure 2-12)。固相合成法で調製した **3** の TG 分析を行ったところ、再結晶法で調製したサンプルと同じ重量減少挙動を示した(Figure 2-13)。以上の結果から、固相合成法においても B-N 錯体を生成できることが明らかとなった。

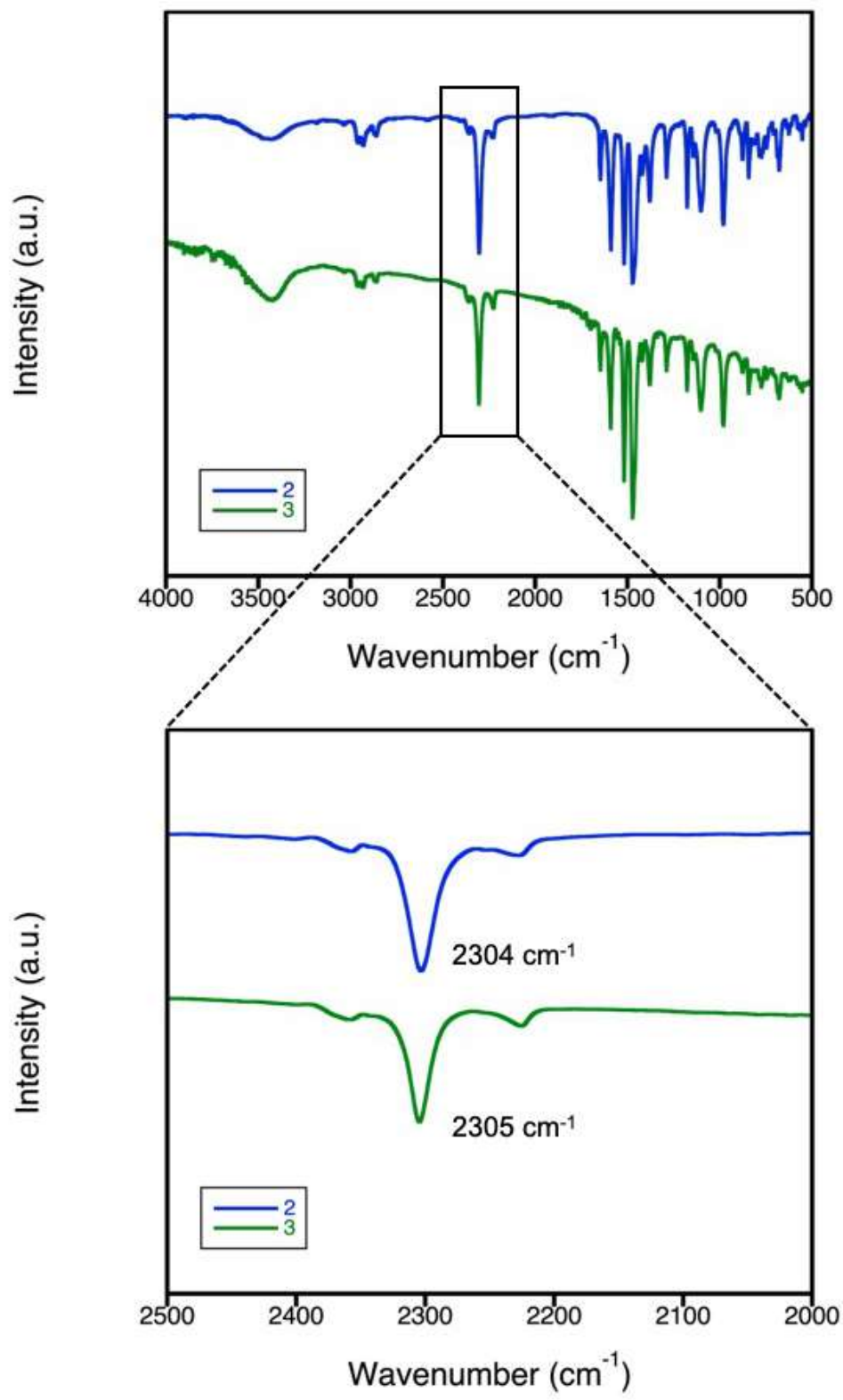


Figure 2-12. 2 及び 3 の IR スペクトルとシアノ基領域の拡大図

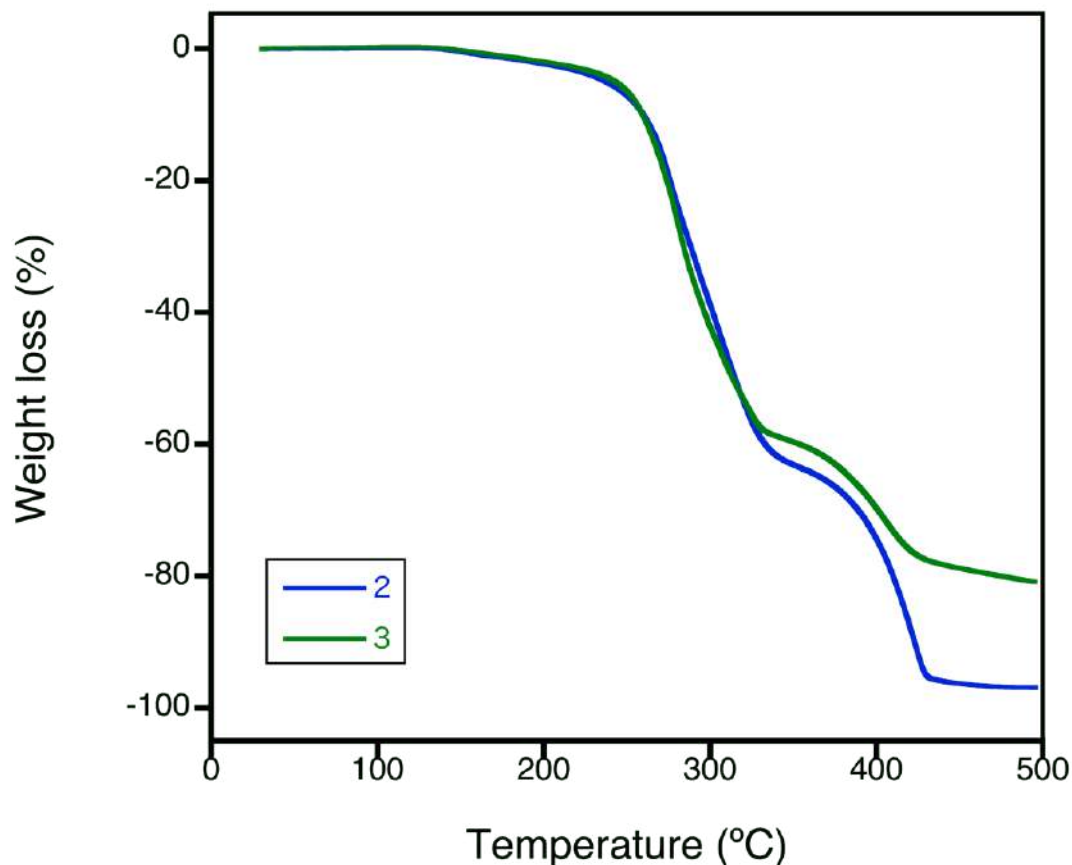


Figure 2-13. 2 及び 3 の熱重量減少挙動

#### 2-3-4. ホウ素-窒素錯体の光学特性の評価

固体中における光化学特性はユニークな性質を示した(Figure 2-14(a))。積分球を用いて拡散反射 UV-vis スペクトルを測定したところ、**2** 及び **3** は **1** と比較して深色シフトを示した(Figure 2-14(b))。TPFB の配位によって、電荷移動(CT)遷移が増強されたものと考えられる。**3** では 600~700 nm 付近にショルダーが見られたが、これは凝集体に由来する吸収であると考えられる。固体状態で蛍光スペクトルを測定した結果、固体状態の **1** の蛍光スペクトルのピークトップは 488 nm であった。固体状態の **2** 及び **3** の蛍光スペクトルのピークトップはそれぞれ 560 nm と 557 nm であり、**1** と比較して 72 nm と 69 nm のレッドシフトを示した。TPFB の導入により **1** の HOMO-LUMO ギャップが縮小することで吸収スペクトルと蛍光スペクトルが長波長シフトしたと考えられる。

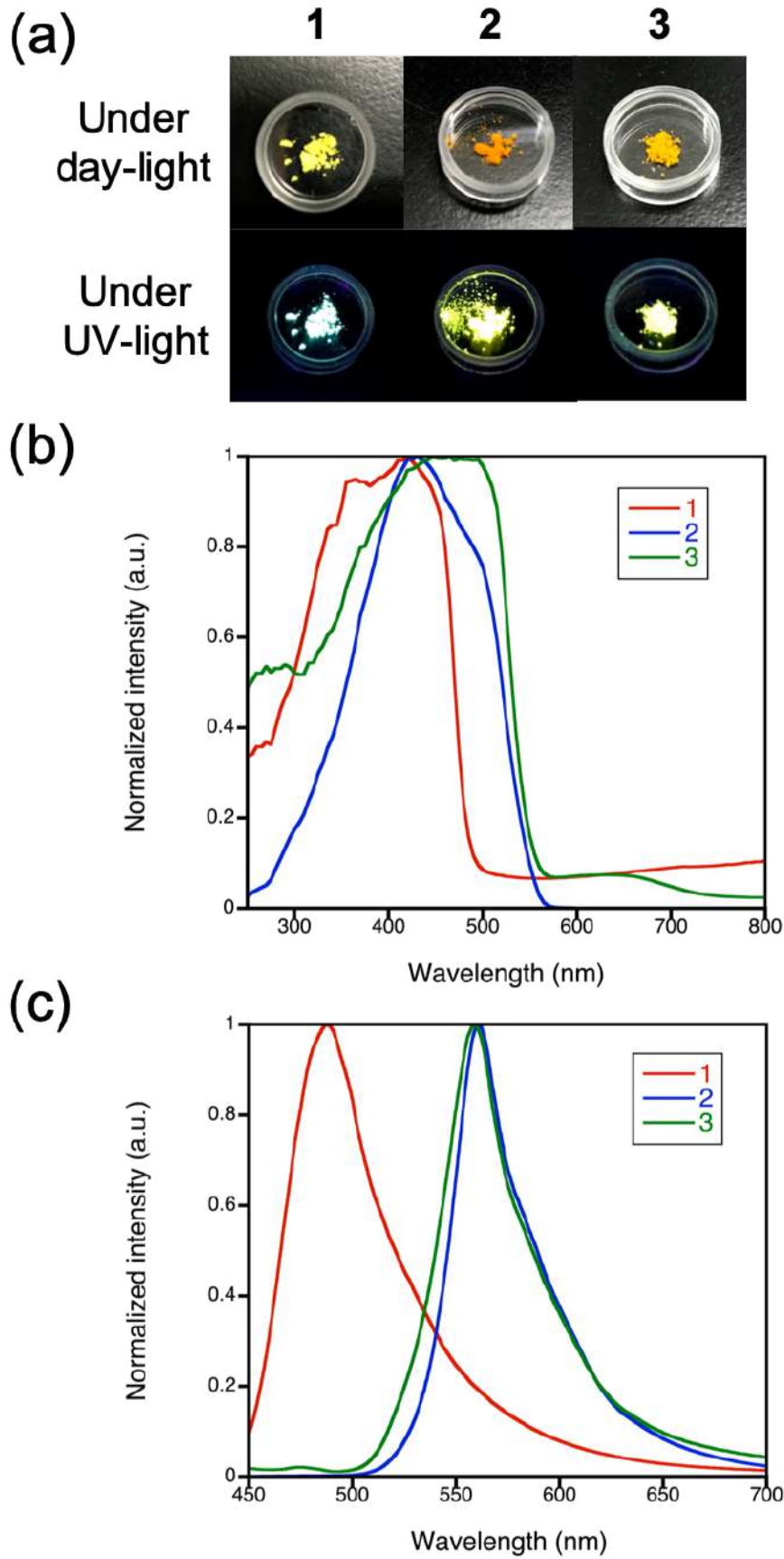


Figure 2-14. (a)1、2 及び 3 の粉末の室内灯と紫外光下の発光挙動、(b) 1、2 及び 3 の拡散反射 UV-vis スペクトル、(c) 1、2 及び 3 の固体蛍光スペクトル

絶対発光量子収率を測定したところ、**1**、**2** 及び **3** の絶対発光量子収率はそれぞれ 0.058、0.242、0.019 であった。**2** で高い量子収率が見られた要因としては C-H...F 水素結合による分子運動の抑制が生じ、無輻射失活が小さくなったものと考えられる。一方で **3** では結晶性の低下のため水素結合が効果的に形成されていないため、低い発光量子収率を示すと考えられる。実際に、**2** の結晶に混合磨砕処理をすることにより、発光量子収率が 0.01 以下まで低下した。即ち **2** は結晶化により発光強度が増大する結晶化誘起発光増強を示すことが示唆された<sup>49</sup>。**2** が結晶化誘起発光増強を示したのは、パッキングや C-H...F 水素結合<sup>34</sup> の形成により、分子運動を抑制し無輻射失活を減少させたと考えられる。蛍光寿命を測定したところ、**1** の平均蛍光寿命は 5.39 ns であり、**2** 及び **3** の平均蛍光寿命は 1.48 ns、0.28 ns であった(Figure 2-15、Table 2-3)。

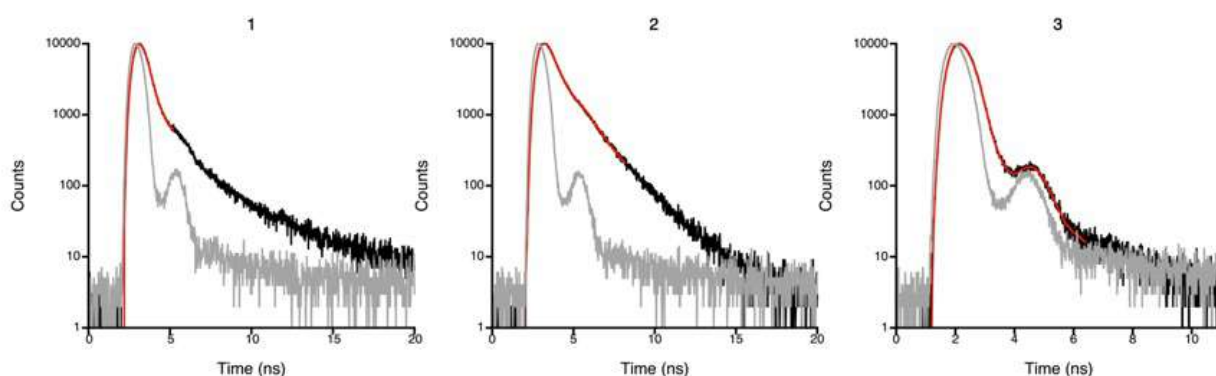


Figure 2-15. **1**、**2** 及び **3** の発光減衰挙動。発光減衰(黒線)、フィッティング(赤線)及び装置関数(灰色)

Table 2-3. **1**、**2** 及び **3** の発光寿命とフィッティングパラメータ

Sample	$\lambda$ (nm)	CHI	$\tau_{av}$ (ns)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$A_1$	$A_2$	$A_3$
<b>1</b>	488	1.19	0.67	0.24	0.70	2.56	798	138	17
<b>2</b>	561	1.00	1.00	0.30	0.68	1.58	318	227	127
<b>3</b>	561	1.08	0.20	0.04	0.18	0.73	398	583	10

**2** の溶液中での発光特性を調べるために蛍光スペクトルを測定したところ、非極性溶媒のクロロホルムでは 1 mM では B-N 錯体由来の 523 nm の黄緑色発光を示した(Figure 2-16)。一方で極性溶媒のアセトン及びメタノールの 1 mM の溶液では、錯体が解消され **1** 由来の 478 nm 付近にシアン色の発光が確認された。このスペクトルは **1** の 1 mM クロロホルム溶液と良い一致を示した。これは極性溶媒分子と **TPFB** の間で B-O 錯体が形成されることで、**2** の錯体が乖離したためだと考えられる。また **2** の発光特性の濃度依存性を確認したところ、1 mM 以上のクロロホルム溶液では B-N 錯体由来の 523 nm の黄緑色発光を示した(Figure 2-17)。100、10、1  $\mu$ M、では 478 nm のシアン色の発光が確認され、B-N 錯体が乖離した **1** 由来の発光と一致したことから、**2** は高濃度では錯体が形成されることが明らかとなった。



実際に **2** の 10 mM のクロロホルム溶液について IR スペクトルを測定したところ、B-N 錯体の形成に由来するシアノ基のピークシフトが確認された(Figure 2-18)。

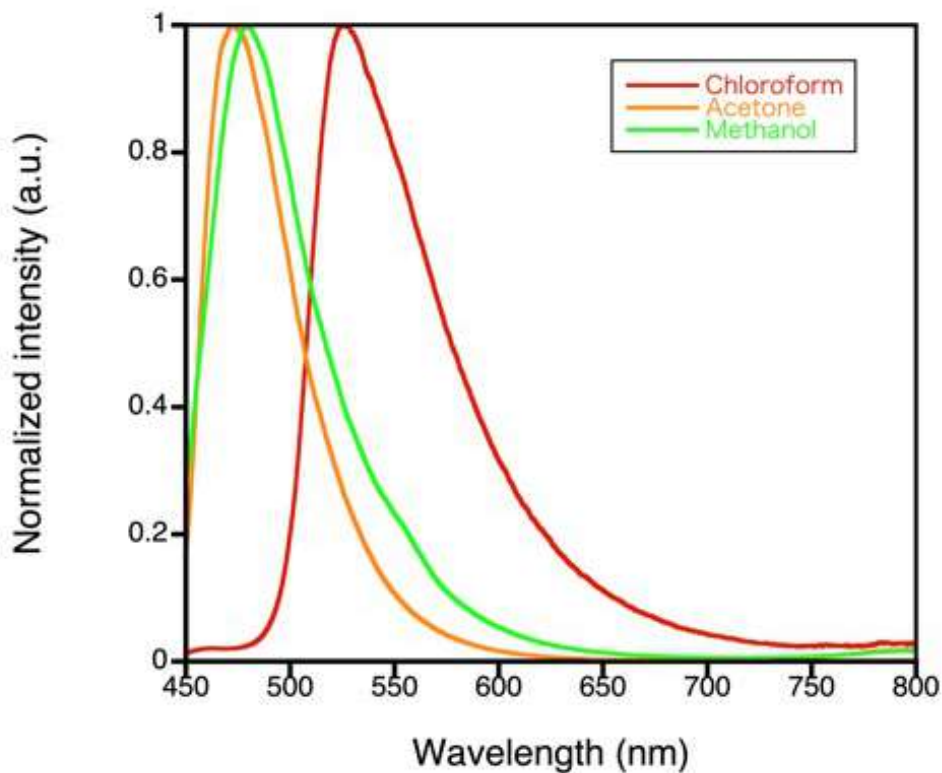


Figure 2-16. 各種溶媒中の **2** の蛍光スペクトル

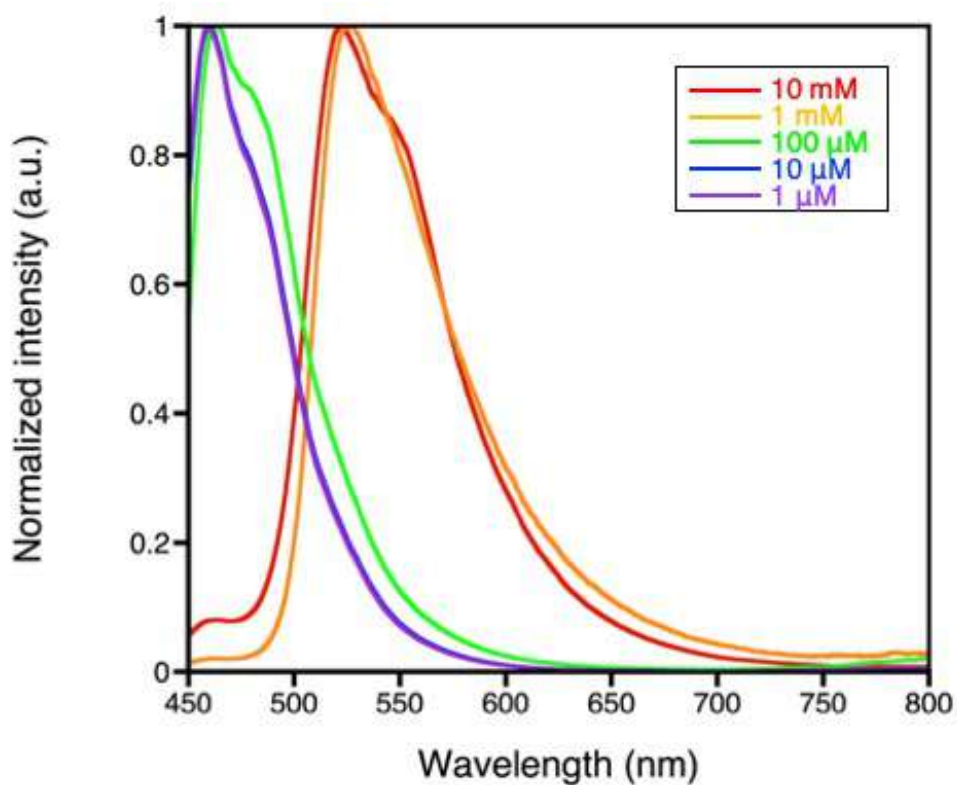


Figure 2-17. **2** のクロロホルム溶液の蛍光スペクトルの濃度依存



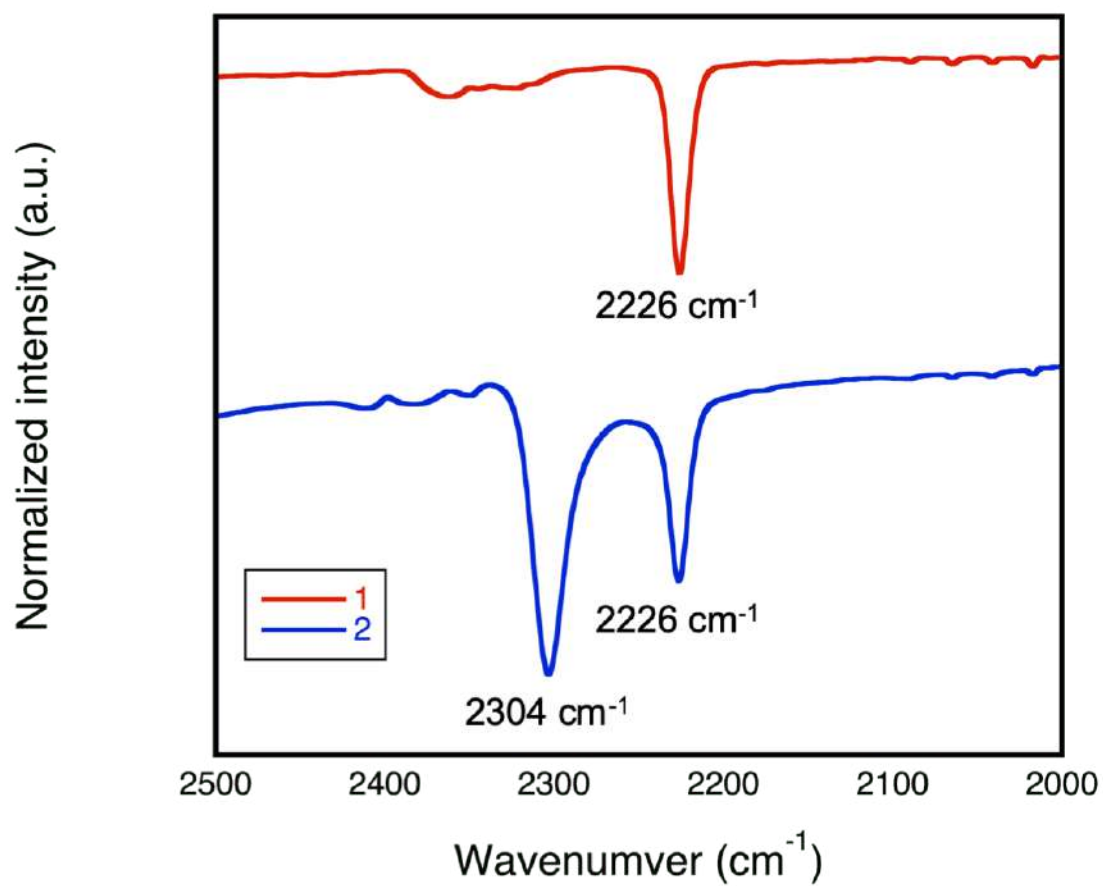


Figure 2-18. 1 及び 2 の 10 mM クロロホルム溶液の IR スペクトル

### 2-3-5. 会合定数の算出

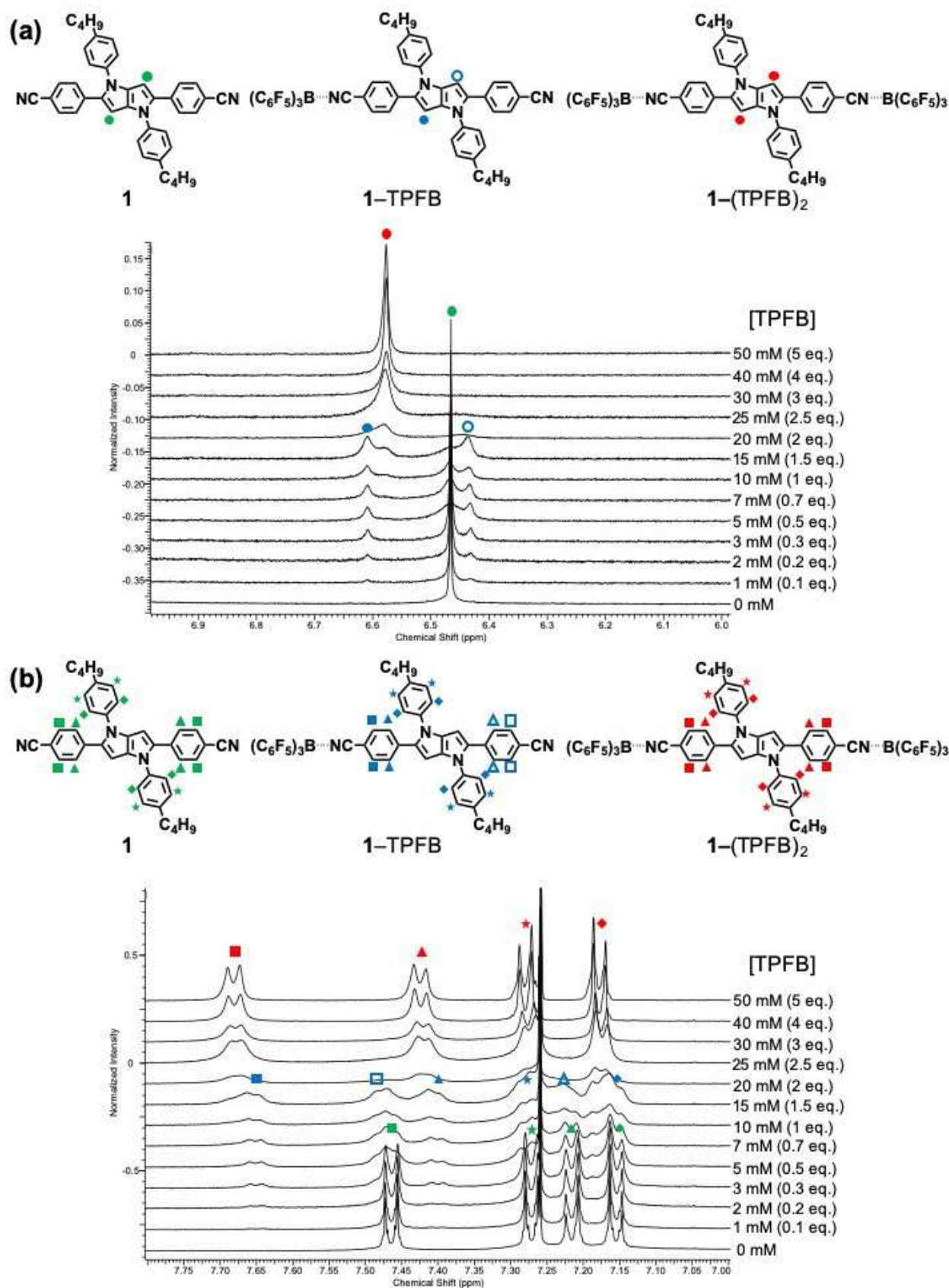


Figure 2-19. 1 ~ 50 mM の TPFB の滴定に対する **1** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、(a)ピロール環領域の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、(b)フェニル基領域の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

$$K_1 = \frac{[1-TPFB]}{[1][TPFB]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[1-(TPFB)_2]}{[1-TPFB][TPFB]} \quad (2)$$

$$[TPFB] = [TPFB]_0 - [1-TPFB] - 2 [1-(TPFB)_2] \quad (3)$$

<sup>1</sup>H NMR の結果、**1**、**1-TPFB**、**1-(TPFB)<sub>2</sub>** 由来のピークがそれぞれ独立して確認された。**1**、**1-TPFB**、**1-(TPFB)<sub>2</sub>** 由来のピークがそれぞれ独立して確認されたことから、NMR のタイムスケールでは **TPFB** の遅い交換反応が起こることが示唆された(Figure 2-19)。**TPFB** の交換反応が遅いことから、既報<sup>10</sup>に従い NMR の積分値が **1**、**1-TPFB**、**1-(TPFB)<sub>2</sub>** のモル比に比例すると仮定して濃度を算出し、式(1)(2)(3)より結合定数  $K_1$  及び  $K_2$  を算出した。結果、重クロロホルム溶液中 299K でそれぞれ  $741 \text{ M}^{-1}$ 、 $44 \text{ M}^{-1}$  と算出された。 $K_2$  が  $K_1$  と比較して小さいのは、**TPFB** の配位に伴い **1** の塩基性が弱まったためと考えられる。これらの値は、過去に報告された 280K 重ジクロロメタン中の pyridal[2,1,3]thiadiazole と **TPFB** からなる B-N 錯体が示した結合定数  $130 \text{ M}^{-1}$  と同等の値であった<sup>10</sup>。

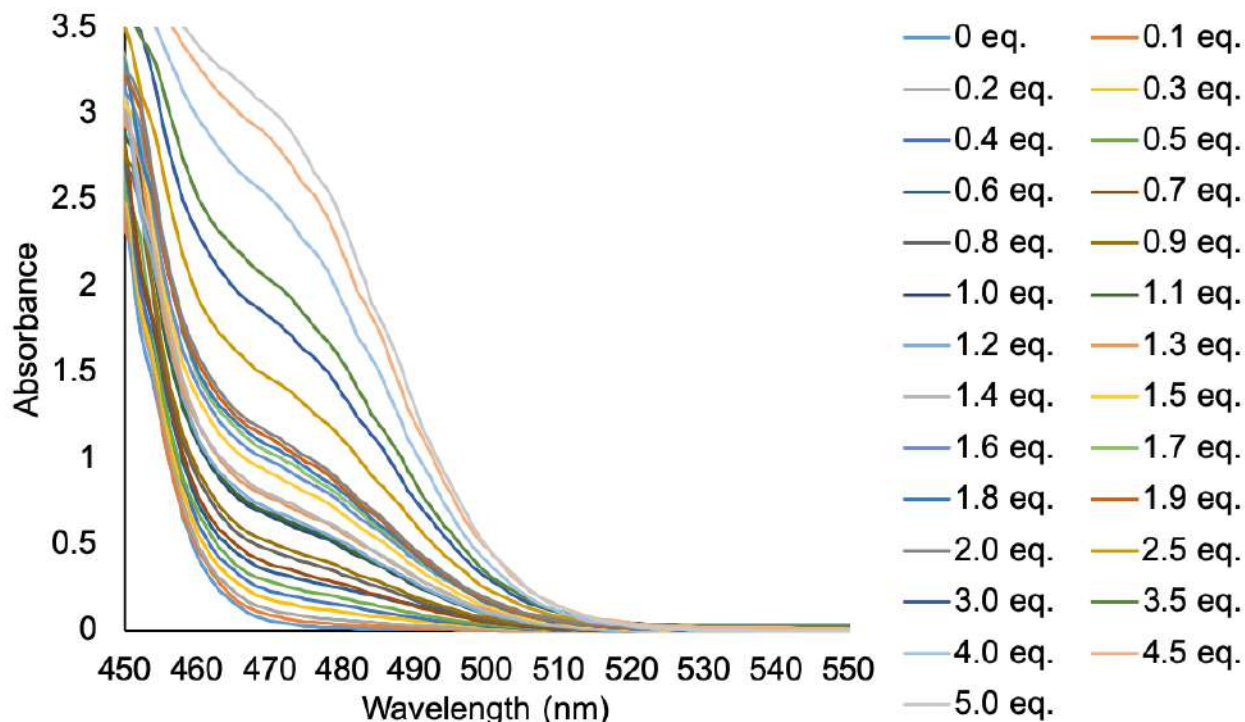


Figure 2-20. 0 ~ 5 当量の TPFB の滴定に対する **1** の UV-vis スペクトルの変化

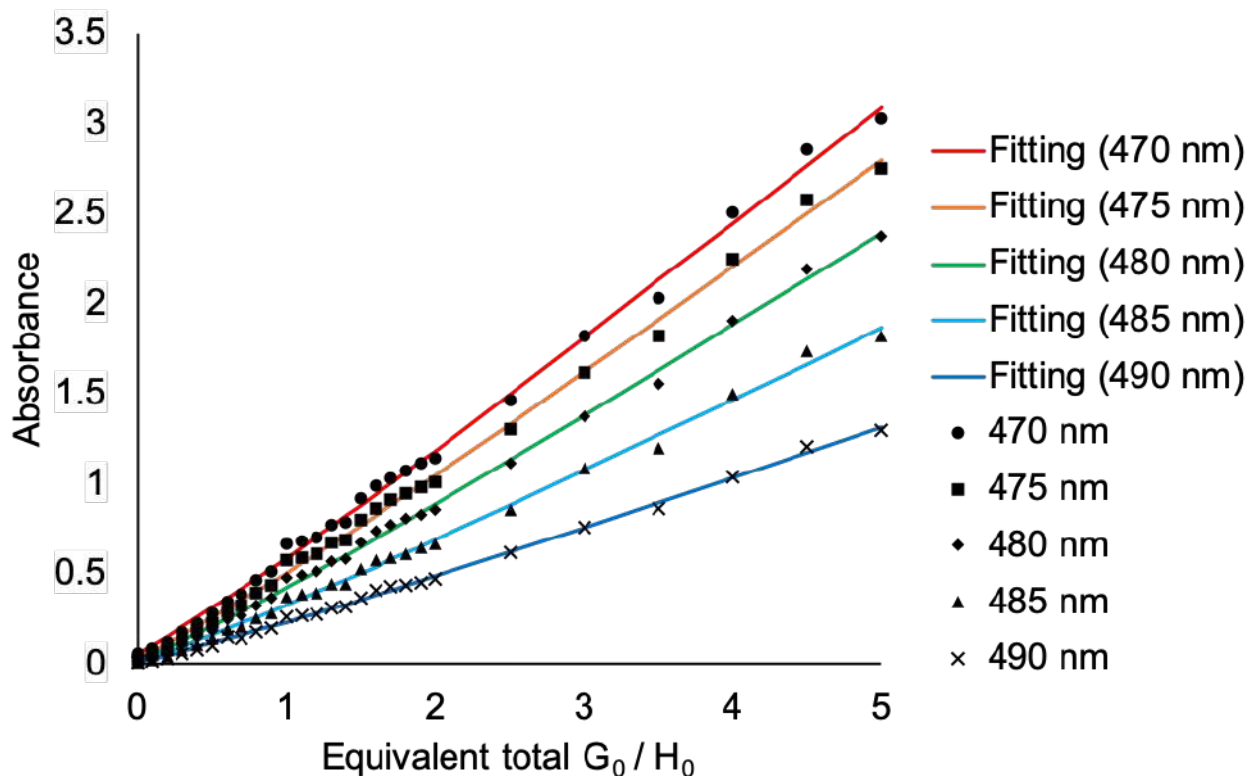


Figure 2-21. 吸光度の変化に対するフィッティング

また、UV-vis スペクトル測定を利用し BindFit v0.5 により会合定数を算出したところ、室温における  $K_1$  及び  $K_2$  はそれぞれ  $282 \text{ M}^{-1}$  と  $24 \text{ M}^{-1}$  であった(Figure 2-20、2-21 及び Table 2-4)。この結果は  $^1\text{H NMR}$  から算出した値とおおよそ一致していた。

Table 2-4. UV-vis スペクトルより算出した室温における会合定数

$K_1 (\text{M}^{-1})$	$K_2 (\text{M}^{-1})$	$K_1 \text{ error } (\%)$	$K_2 \text{ error } (\%)$
282	24	3.4	3.3

### 2-3-6. 密度汎関数法による電子摂動の確認

光学特性をより詳細に調査するために、**1** 及び **2** の密度汎関数法(DFT)による分子軌道計算を行った。結果、**1** の HOMO 及び LUMO はそれぞれ -5.20、-1.87 eV であり、**2** の HOMO 及び LUMO はそれぞれ -6.03、-3.13 eV であった(Figure 2-22)。また **1** の HOMO-LUMO ギャップは 3.33 eV に対して、**2** の HOMO-LUMO ギャップは 2.90 eV と、**2** の HOMO-LUMO ギャップは 0.43 eV 狭くなった。**2** の HOMO-LUMO ギャップの縮小は、**TPFB** の電子求引効果により **1** の電子状態に摂動を与えたためだと考えられる。

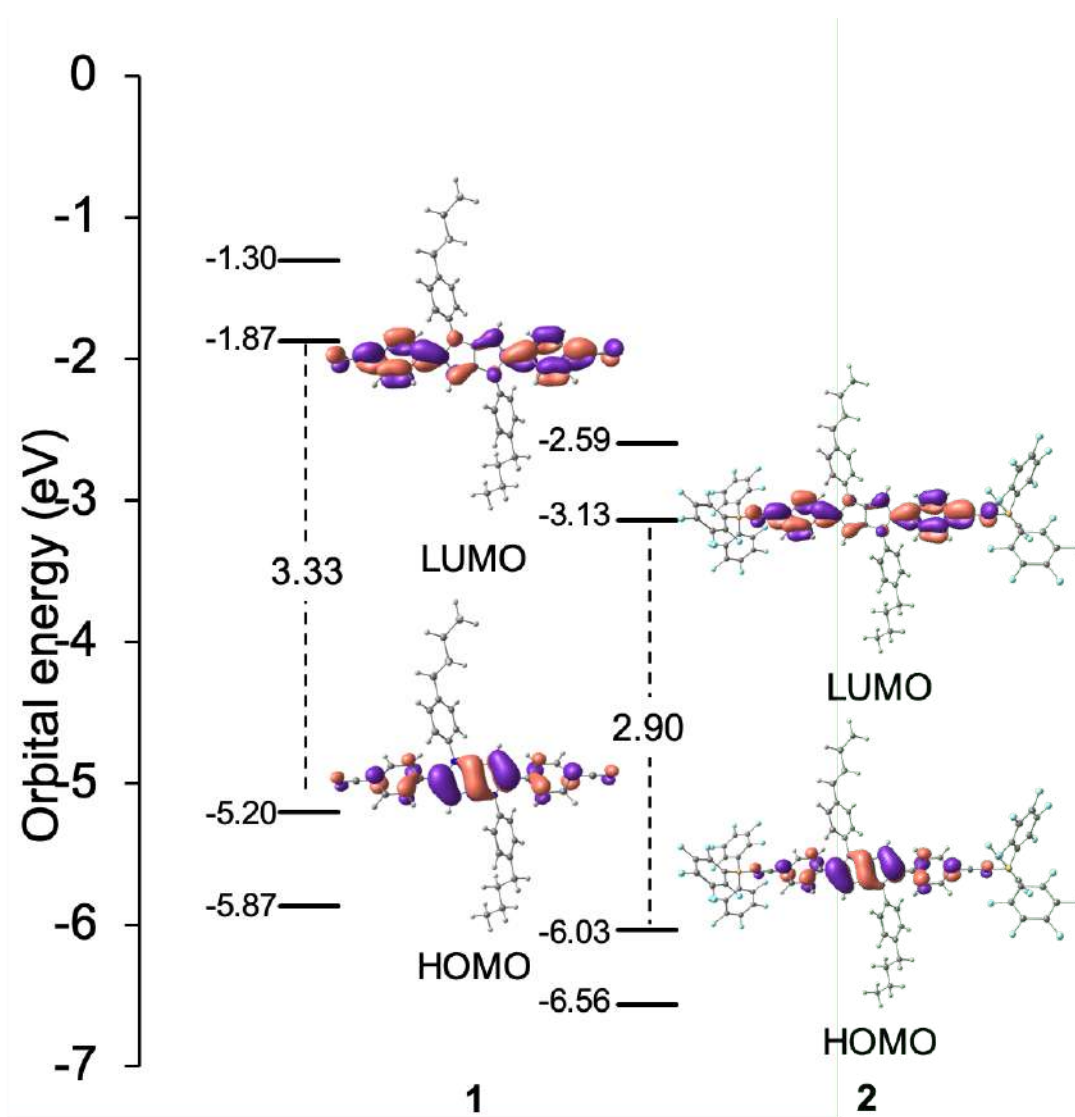


Figure 2-22. **1** 及び **2** の DFT 計算

## 2-4. 結言

本章ではシアノ基を有するピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの共結晶化を示した。ピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの共結晶の構造を、X線回折、FT-IR、熱重量分析、元素分析から確認し、ピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体のシアノフェニル基とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの間にホウ素-窒素結合が形成されたことを確認した。また固体において、複数の C-H...F 水素結合が形成されていることを明らかとした。光学特性の測定から、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランがピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体の電子状態に摂動を与えることで、吸収波長及び発光波長を長波長シフトさせることができることを明らかとした。また分子のパッキングモチーフや分子間に働く複数の C-H...F 水素結合により分子運動が抑制され、結晶化誘起発光増強を示すことが示唆された。本章で示した手法は新たな有機固体発光材料の調製法及び発光色の制御として有益であると考えられる。

## 2-5. 参考文献

1. S. P. Anthony, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 518–531.
2. S. Varughese, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 3499–3516.
3. D. Yan, D. G. Evans, *Mater. Horiz.*, **2014**, *1*, 46–57.
4. L. Sun, W. Zhu, F. Yang, B. Li, X. Ren, X. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 6009–6023.
5. W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 345–354.
6. G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883–1890.
7. F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 170–188.
8. D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 306–316.
9. G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10802–10803.
10. G. C. Welch, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4632–4644.
11. P. Zalar, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7495–7498.
12. H. Na, A. Maity, T. S. Teets, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2267–2274.
13. K. S. Choung, T. S. Teets, *ChemPhotoChem*, **2019**, *3*, 86–92.
14. T. Ono, M. Sugimoto, Y. Hisaeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9519–9522.
15. S. Hatanaka, T. Ono, Y. Hisaeda, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 10346–10350.
16. T. Ono, A. Taema, A. Goto, Y. Hisaeda, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 17487–17496.
17. T. Ono, Y. Hisaeda, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 2829–2842.
18. T. Yamakawa, Y. Yoshigoe, Z. Wang, M. Kanai, Y. Kuninobu, *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 1391–1394.
19. K. Yamaguchi, T. Murai, J.-D. Guo, T. Sasamori, N. Tokitoh, *ChemistryOpen*, **2016**, *5*, 434–438.
20. M. M. Hansmann, A. López-Andarias, E. Rettenmeier, C. Egler-Lucas, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, C. Romero-Nieto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1196–1199.
21. Y. Soltani, S. J. Adams, J. Börger, L. C. Wilkins, P. D. Newman, S. J. A. Pope, R. L. Melen, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 12656–12660.
22. A. Janiga, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stoklosa, D. T. Gryko, *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, *2*, 411–415.
23. C. S. Hawes, G. M. Ó Máille, K. Byrne, W. Schmitt, T. Gunnlaugsson, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 10080–10092.
24. R. Domínguez, N. F. Montcada, P. de la Cruz, E. Palomares, F. Langa, *ChemPlusChem*, **2017**, *82*, 1096–1104.
25. D. H. Friese, A. Mikhaylov, M. Krzeszewski, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 18364–18374.
26. S. Mishra, M. Krzeszewski, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, D. T. Gryko, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 1714.
27. M. Krzeszewski, D. Gryko, D. T. Gryko, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 2334–2345.
28. B. Sadowski, K. Hassanein, B. Ventura, D. T. Gryko, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 3183–3186.
29. M. Tasiór, G. Clermont, M. Blanchard-Desce, D. Jacquemin, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 598–608.



30. M. Banasiewicz, R. Stężycki, G. D. Kumar, M. Krzeszewski, M. Tasiór, B. Koszarna, A. Janiga, O. Vakuliuk, B. Sadowski, D. T. Gryko, D. Jacquemin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**. (DOI: 10.1002/ejoc.201801809)
31. Y. Yano, T. Ono, S. Hatanaka, D. T. Gryko, Y. Hisaeda, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 8847–8854.
32. V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8702–8710.
33. K. Reichenbacher, H. I. Süß, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 22–30.
34. H. Zhang, Y. Nie, J. Miao, D. Zhang, Y. Li, G. Liu, G. Sun, X. Jiang, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 3306–3314.
35. M. Tasiór, B. Koszarna, D. C. Young, B. Bernard, D. Jacquemin, D. Gryko, D. T. Gryko, *Org. Chem. Front.*, **2019**. (DOI: 10.1039/C9QO00675C)
36. R. C. CrysAlisPro, Tokyo, Japan. **2015**.
37. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect A*, **2015**, *A71*, 3–8.
38. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect C*, **2015**, *71*, 3–8.
39. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, H. Puschmann, *J. App. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339–341.
40. CrystalExplorer: J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2004**, *60*, 627–668.
41. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 19–32.
42. <http://app.supramolecular.org>, accessed 11<sup>th</sup> September, 2019.
43. D. B. Hibbert, P. Thordarson, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 12792–12805.
44. P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1305–1323.
45. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta Jr., F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
46. R. K. C. Balasubramanyam, R. Kumar, S. J. Ippolito, S. K. Bhargava, S. R. Periasamy, R. Narayan, P. Basak, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 11313–11323.
47. H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1724–1735.



48. W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 745–750.
49. J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 11718–11940.

## 第3章 ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の空間制御と芳香族炭化水素検出を指向した蛍光センサーへの展開

### 3-1. 緒言

#### 3-1-1. 芳香族炭化水素の検出と課題

現場における気相中の揮発性有機化合物(VOCs)や小分子の高感度かつ高選択的なリアルタイム検出は化学及び材料科学の分野において課題となっている<sup>1-12</sup>。蒸気検出は職場や家などの労働衛生や労働安全、環境モニタリングに重要である<sup>1,2</sup>。これまで開発されてきた蒸気センサーの中でも、吸収や発光の変化に基づく光学ケミカルセンサーは有用である。しかしながら、BTEX と呼ばれるベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、三種のキシレン異性体やトリメチルベンゼンといった小さい芳香族炭化水素を高感度かつ高選択的に検出する光学ケミカルセンサーの報告は限られている<sup>3,4</sup>。この原因として、先述の小さい芳香族炭化水素は不活性であり、一般的に用いられるセンシング材料と強く相互作用しないことが挙げられる。更に、それらの芳香族炭化水素は類似の分子構造を有していることから選択的同定を困難にしている。BTEX のような小さい芳香族炭化水素は主に石油や石油製品に由来して存在しており、潜在的に健康や環境に有害である。現在の VOCs の検出には操作が複雑で携帯性に乏しく、精巧で高価な分析機器が用いられている<sup>5,6</sup>。そのため、シンプルな分析で現場での実用性を高めるような、小さい芳香族炭化水素を簡便で高感度、高選択的に検出する手法を開発することは重要である<sup>1-12</sup>。

#### 3-1-2. 色や発光色で検出する芳香族炭化水素のケミカルセンサーの分子設計

過去二十年間、固体基板上に固定化した有機色素<sup>13,14</sup>、 $\pi$ 共役高分子<sup>15-18</sup>、金属錯体<sup>19-25</sup>、金属有機構造体/配位高分子<sup>26-34</sup>、多孔性有機結晶<sup>35-37</sup>、大環状化合物<sup>38</sup>や交差反応型センサーアレイ<sup>39,40</sup>に基づく光学ケミカルセンサーが報告されてきた。中でも Swager らは多孔性 $\pi$ 共役高分子フィルムを用いた蛍光の消光に基づく芳香族ニトロ化合物蒸気の高感度検出を報告した(Figure 3-1)<sup>17,18</sup>。北川らは turn-on 型の非線形的な応答を示す蛍光発光に基づく配位高分子を用いたトルエン蒸気を検出を報告した<sup>30</sup>。これらの先行研究に見られるように、蒸気の光学ケミカルセンサーの分子設計として、(1)ゲストの小さい有機化合物がホストのマトリックスを拡散できるような多孔性空間を有すること、(2)ゲスト分子とホストのマトリックス間に $\pi$ - $\pi$ スタッキングや電荷移動(CT)相互作用、水素結合といった効果的な分子間相互作用が働くこと、が重要であると考えられる。更に、目的とする化合物に応答して turn-on の応答を示すような蛍光検出は高感度検出と低バックグラウンドシグナルを達成するのに重要と考えられる。

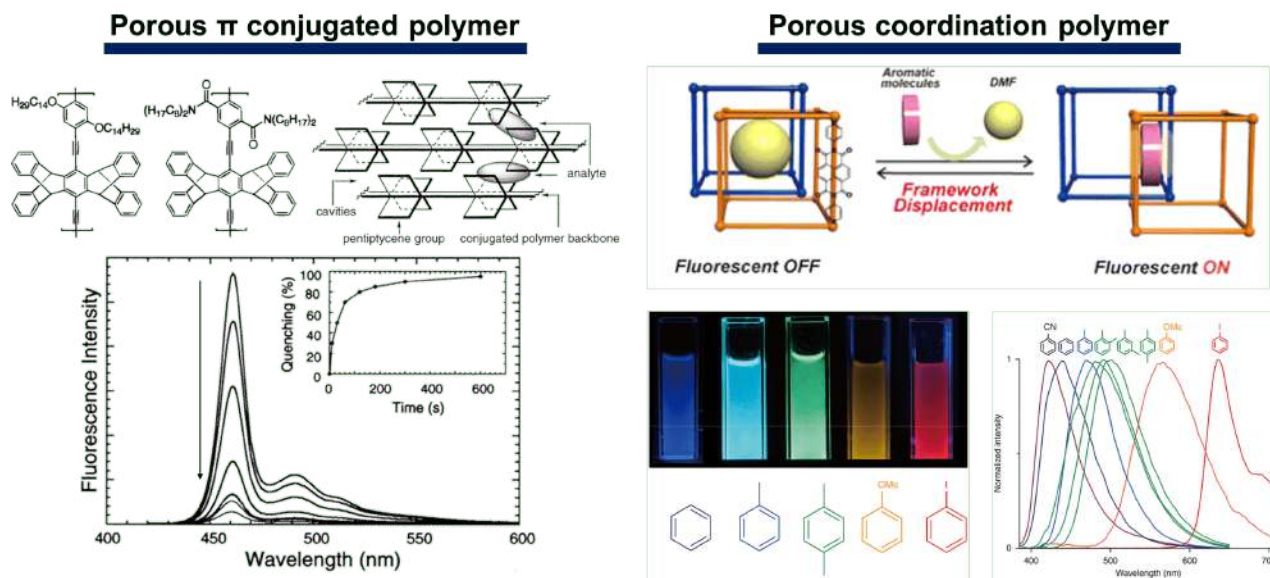


Figure 3-1. 多孔性材料を用いた芳香族炭化水素の検出<sup>17, 18, 30</sup>

### 3-1-3. 本章の目的と概要

以上より本研究は、芳香族炭化水素に対して turn-on 型の蛍光発光を示す超分子材料の開発を目的とする。本研究ではケミカルセンサー及び超分子材料で用いられる機能性分子として、ナフタレンジイミド誘導体に着目した<sup>41-53</sup>。中でも、小野、久枝らは様々な芳香族炭化水素をゲスト分子として取り込むことで多色発光を示すナフタレンジイミドを利用した多成分共結晶を報告した<sup>54-56</sup>。この多成分共結晶中では、ルイス酸-塩基相互作用としてホウ素-窒素(B-N)錯形成を介して嵩高いトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン (TPFB)2 分子が *N,N'*-dipyrid-3-yl-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI) に導入されることで、ゲスト分子を包接可能な多孔性空間を有する超分子ホストが形成されている(Figure 3-2)<sup>54, 56</sup>。この超分子ホストは、ゲストとして芳香族分子を包接することで、電子不足な NDI と電子豊富な芳香族分子間の CT 相互作用に由来する芳香族分子に依存した固体蛍光発光を示す。また、ゲストフリーの結晶は超分子ホスト (NDI-TPFB complex)由来の発光量子収率 0.5%以下の極めて弱い青色蛍光発光を示す。

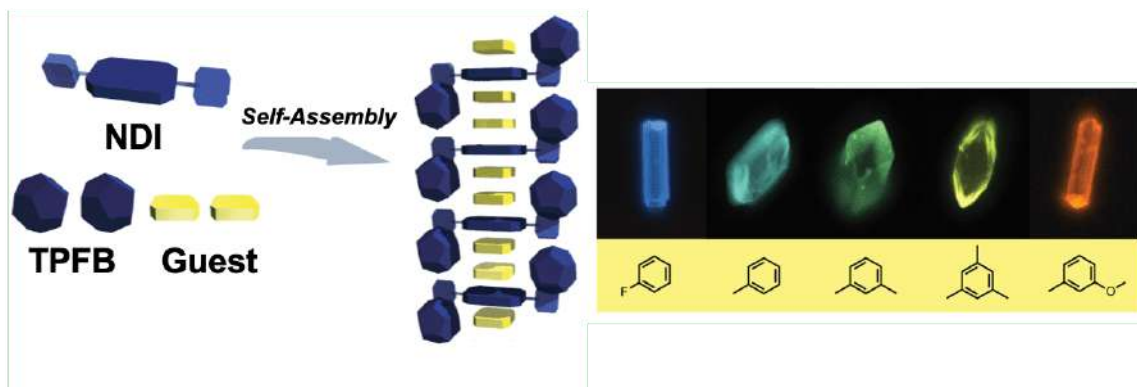


Figure 3-2. 多成分共結晶を用いた多色発光性固体材料<sup>54,56</sup>

以上より、超分子ホスト **NDI-TPFB complex**(以下 **4** と呼称する)は(1)ゲスト分子を包接可能であること、(2)ゲストとの CT 相互作用由来の発光を示すこと、(3)turn-on 型の発光を示し低バックグラウンドシグナルを有することから、BTEX やトリメチルベンゼンなどの小さい芳香族炭化水素をゲストとするケミカルセンサーとして有望であると着想した(Figure 3-3)。実際に、粉碎処理を施すことで表面積を拡大したアモルファスな **NDI-TPFB complex(4a)**の粉末は、BTEX やトリメチルベンゼンなどの小さい芳香族炭化水素の蒸気に曝露すると、芳香族炭化水素に依存した turn-on 型の固体蛍光発光を示した。また芳香族炭化水素に依存した turn-on 型の固体蛍光発光は、嵩高い **TPFB** により形成された **NDI** の空間に芳香族炭化水素を取り込んだ包接結晶の形成に由来することを明らかとした。また芳香族分子の蒸気の曝露に伴いアモルファス-結晶相転移が確認されたが、これは **NDI** と芳香族炭化水素の CT 相互作用と **4** の分子間水素結合の協同的な作用によることを明らかとした。最後にベンゾフェノンに嵩高い置換基として有するナフタレンジイミド誘導体(**5**)を併用した交差反応型センサーアレイを利用し、置換基の嵩高さの違いに由来した芳香族炭化水素の識別を達成した。

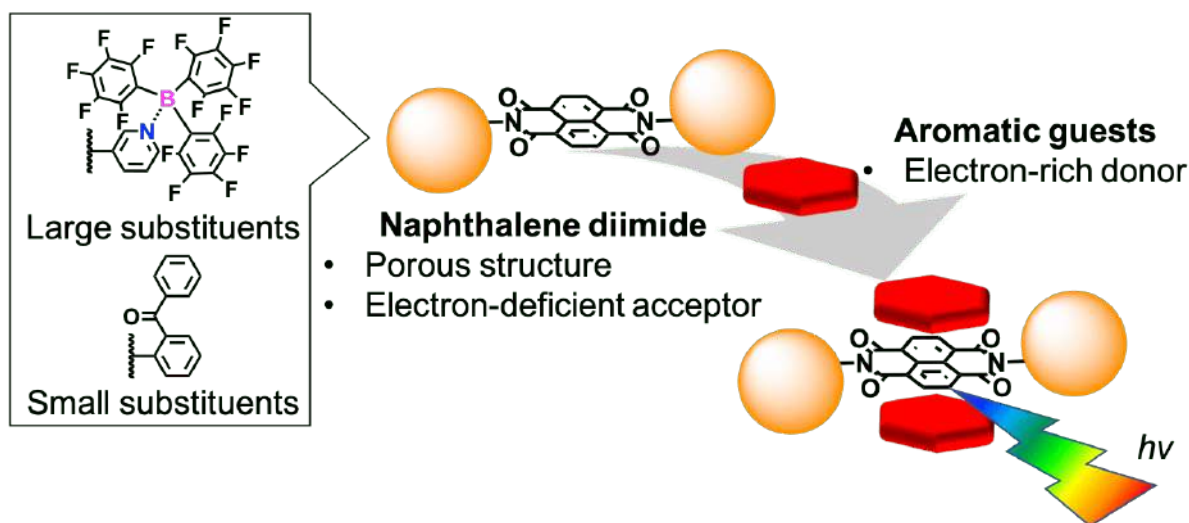


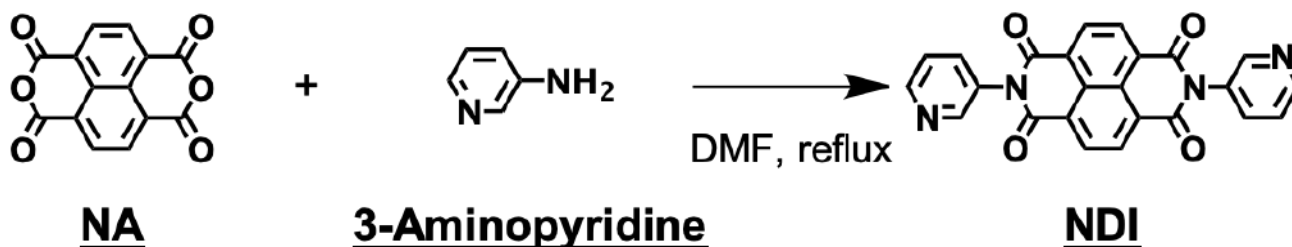
Figure 3-3. 超分子ホストを利用した芳香族炭化水素の蛍光検出の概略図

## 3-2. 実験項

### 3-2-1. 合成と同定

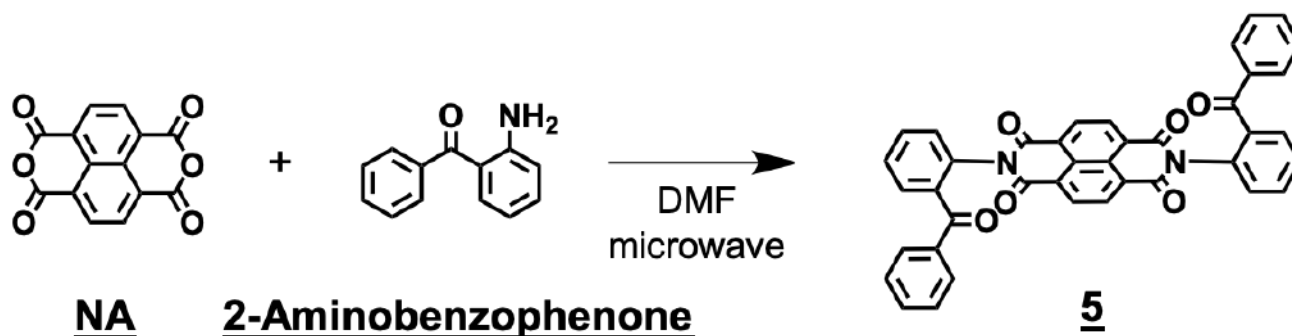
NDI を除き全ての試薬は市販の物を用い、追加の精製作業を行わず使用した。

#### 3-2-1-1. ナフタレンジイミド誘導体の合成と同定



Scheme 3-1. *N,N'*-dipyrid-3-yl-1,4,5,8-naphthalenediimide の合成スキーム

*N,N'*-dipyrid-3-yl-1,4,5,8-naphthalenediimide (**NDI**)は既報に従い合成した(Scheme 3-1)<sup>54</sup>。還流管付の 300 mL ナスフラスコで、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物(**NA**) (6.0 g, 22 mmol)と 3-アミノピリジン (4.6 g, 49 mmol)を 40 mL の *N,N*-ジメチルホルムアミド(**DMF**)に溶解させ、150 °C で 4.5 時間の還流を行った。室温まで冷却後生じた沈殿を濾別し、黄色粉末を得た。1000 mL のナスフラスコ中でこの黄色粉末を 400 mL の **DMF** に加えたのち加熱・冷却による再結晶を行ったところ、黄色結晶が生成した。黄色結晶を濾別したのち、黄色結晶を 150 °C で真空下 2 時間、常圧下 3 時間加熱することで結晶中に残存する **DMF** を除去した。

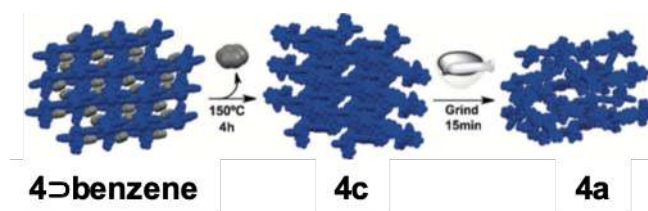


Scheme 3-2. *N,N'*-bis(2-aminobenzophenone)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide の合成スキーム

*N,N'*-bis(2-aminobenzophenone)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide(**5**)は既報<sup>55</sup>に従い合成した(Scheme 3-2)。マイクロウェーブチューブに **NA** (1.0 g, 3.7 mmol)、2-アミノベンゾフェノン (1.5 g, 7.6

mmol)及び DMF(15 mL)を加えた。調製した反応混合物を 10 分間 80 °C、続いて 30 分間 140 °C でマイクロウェーブ照射して加熱した。溶媒を減圧除去した後、DMF で再結晶を行なった。得られた結晶を 140°C で 10 時間真空加熱処理を行い、目的物を得た。

### 3-2-1-2. 超分子ホストの調製



Scheme 3-3. 超分子ホストの合成スキーム

ベンゼンを包接した包接結晶(4⇨benzene)は既報に従い合成した<sup>54</sup>。NDI (100 mg, 0.24 mmol)、TPFB (250 mg, 0.48 mmol)をベンゼン (20 mL)中で混合した。ホットプレートにてベンゼン溶液を煮沸した後室温まで徐冷すると薄黄色結晶が生成したので、濾別して淡黄色結晶を収量 273 mg、収率 71%で得た。4⇨benzene を 4 時間 150 °C で真空加熱することで結晶性超分子ホスト(4c) を得た。アモルファスな超分子ホスト(4a)は瑪瑙乳鉢で 4c について 15 分間混合磨砕処理を行うことで得た。

### 3-2-2. 構造解析

粉末 X 線回折 (PXRD)は Cu-K $\alpha$  を線源とする回折計を利用したリガク SmartLab で測定した。PXRD 測定に際して結晶は乳鉢と乳棒で優しく粉砕処理を施した。シミュレーションパターンは既報<sup>54</sup>の単結晶 X 線構造解析の結果から得た。熱重量 (TG)分析は TG/DTA7300 (日立ハイテクサイエンス) を用いて、窒素雰囲気下 10 K min<sup>-1</sup> で加熱し、303 ~ 773 K で測定した。分子間相互作用は CrystalExplorer<sup>57</sup> を用いて Hirshfeld 表面解析<sup>58</sup> を行い視覚化した。

### 3-2-3. 光学特性評価

拡散反射 UV-vis スペクトルは積分球付き JASCO V-670 分光器 (日本分光)を用いて測定した。固体発光スペクトル及び励起スペクトルは日立 F-7000 蛍光分光器にて測定した。蛍光スペクトルは、スキャン速度 240 nm/min、励起スリット 5.0 nm、蛍光スリット 5.0 nm で 380 ~ 720 nm で測定した。固体の絶対発光量子収率は C9920-02 (浜松フォトニクス)を用いて、370 nm で励起して測定した。顕微鏡画像は Carl Zeiss Axio Imager.A2 を用いて明視野で観察した。

### 3-2-4. 超分子ホストを利用した揮発性有機化合物の検出

15種類の有機小分子の蒸気について **4a** を用いた検出を検討した。検出対象として、8種の芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン)と脂肪族炭化水素を含む7種の揮発性有機化合物(ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタン)を選択した。実験は、**4a** の粉末 (20 mg)を加えたクォーツ製のペトリ皿 (直径 15 mm、高さ 5 mm)をサンプル瓶 (直径 30 mm、高さ 50 mm)中に密閉した空間で行なった。各実験では、300  $\mu$ L の有機小分子をサンプル瓶に加え、蓋をしてサンプル瓶を密閉した。室温で 24 時間静置して得た粉末 **4a**•guest に対して、拡散反射 UV-Vis スペクトルと発光スペクトルを測定することで検出能の評価を行った。Table 3-1 に算出した気体濃度を示す。

Table 3-1. 実験系における気体濃度

Guest	Saturated vapor pressure at 25 °C (Pa) <sup>59</sup>	ppm in the sample tube
benzene	127000	127200
toluene	37900	37900
ethylbenzene	12700	12800
<i>o</i> -xylene	8800	8800
<i>m</i> -xylene	11300	11300
<i>p</i> -xylene	11900	11900
1,3,5-trimethylbenzene	3300	3300
1,2,4-trimethylbenzene	3000	3000
hexane	202000	202200
cyclohexane	130000	130100
methanol	169000	169200
ethanol	787000	788000
acetone	308000	308400
chloroform	262000	262300
dichloromethane	582000	582700

検出限界を評価するために、密閉した 100 mL のサンプル瓶中で純粋なトルエン溶媒を加熱することで所定の濃度のトルエン蒸気を調製した。既報<sup>60</sup>に従いトルエン蒸気の濃度は以下の式に基づいて算出した。

$$C = \frac{\rho V}{V_0}$$

C: トルエンの濃度 (ppm),  $\rho$ : 純粋なトルエン溶媒の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ),  $V$ : 純粋なトルエン溶媒の体積 ( $\mu\text{L}$ ),  $V_0$ : 系の体積 (L)

Table 3-2. トルエンの気体濃度と所要とする溶媒量

Reagents	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	C (ppm)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )
toluene	0.8669	100	11.5
	0.8669	50	5.8
	0.8669	20	2.3
	0.8669	10	1.1

時間経過に伴う発光強度の変化を検討するために、**4a** または **NDI** の粉末 (約 500  $\mu\text{g}$ ) を塗布した濾紙 (1.0 cm  $\times$  1.5 cm) を静置したクォーツ蛍光セルを用いた密閉空間を設計した (Figure 3-4)。セルの底に 50  $\mu\text{L}$  のゲスト溶媒を加えて直ちに密閉し、ゲスト溶媒の蒸気を **4a** または **NDI** の粉末に曝露した。密閉した後直ちに発光スペクトルを測定した。

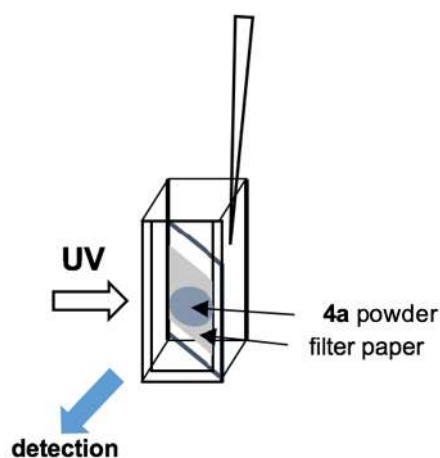


Figure 3-4. 時間経過に伴う発光強度測定の実験装置



### 3-2-5. 交差反応型センサーアレイの作製

**4a** 及び **5** を併用した交差反応型センサーアレイの作製を行った。検出対象として、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、4-フルオロトルエン、エチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、スチレン、アニソールの芳香族炭化水素の検出を検討した。実験系として、**4a** または **5** の粉末 (3 mg) を加えた 5 mL のサンプル瓶を 20 mL のサンプル瓶中に密閉した空間で行なった。各実験では、1 mL の芳香族炭化水素の溶媒をサンプル瓶に加え、蓋をしてサンプル瓶を密閉した。室温で 24 時間静置して得た粉末 **4a•guest** 及び **5•guest** に対して、拡散反射 UV-Vis スペクトルと発光スペクトルを測定することで、検出能の評価を行った。

### 3-3. 実験結果及び考察

#### 3-3-1. 合成と同定

NDI は既報に従い合成し、黄色結晶を収量 10 g で定量的に得た。元素分析の結果は C 68.16%、H 2.88%、N 13.30%であり、計算値 C 68.57%、H 2.88%、N 13.33%と誤差 0.3%以内で一致した。また **5** は既報に従い合成し、薄黄色結晶として収量 0.79 g、収率 33.8 %で得た。元素分析の結果は C 76.84%、H 3.55%、N 4.48%であり、計算値 C 76.67%、H 3.54%、N 4.47%と誤差 0.3%以内で一致した。

超分子ホストは以下のように調製した。まずベンゼンを包接した包接結晶(**4**⊃benzene)を既報に従い調製した。続いて包接結晶 **4**⊃benzene を 150 °C、4 時間で真空加熱を行い、包接結晶からベンゼンを取り除き結晶性超分子ホスト **4c** を得た。アモルファスな超分子ホスト **4a** は、**4c** を瑪瑙乳鉢で 15 分間混合粉砕処理を行うことで調製した。ゲストとして包接されたベンゼンの除去は TG 分析から確認された (Figure 3-5)。また **4c** 及び **4a** について PXRD 測定を行い、**4c** は結晶、**4a** はアモルファスであることが確認された。**4c** については、既報の **4**⊃(trifluoromethyl)benzene の回折パターンと一致した (Figure 3-6)。

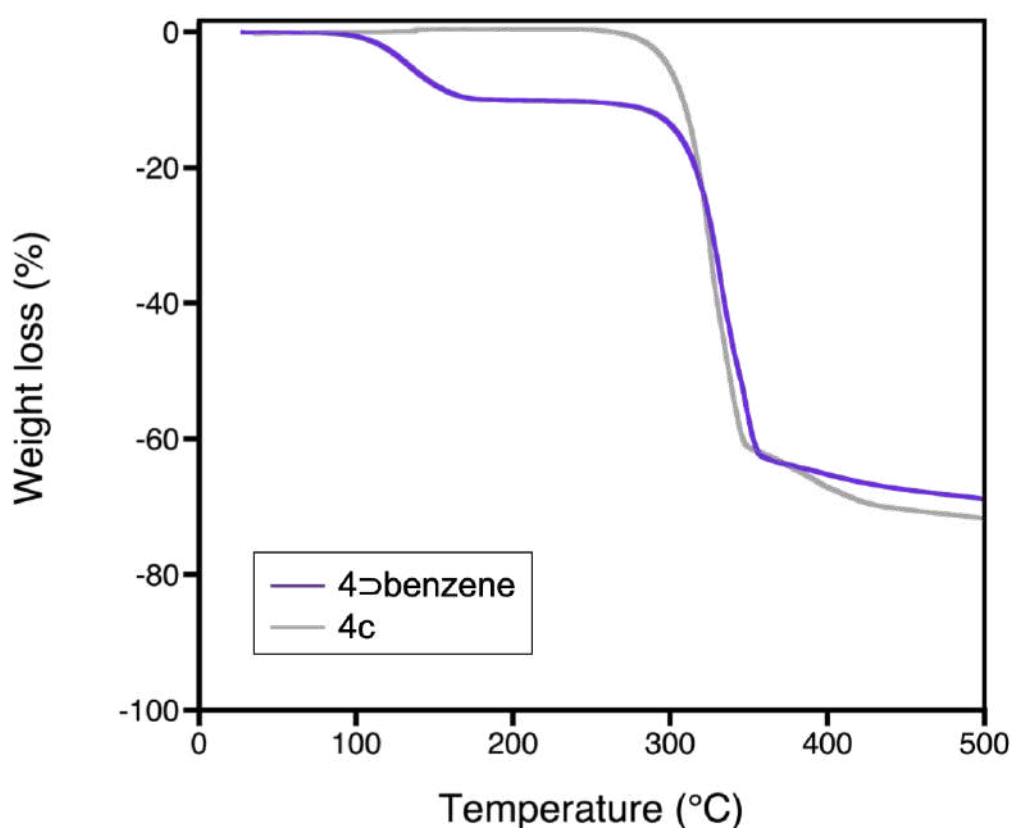


Figure 3-5. 包接結晶 **4**⊃benzene 及び超分子ホスト **4c** の熱重量減少挙動

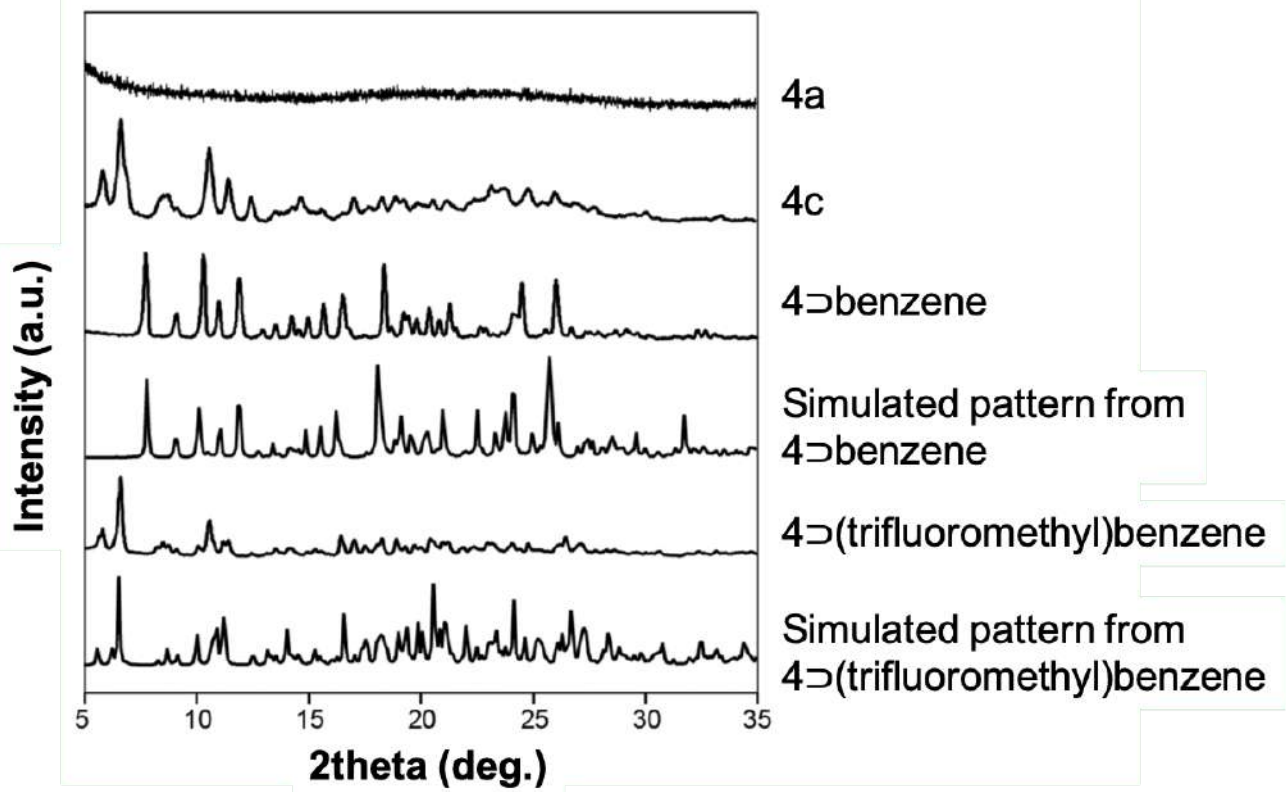


Figure 3-6. 超分子ホスト 4a、4c、包接結晶 4⊃benzene、4⊃(trifluoromethyl)benzene の実測 XRD パターンと包接結晶 4⊃benzene、4⊃(trifluoromethyl)benzene の XRD シミュレーションパターン

### 3-3-2. 超分子ホストの光学特性評価

UV-vis 拡散反射スペクトル、発光スペクトル及び絶対発光量子収率を測定することで、**4c** 及び **4a** の固体状態における光学特性を確認した(Figure 3-7)。**4c** と **4a** で吸収及び発光スペクトルが異なっていたが、それは **4c** と **4a** の凝集状態の違いに起因すると考えられる。**4c** と **4a** とも固体状態で絶対発光量子収率は 0.5%以下であったことから、**4c** と **4a** いずれも光学センサー材料として発光バックグラウンドシグナルを示すことが確認された。

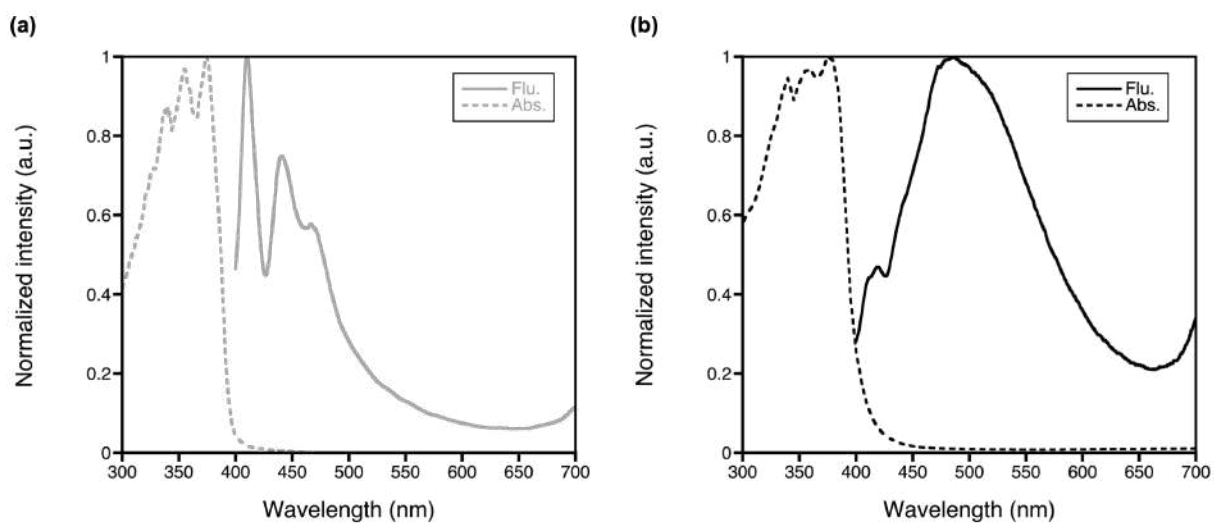


Figure 3-7. 結晶性超分子ホスト **4c**(a)及びアモルファス超分子ホスト **4a**(b)の拡散反射 UV-vis スペクトル (破線)と固体発光スペクトル(実線)

### 3-3-3. 超分子ホストを利用した揮発性有機化合物の検出

#### 3-3-3-1. 超分子ホストを利用した芳香族炭化水素の検出

ベンゼンを除く全ての芳香族炭化水素の蒸気を曝露した **4a•guest** に対して、粉末の色の変化と 400～550 nm の可視域における新たな吸収帯の立ち上がりが観測された(Figure 3-8 及び 3-9)。また、芳香族炭化水素の電子供与性が高まるほど、吸収帯がレッドシフトすることが確認された。これは、固体状態において電子不足な **NDI** と電子豊富な芳香族炭化水素間で形成される電荷移動(CT)錯体に由来すると考えられる。この芳香族炭化水素の蒸気を曝露した **4a** の CT 吸収帯は過去に確認された溶液<sup>62</sup>中や配位高分子<sup>30</sup>中のナフタレンジイミド-芳香族炭化水素の系と比較してより強く現れた。これは芳香族炭化水素の蒸気を曝露した **4a•guest** の固体状態において、**NDI** と芳香族分子の非常に秩序だった配列に由来すると考えられる。ベンゼンについては基底状態で **NDI** と CT 錯体を形成できるほど十分な電子密度を有していないと考えられる。芳香族炭化水素の蒸気を曝露した **4a•guest** における吸収の変化に対応して、芳香族ゲストに依存した固体発光が観測された(Figure 3-8 及び 3-10)。**4a•guest** の発光波長は短波長側から順に **4a•benzene** (443 nm) < **4a•toluene** (488 nm), **4a•ethylbenzene** (488 nm) < **4a•m-xylene** (514 nm) < **4a•o-xylene** (515nm) < **4a•1,3,5-trimethylbenzene** (533nm) < **4a•p-xylene** (538nm) < **4a•1,3,5-trimethylbenzene** (556nm)となった。また **4a•guest** の発光エネルギーと芳香族分子のイオン化ポテンシャル<sup>61</sup>の間に直線的な相関が見られたが、この結果から **4a•guest** の発光は **NDI** と芳香族分子からなる CT 錯体に由来することが示唆された(Figure 3-12)。**4a•benzene** については、**NDI** とベンゼンからなるエキサイプレックスに由来する発光であると考えられる。

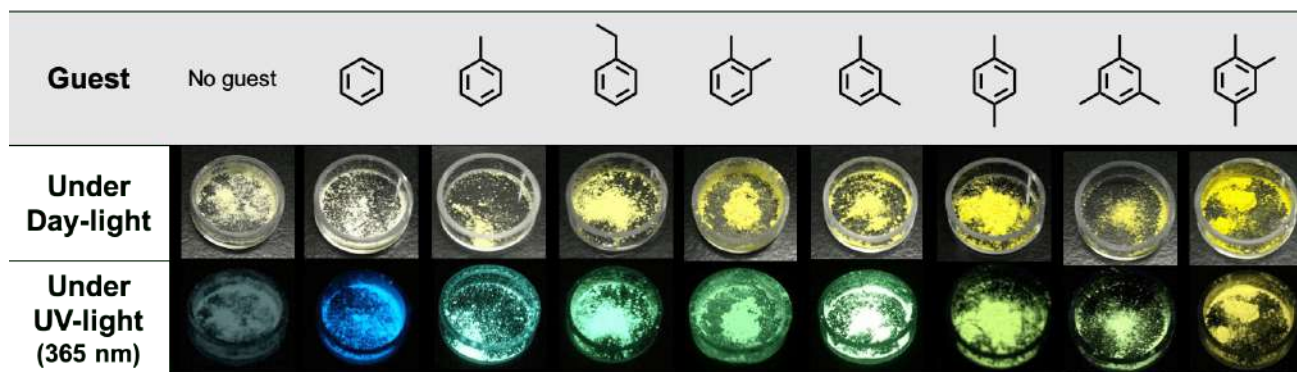


Figure 3-8. 芳香族炭化水素を曝露した **4a•guest** の室内灯及び UV ランプ下での粉末の発色及び発光挙動

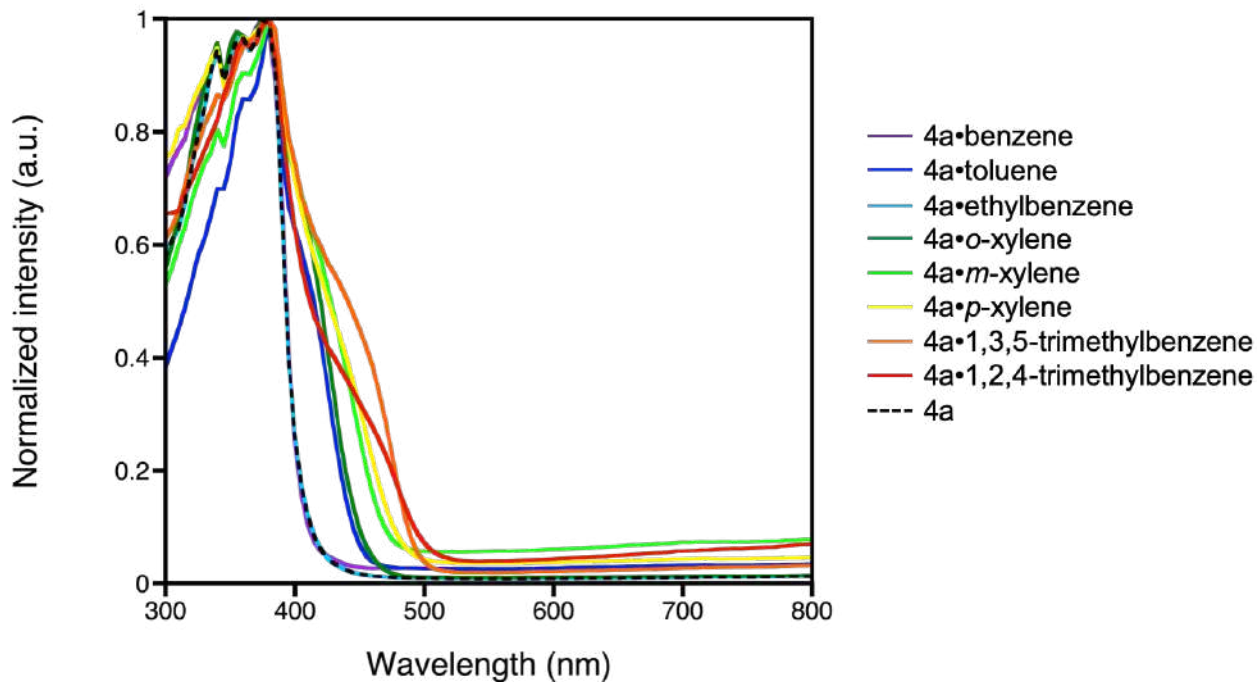


Figure 3-9. 4a 及び芳香族炭化水素を曝露した 4a•guest の拡散反射 UV-vis スペクトル

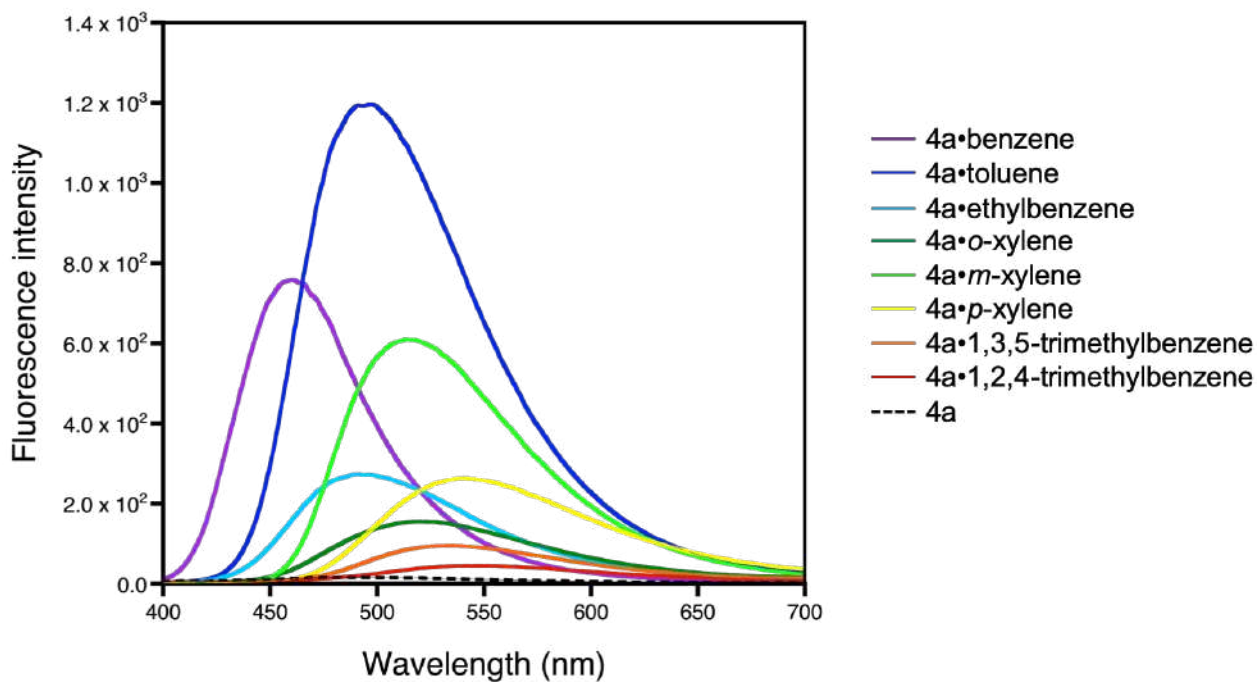


Figure 3-10. 4a 及び芳香族炭化水素を曝露した 4a•guest の固体発光スペクトル

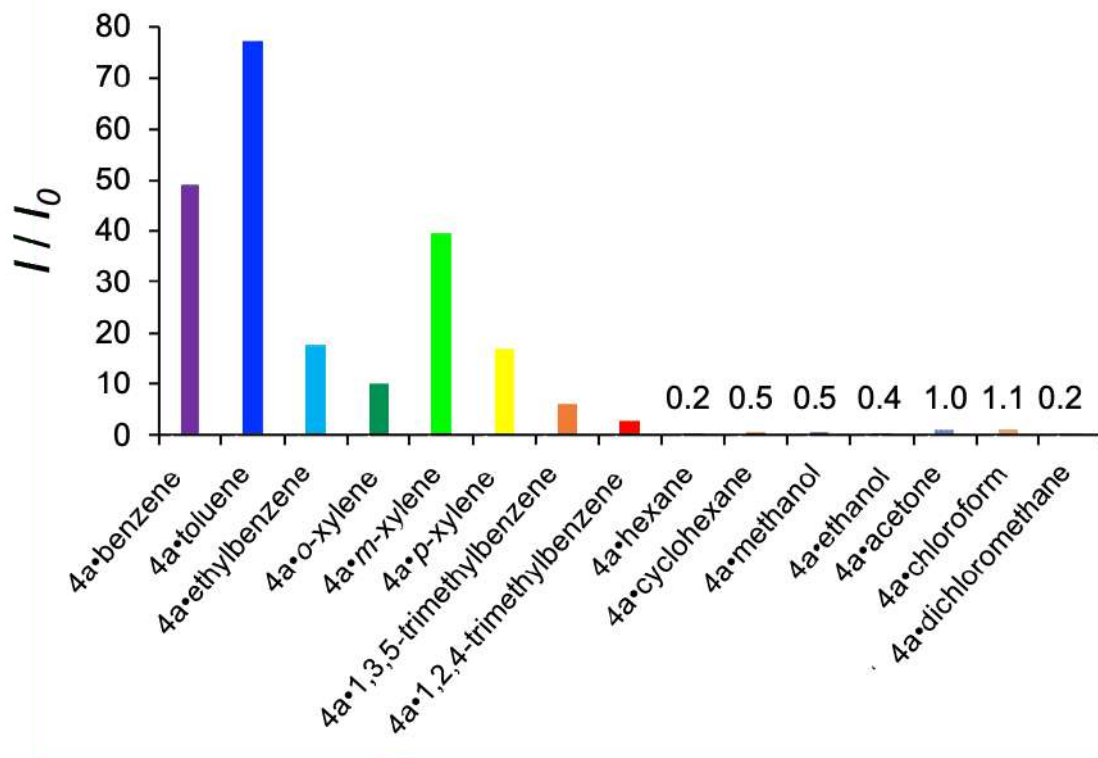


Figure 3-11. 蒸気曝露前後の 4a•guest の固体発光強度変化比

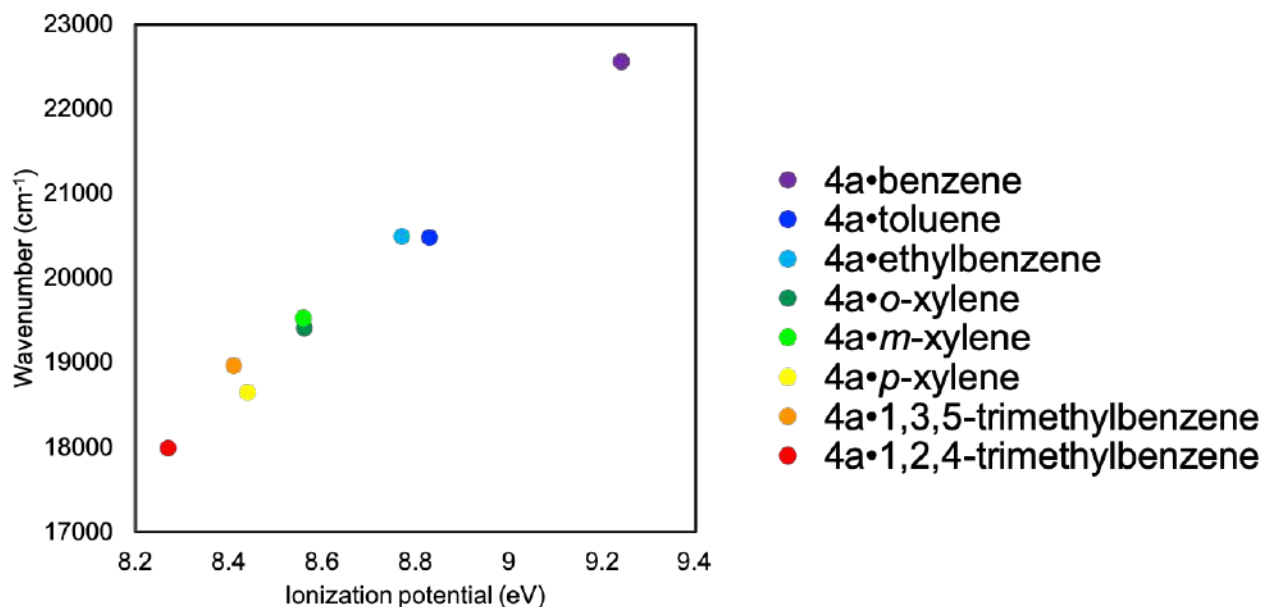


Figure 3-12. 4a•guest の発光エネルギーと芳香族分子のイオン化ポテンシャル<sup>61</sup>プロット

重要なことに、4a•guest の蛍光強度がトルエン、ベンゼン、*m*-キシレン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、*o*-キシレンの順に 4a と比較してそれぞれ 76、46、37、17、14、11 倍に増強した(Figure 3-11)。これらの値は過去に報告された光学蒸気ケミカルセンサーと比較してより大きかった<sup>27,33,34</sup>。4a•guest の応



答は簡単に視認できた(Figure 3-8)。また **4a•guest** の蛍光強度が 1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼンの順に **4a** と比較してそれぞれ 6.2、3.4 倍に増強した。これらの応答性の違いは **4a•guest** 間の結晶構造の違いに起因すると考えられる。

### 3-3-3-2. 超分子ホストを利用した揮発性有機化合物の検出

有機溶媒として一般的に用いられる揮発性有機化合物 7 種類(ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、アセトン、クロロホルム、ジクロロメタン)の蒸気に曝露した **4a•guest** はほとんど発光応答を示さなかった(Figure 3-13 及び 3-14)。水についても曝露した **4a•water** はほとんど発光応答を示さなかった(Figure 3-15)。一方で、水とトルエンを混合した蒸気を曝露した **4a•water-toluene** から、トルエン蒸気のみを曝露した場合と同じ発光スペクトルが確認された。以上より、**4a** は芳香族炭化水素の蒸気を選択的に検出できることが明らかとなった。

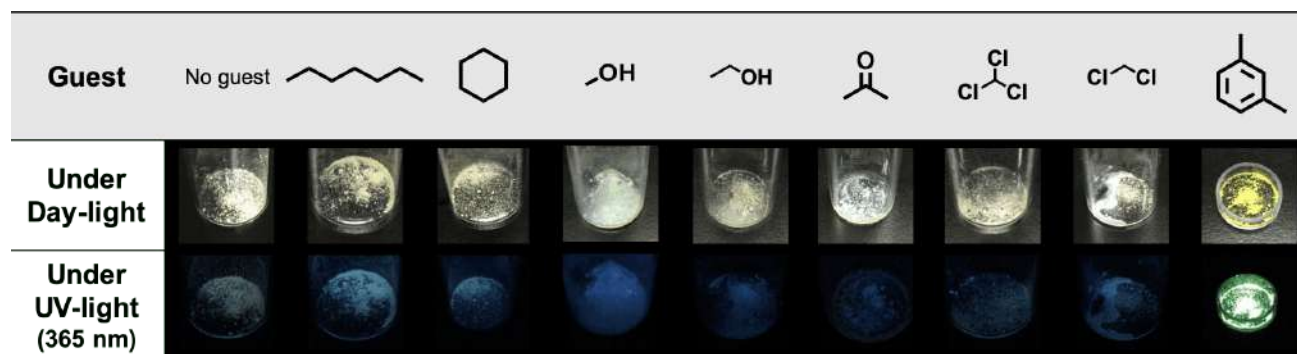


Figure 3-13. 揮発性有機化合物を曝露した **4a•guest** の室内灯及び UV ランプ下での粉末の発色及び発光挙動

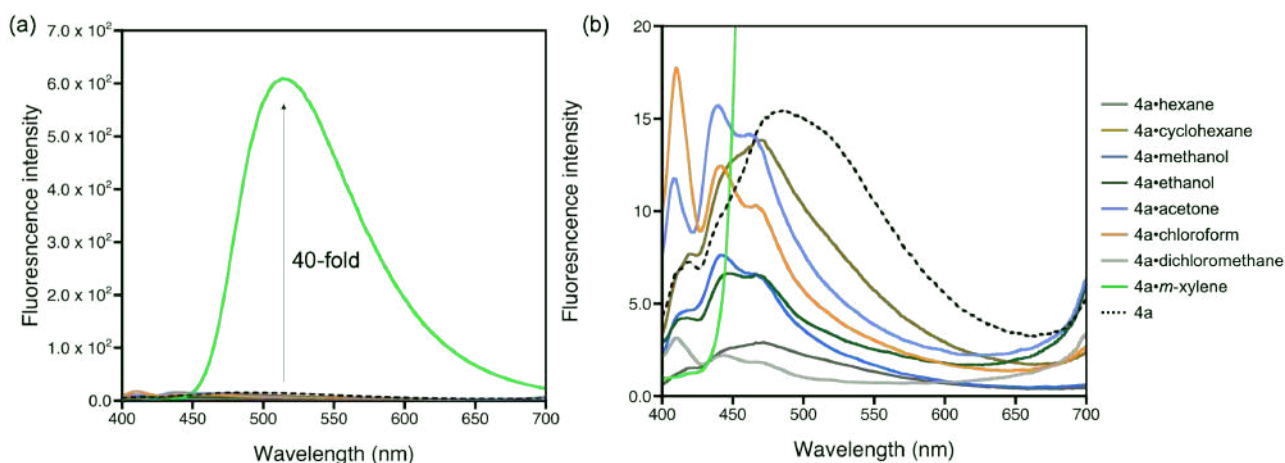


Figure 3-14. 揮発性有機化合物を曝露した **4a** の固体蛍光スペクトル(a)とその拡大図(b)



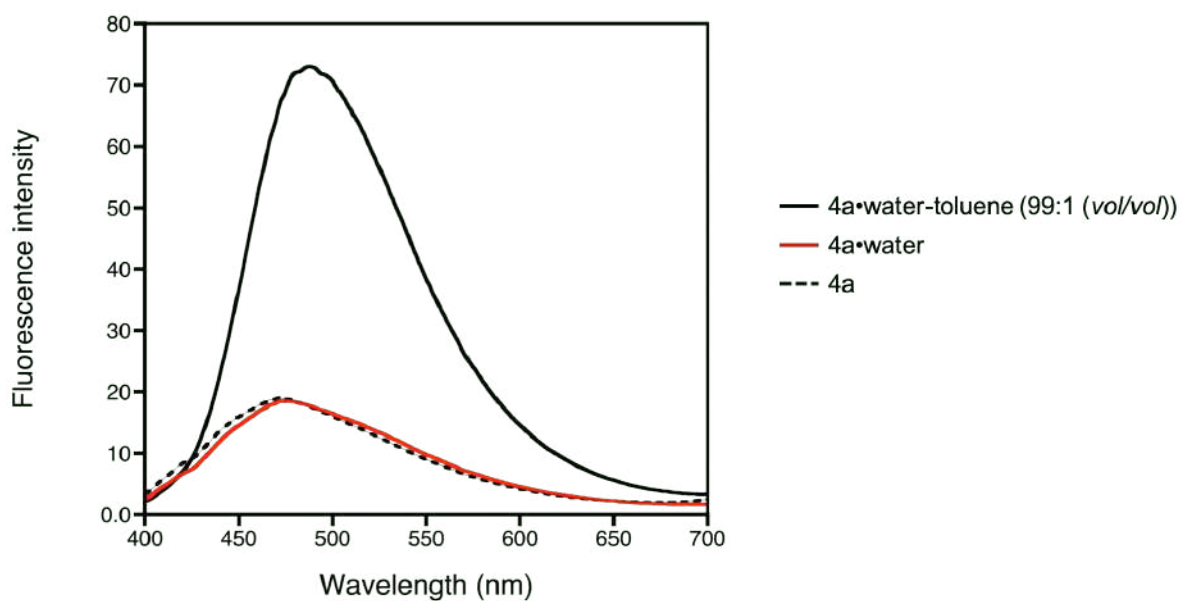


Figure 3-15. トルエンと水の混合蒸気(黒色実線)、水(赤色実線)曝露後の 4a の固体発光スペクトル

### 3-3-3-3. 超分子ホストの検出限界の検討

4a の検出限界を評価するために、様々な気体濃度のトルエン蒸気を曝露したところ、100、50、20、10 ppm の順に 15.3、10.8、5.52、2.47 倍の蛍光強度の増大が観測された(Figure 3-16)。これより 10 ppm オーダーでの検出が可能であることが示唆された。

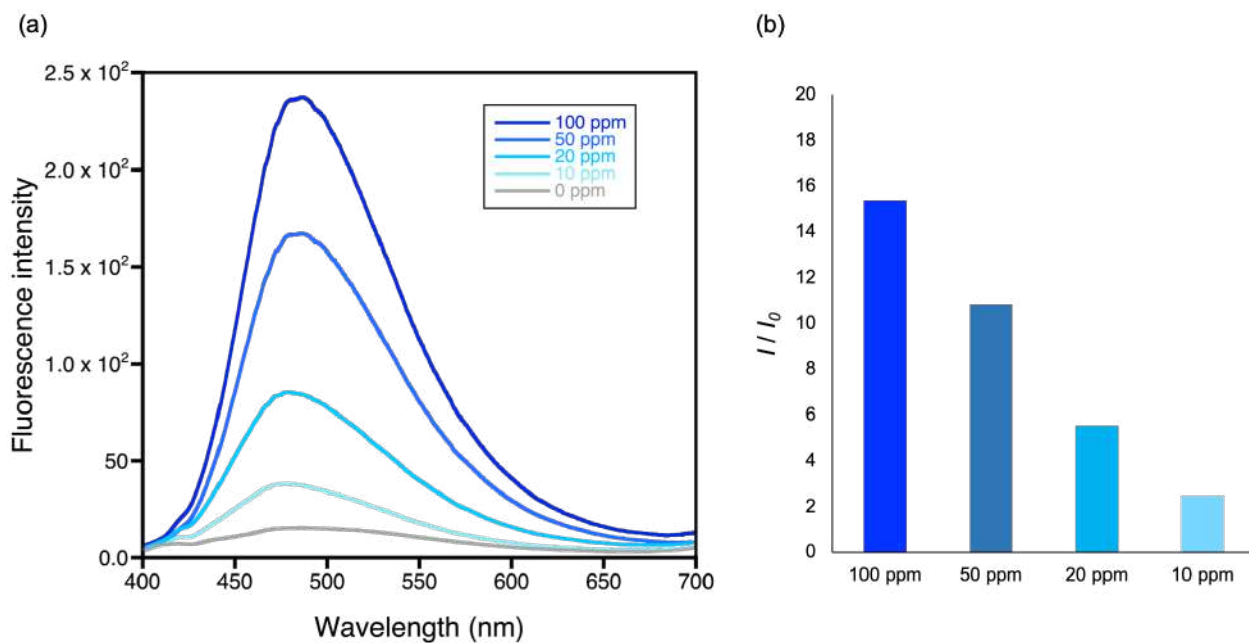


Figure 3-16. 各気体濃度の 4a•toluene の固体発光スペクトル(a)とトルエン曝露前後の蛍光強度変化比(b)

### 3-3-4. 分光測定による芳香族炭化水素の検出メカニズムの検討

芳香族炭化水素蒸気のリアルタイム蛍光検出を評価するために、**4a** の粉末を濾紙上に塗布した後蒸気に曝露し、濾紙上の **4a** の発光強度の変化を蛍光分光器で追跡した。結果として、芳香族炭化水素の蒸気への曝露時間が長くなるほど、**4a** の発光強度が徐々に増強することが確認された(Figure 3-17)。一方で、**NDI** に対して同様な実験を行ったところ、芳香族炭化水素の蒸気への曝露に対する **NDI** の発光強度の増強は確認できなかった(Figure 3-18)。これは B-N 錯形成を介して **NDI** に導入された嵩高い **TPFB** がゲストの芳香族炭化水素の分子を **4a** の固体中で拡散できるのに十分な空孔を形成する役割を果たしたためだと考えられる。

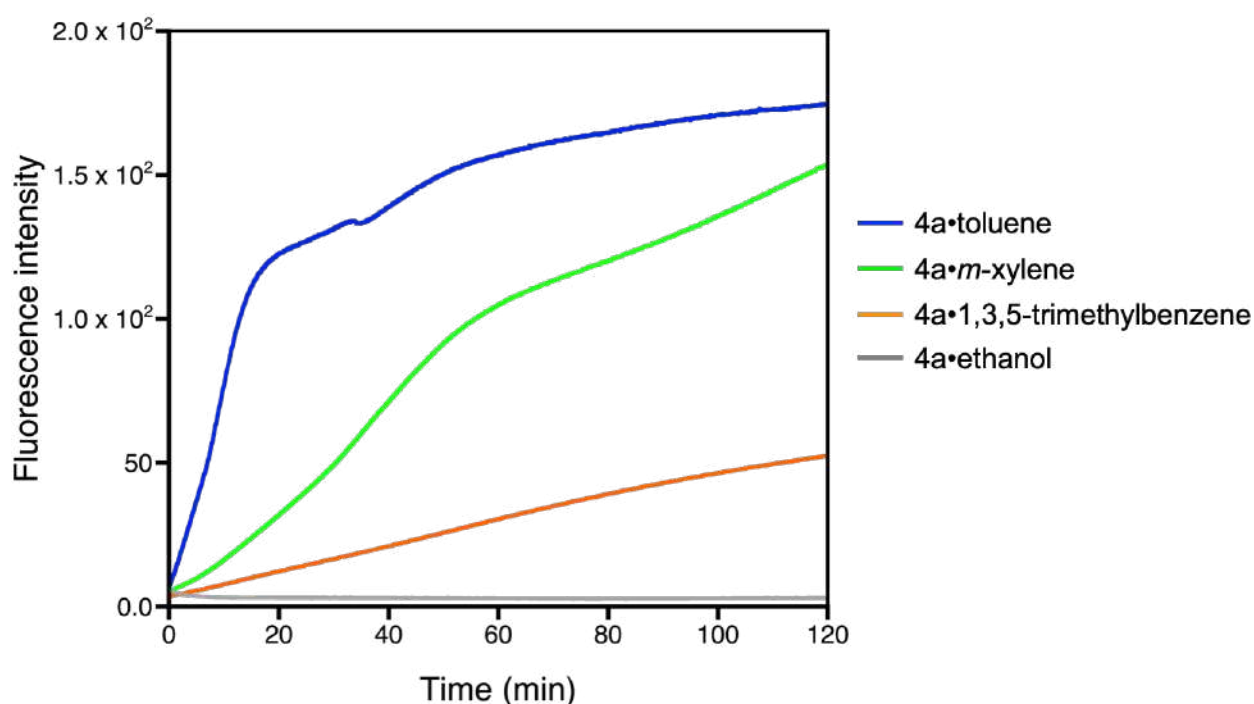


Figure 3-17. 時間経過に伴う **4a**•guest の固体発光強度の変化

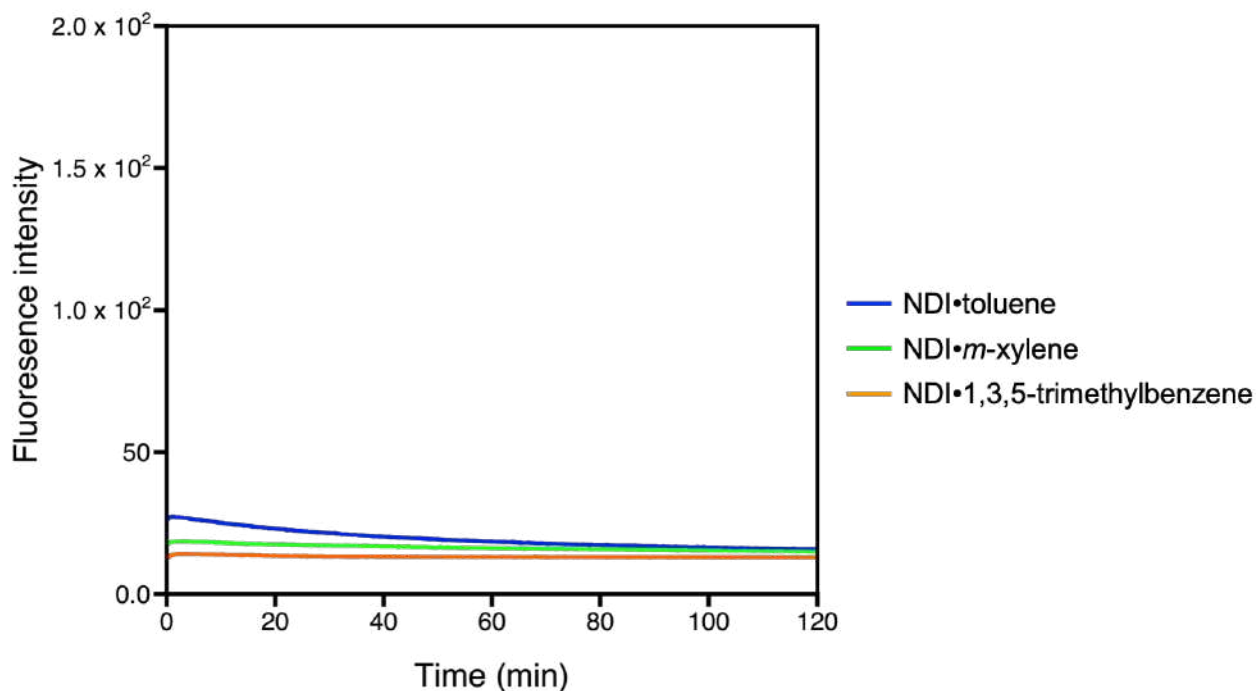


Figure 3-18. 時間経過に伴う NDI-guest の固体蛍光強度の変化

また粉砕処理による **4** の検出能力への寄与を評価するために、**4c** の芳香族炭化水素の検出を検討した。結果として、芳香族炭化水素の曝露に伴う色と発光色の変化が確認されたが、その変化度合いは **4a** と比較して小さいことが明らかとなった(Figure 3-19、3-20、3-21 及び 3-22)。この結果の原因として、まず粉砕処理に伴う **4** の粉末の表面積の拡大が挙げられる。実際に、**4c** 及び **4a** の顕微鏡観察から、**4c** の結晶粒径は 100  $\mu\text{m}$  を超える大型の結晶を有するのに対して、**4a** で見られる結晶粒径の全ては 100  $\mu\text{m}$  以下となり、粉砕処理により **4a** の結晶の表面積が拡大したことが確認された(Figure 3-23)。また第二の原因として、**4c** は **4** が入れ子状に組み込まれた結晶構造を有しているため、芳香族炭化水素の分子を拡散できる空孔を形成できず、**NDI** に芳香族炭化水素の分子が接触にしにくいためだと考えられる。

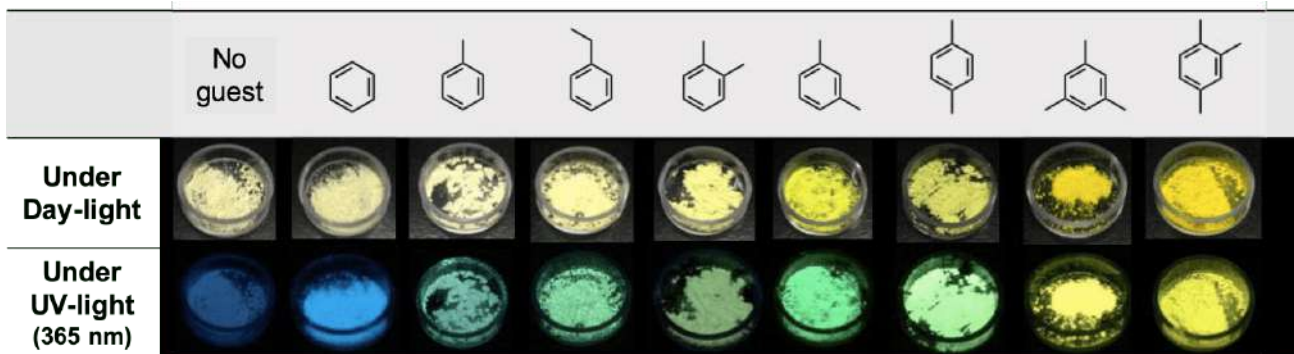


Figure 3-19. 芳香族炭化水素を曝露した 4c•guest の室内灯及び UV ランプ下での粉末の発色及び発光挙動

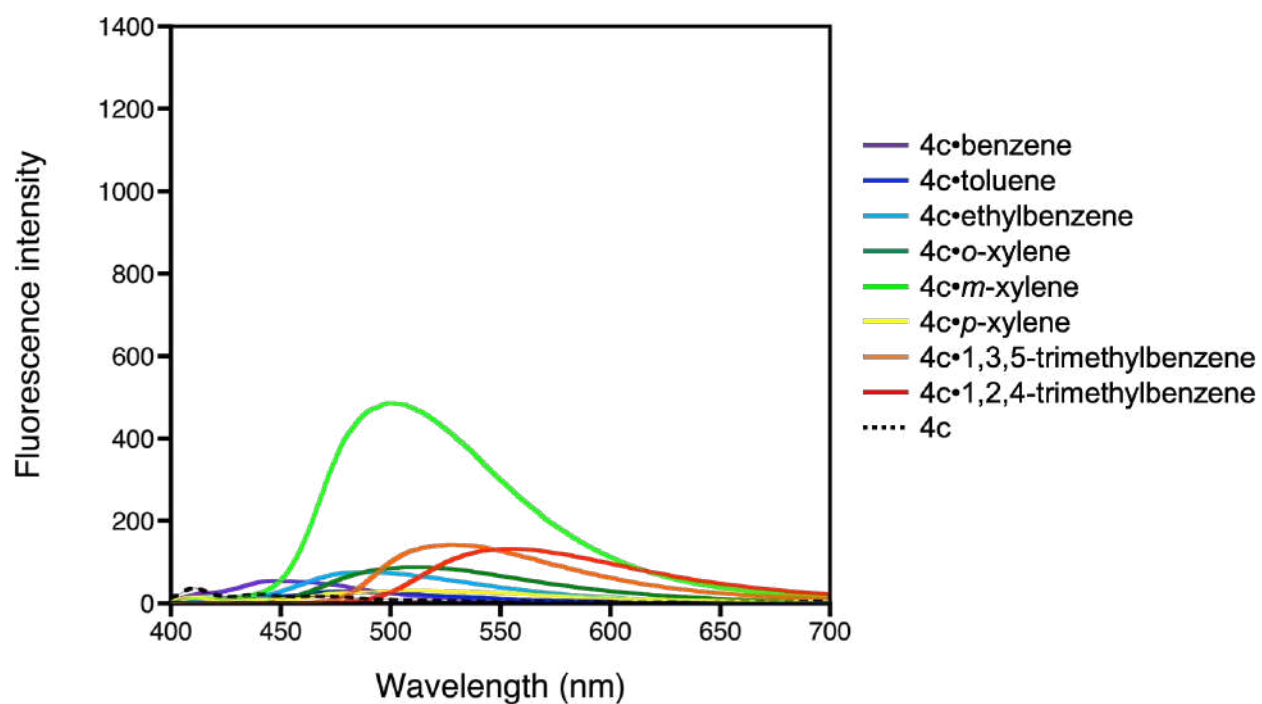


Figure 3-20. 4c 及び芳香族炭化水素を曝露した 4c•guest の固体発光スペクトル

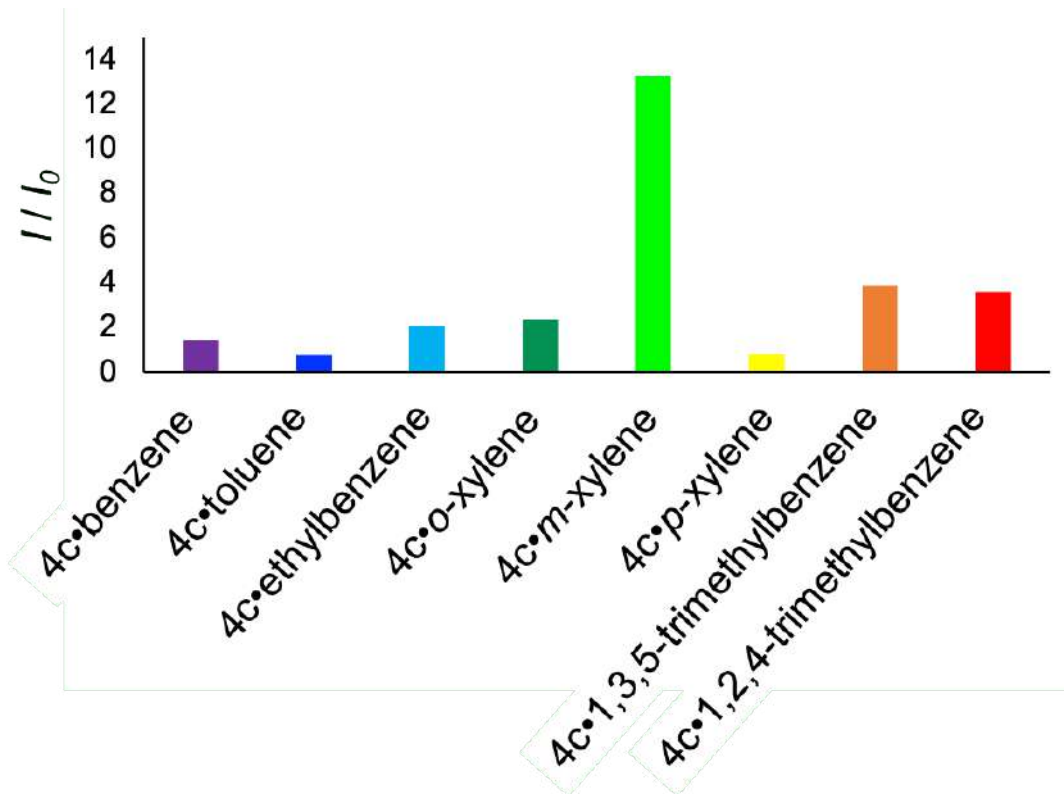


Figure 3-21. 曝露前後の 4c•guest の固体蛍光強度変化比

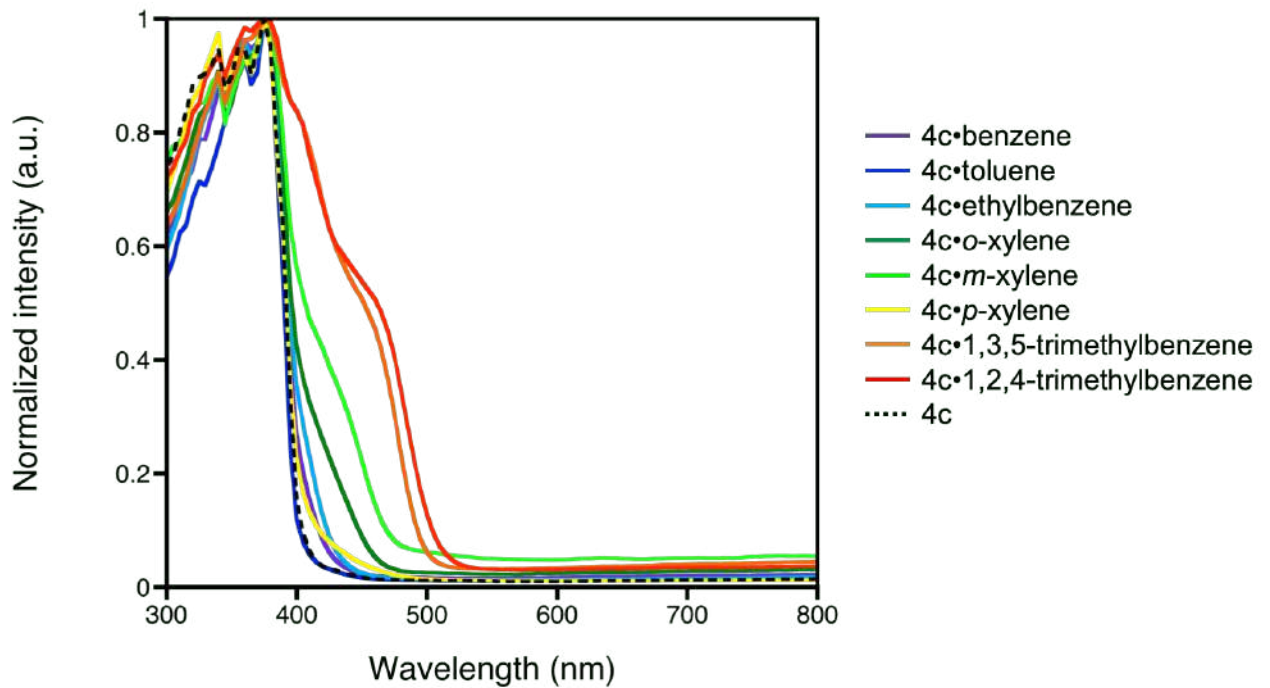


Figure 3-22. 4c 及び 4c•guest の拡散反射 UV-vis スペクトル

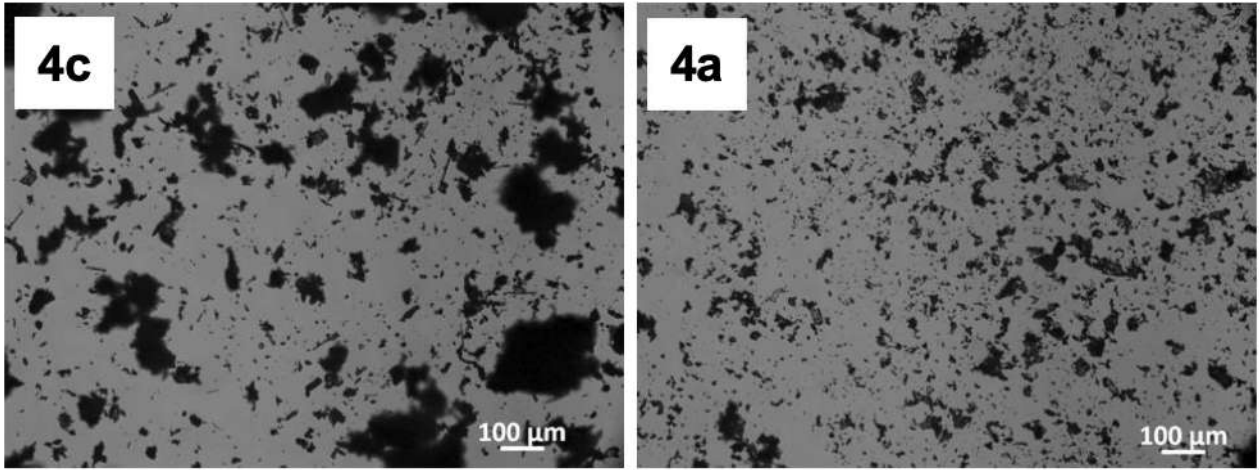


Figure 3-23. 4c 及び 4a の明視野での顕微鏡画像

### 3-3-5. 構造解析による芳香族炭化水素の検出メカニズムの検討

**4a•guest** はそれぞれを比較すると特徴的な XPD パターンを示した。芳香族炭化水素の蒸気を曝露した **4a** はいずれもアモルファス-結晶相転移を示した(Figure 3-24)。また芳香族炭化水素を曝露して得た **4a•guest** の XRD パターンは **4⊃benzene** の結晶構造の XRD のシミュレーションパターンと一致した。**4a•benzene** についてみると、Bragg の式から一層の厚さが 11.6 Å と算出されたが、これは **4⊃benzene** の  $d_{11-1}$  面の面間距離 11.4 Å とほぼ一致した。これより、**4a•guest** の結晶構造は類似しており、結晶中で一次元のカラム構造を有していることが示唆された(Figure 3-25)。このアモルファス-結晶相転移が芳香族ゲストに依存した色の変化と発光を示した原因であると考えられる。また **4a•o-xylene** での回折角  $2\theta = 5.38, 6.48^\circ$  に見られるように、いくつかの **4a•guest** は結晶多形を示した。以上より、**4a** は芳香族炭化水素の分子をその置換基の位置の違いにより識別し、それが XRD パターンの違いに反映されたと考えられる。



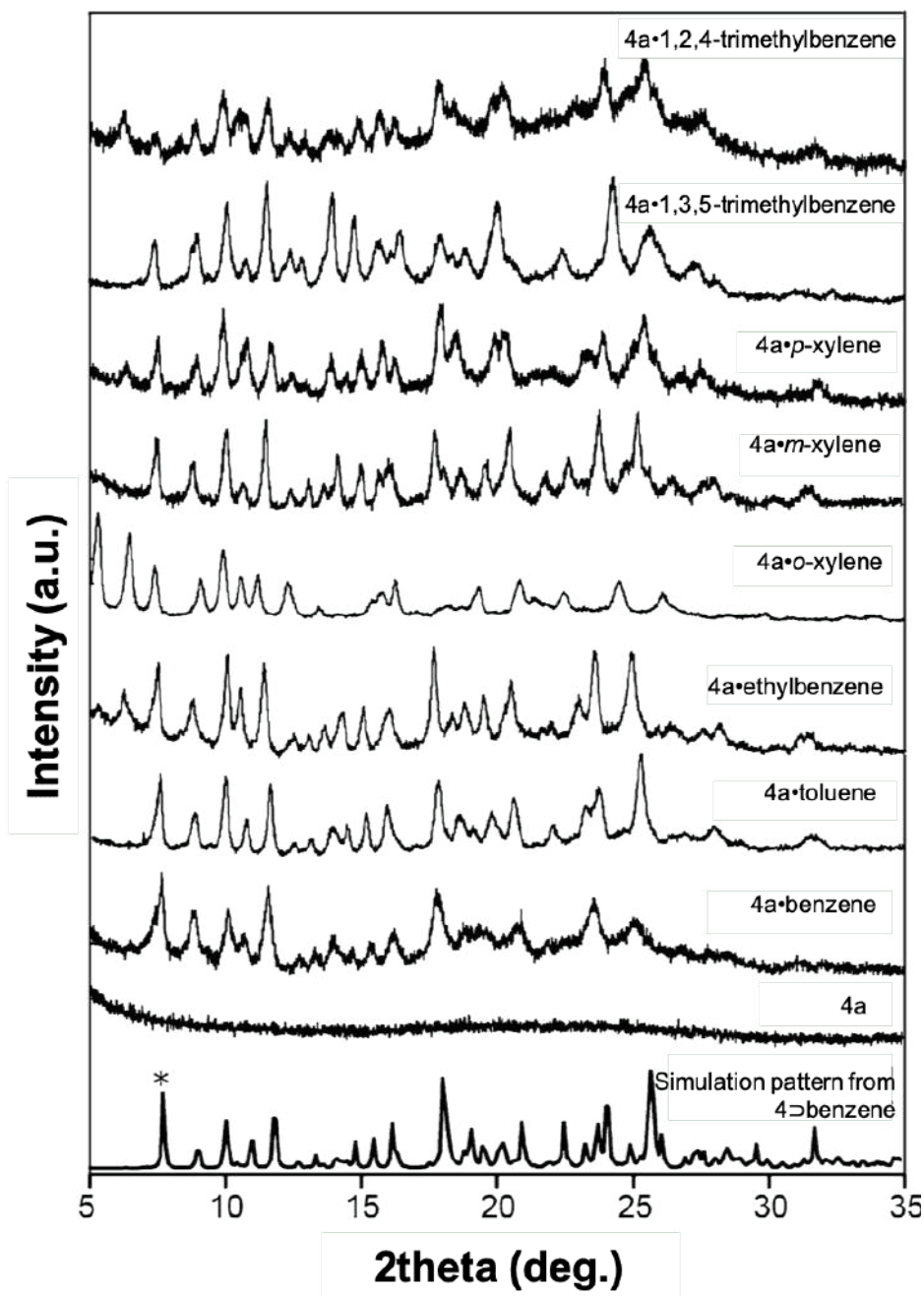


Figure 3-24. 4a•guest の実測 XRD パターンと包接結晶 4⇨benzene のシミュレーションパターン

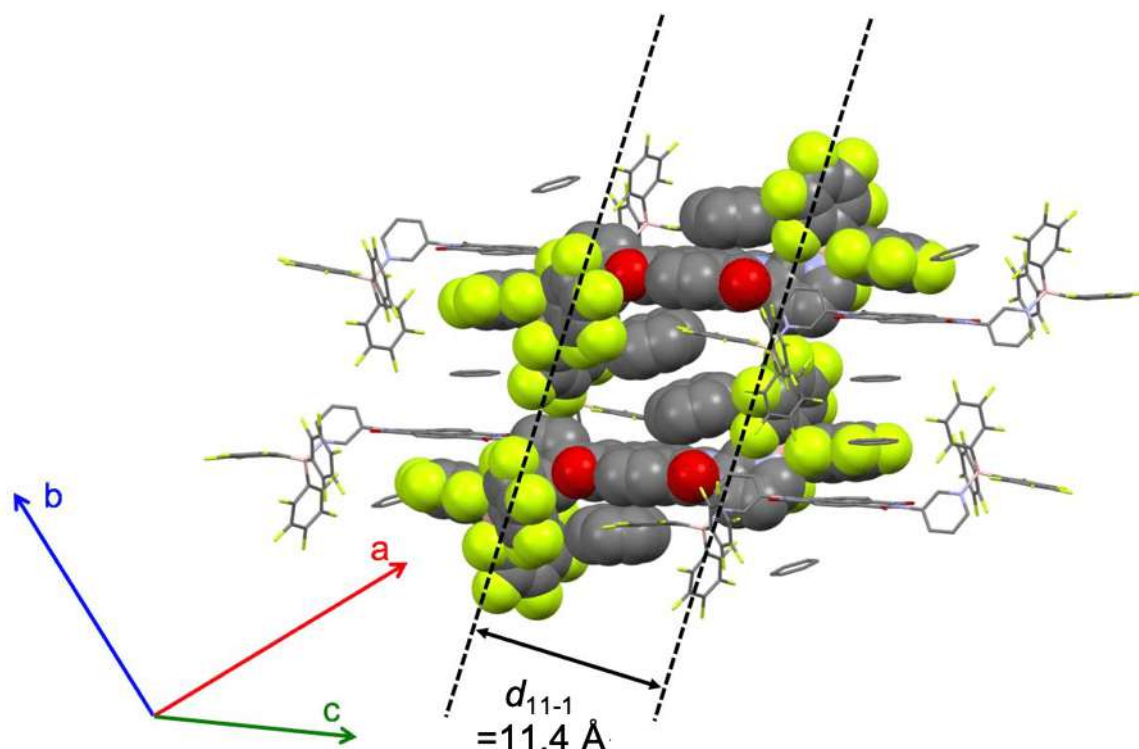


Figure 3-25. 包接結晶 4⊃benzene の結晶構造

アモルファス-結晶相転移の駆動力を検討するために、**4⊃benzene** をモデルとして Hirshfeld 表面分析を行った。結果として、**4** の分子間において **NDI** のピリジル基の水素原子と **TPFB** のフッ素原子間で van der Waals 半径の和以上の近接が確認された(Figure 3-26)。これより、**4** の分子間において水素結合が形成されていることが明らかとなった。また先述の拡散反射 UV-vis スペクトルにて **NDI** と芳香族炭化水素分子間で CT 相互作用の形成が確認されていることから、**4** の分子間において水素結合の形成と **NDI** と芳香族炭化水素分子間で CT 相互作用の形成が協同的に作用することでアモルファス-結晶相転移が起きたことが示唆された。

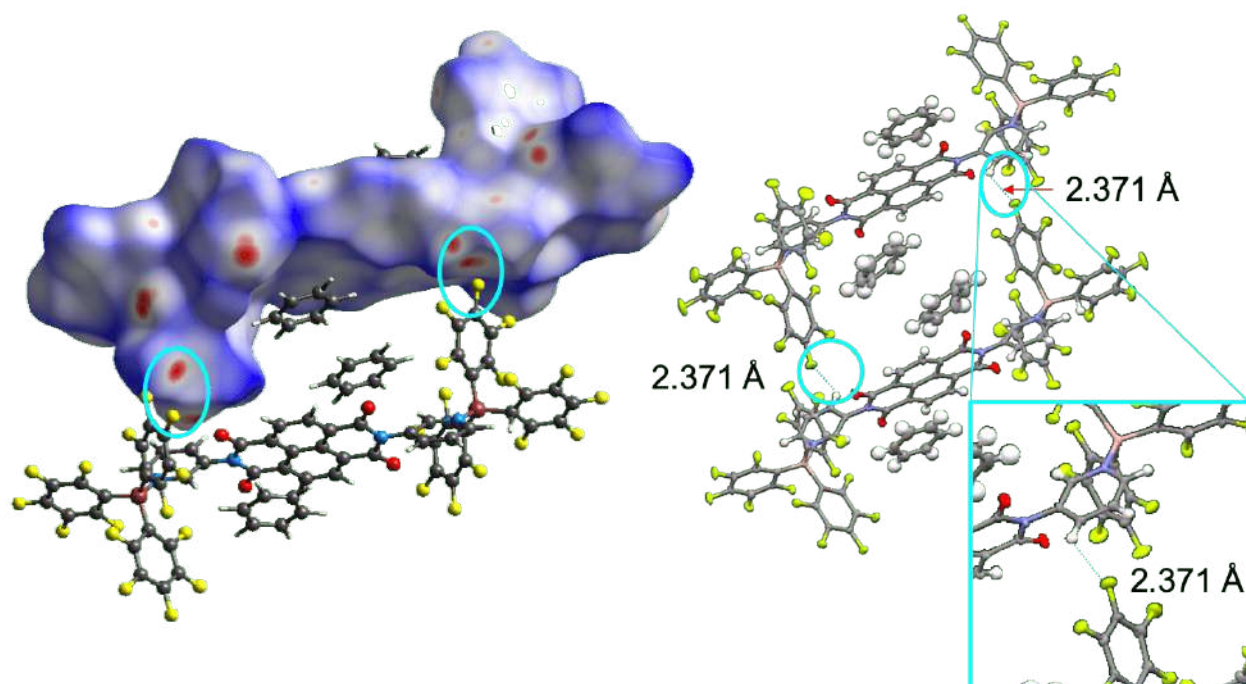


Figure 3-26. 包接結晶 4⊃benzene の結晶構造と Hirshfeld 表面分析

また **4a**•guest の熱重量分析を行ったところ、**4** 中に芳香族炭化水素分子を 1 または 2 分子包接された挙動が確認された(Figure 3-27)。具体的には、**4a**•benzene では 200 °C で **4** の 1 分子に対してベンゼン 1 分子(5.2%)に相当する 5.1%の重量減少が、**4a**•toluene では 200 °C で **4** の 1 分子に対してトルエン 1.8 分子(10.0%)に相当する 10.8%の重量減少が、**4a**•ethylbenzene では 220 °C で **4** の 1 分子に対してエチルベンゼン 1.8 分子(11.7%)に相当する 11.8%の重量減少が、**4a**•*o*-xylene では 220 °C で **4** の 1 分子に対して *o*-キシレン 2 分子(12.8%)に相当する 13.0%の重量減少が、**4a**•*m*-xylene では 220 °C で **4** の 1 分子に対して *m*-キシレン 1.7 分子(11.7%)に相当する 11.4%の重量減少が、**4a**•*p*-xylene では 220 °C で **4** の 1 分子に対して *p*-キシレン 1.4 分子(9.3%)に相当する 9.4%の重量減少が、**4a**•1,3,5-trimethylbenzene では 220 °C で **4** の 1 分子に対して 1,3,5-トリメチルベンゼン 1.4 分子(10.4%)に相当する 10.0%の重量減少が、**4a**•1,2,4-trimethylbenzene では 220 °C で **4** の 1 分子に対して 1,2,4-トリメチルベンゼン 1.1 分子(11.7%)に相当する 11.4%の重量減少が、それぞれ観測された。これより、**4a** への芳香族炭化水素の曝露に伴い、芳香族炭化水素を包接した多成分共結晶が形成されたことが示唆された。

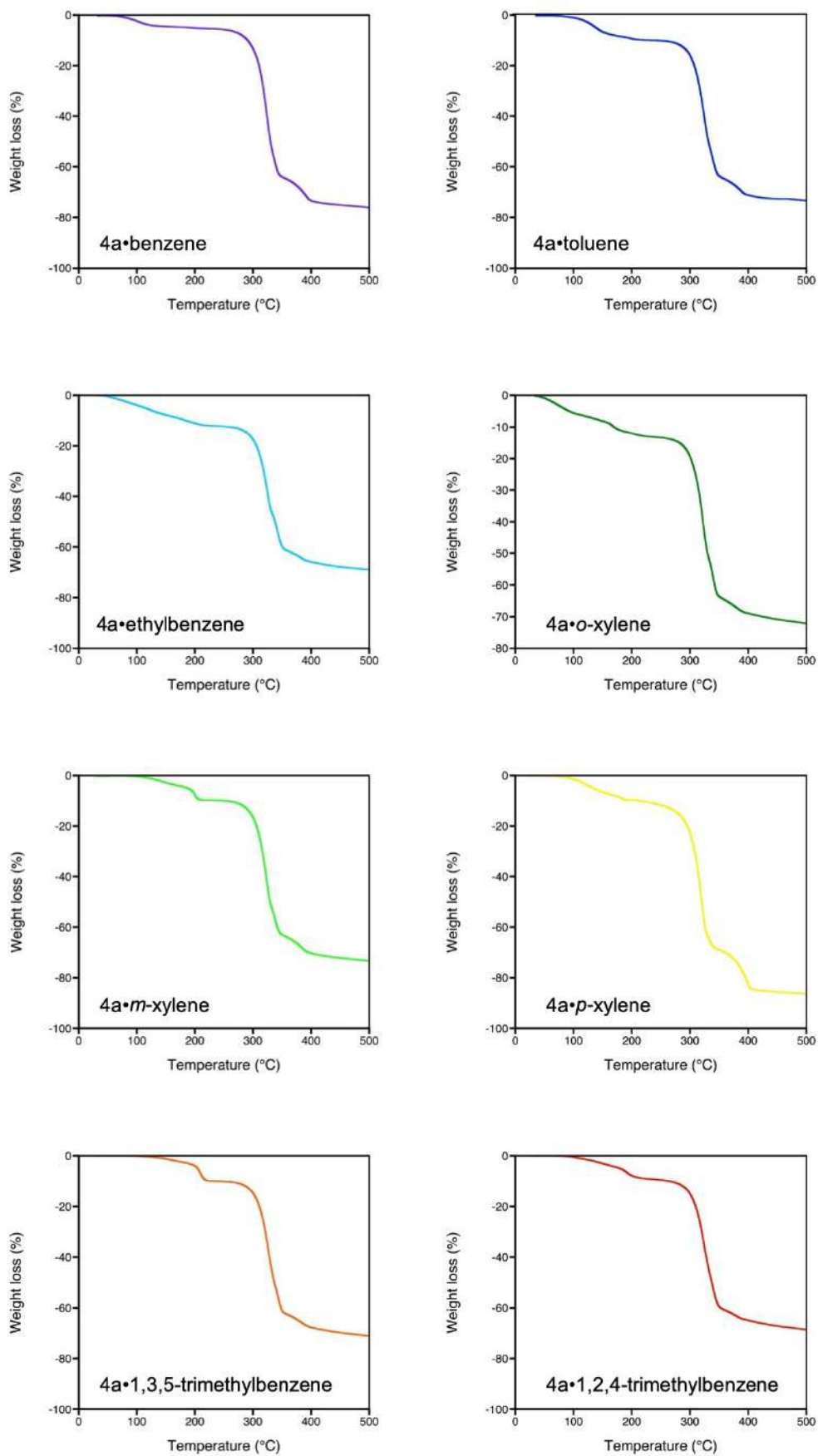


Figure 3-27. 4a•guest の熱重量減少挙動

### 3-3-6. 交差反応型センサーアレイの評価

**4a** 及び **5** に芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、4-フルオロトルエン、エチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、スチレン、アニソール)の蒸気を曝露したところ、**4a** 及び **5** はそれぞれ異なるベイポクロミック及びベイポフルオロクロミック特性を示した(Figure 3-28)。具体的には、**4a** は全ての検出対象に応答して発色及び固体発光を示し、検出対象の電子豊富な特性に依存した異なる発色及び固体発光を示した(Figure 3-29、3-30 及び 3-31)。一方で、**5** は選択的なベイポクロミック及びベイポフルオロクロミック特性を示した。特に、**4a** はベンゼンに曝露したところ強い青色発光を示したのに対して、**5** はほとんど発光を示さなかった。また **4a** はアニソールに曝露したところ弱い橙色発光を示したのに対して、**5** は強い黄色発光を示した。これらの違いは **4a** 及び **5** の有する空孔サイズの違いと、電子的な特性の違いに起因すると考えられる。

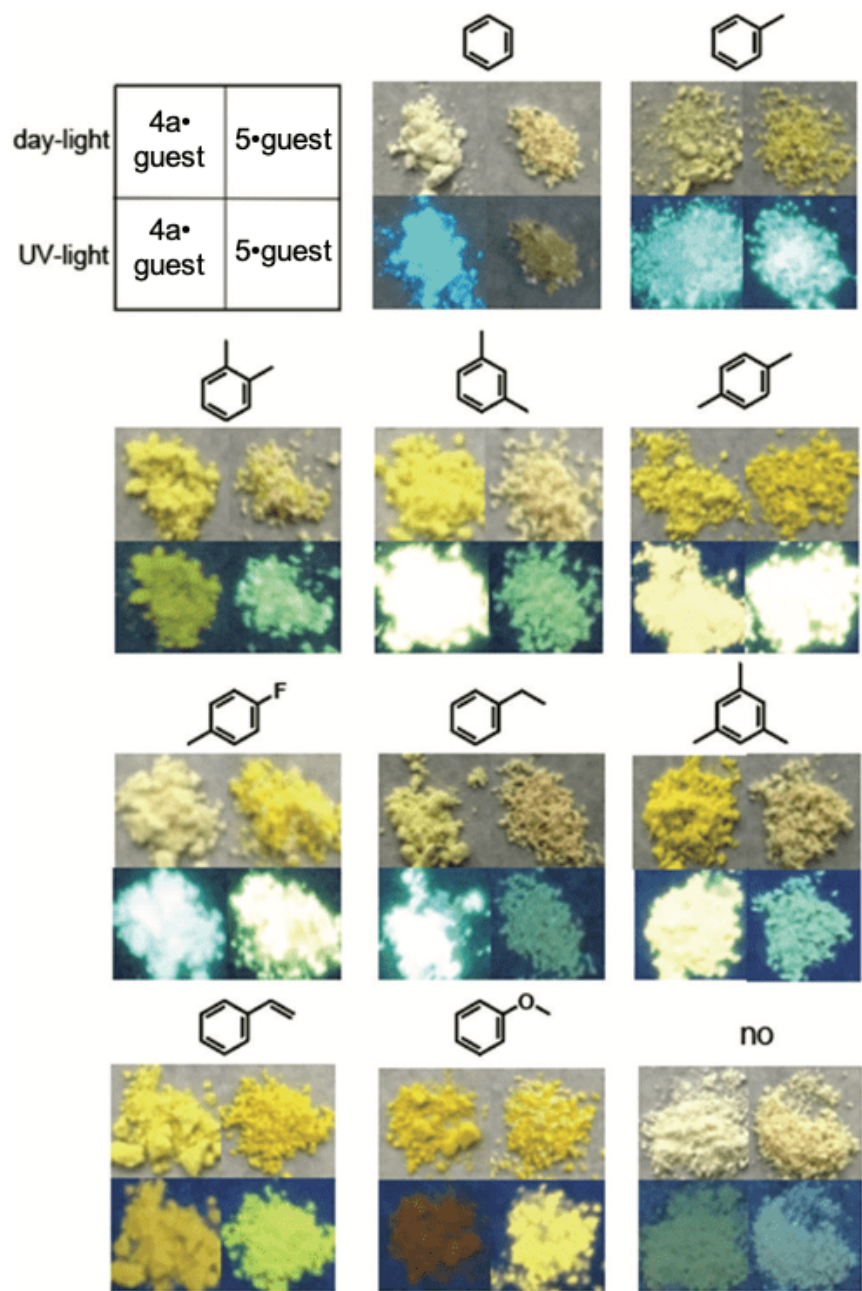


Figure 3-28. 芳香族炭化水素曝露前後の 4a 及び 5 の発色及び発光挙動



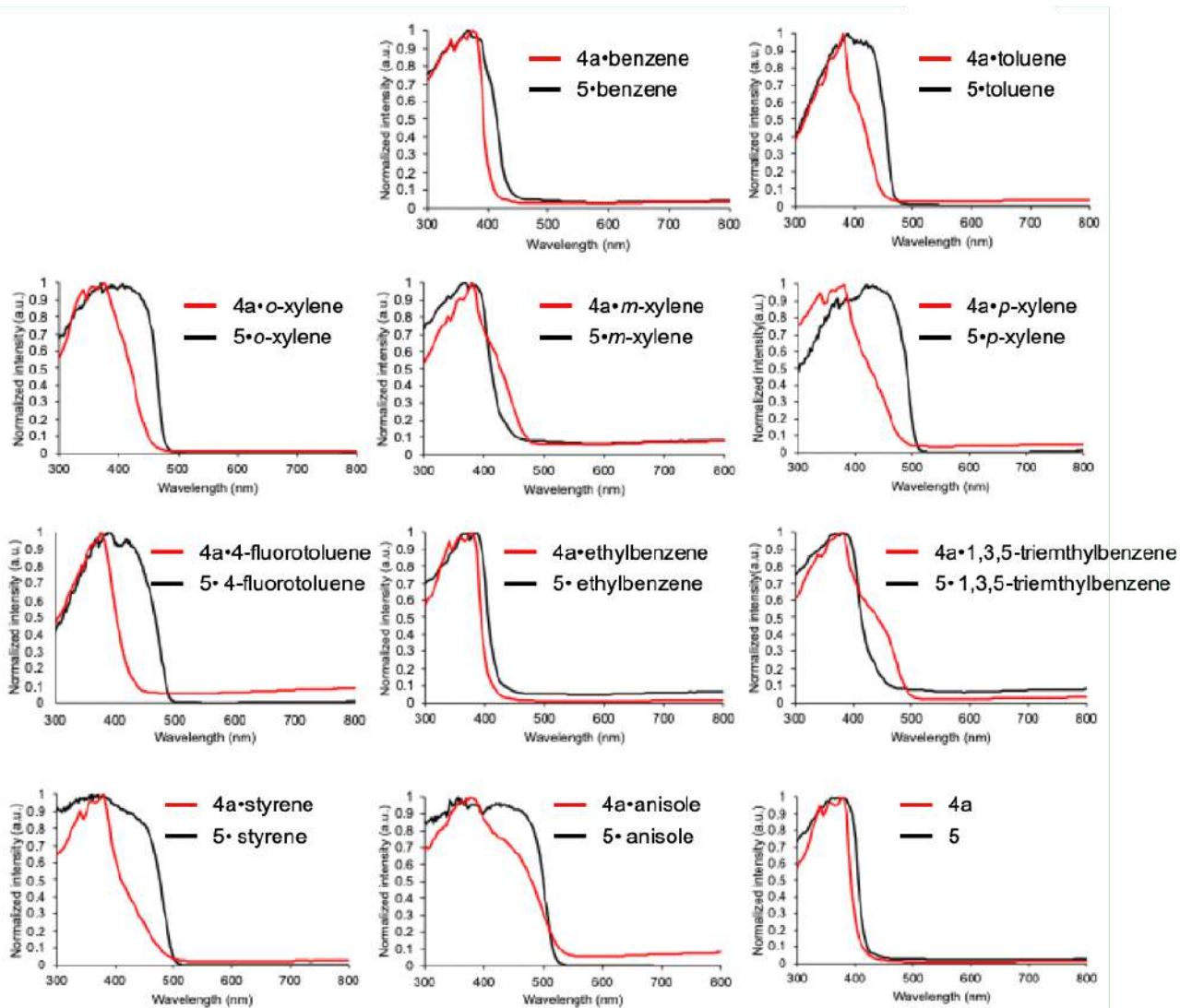


Figure 3-29. 4a-guest 及び 5-guest の拡散反射 UV-vis スペクトル

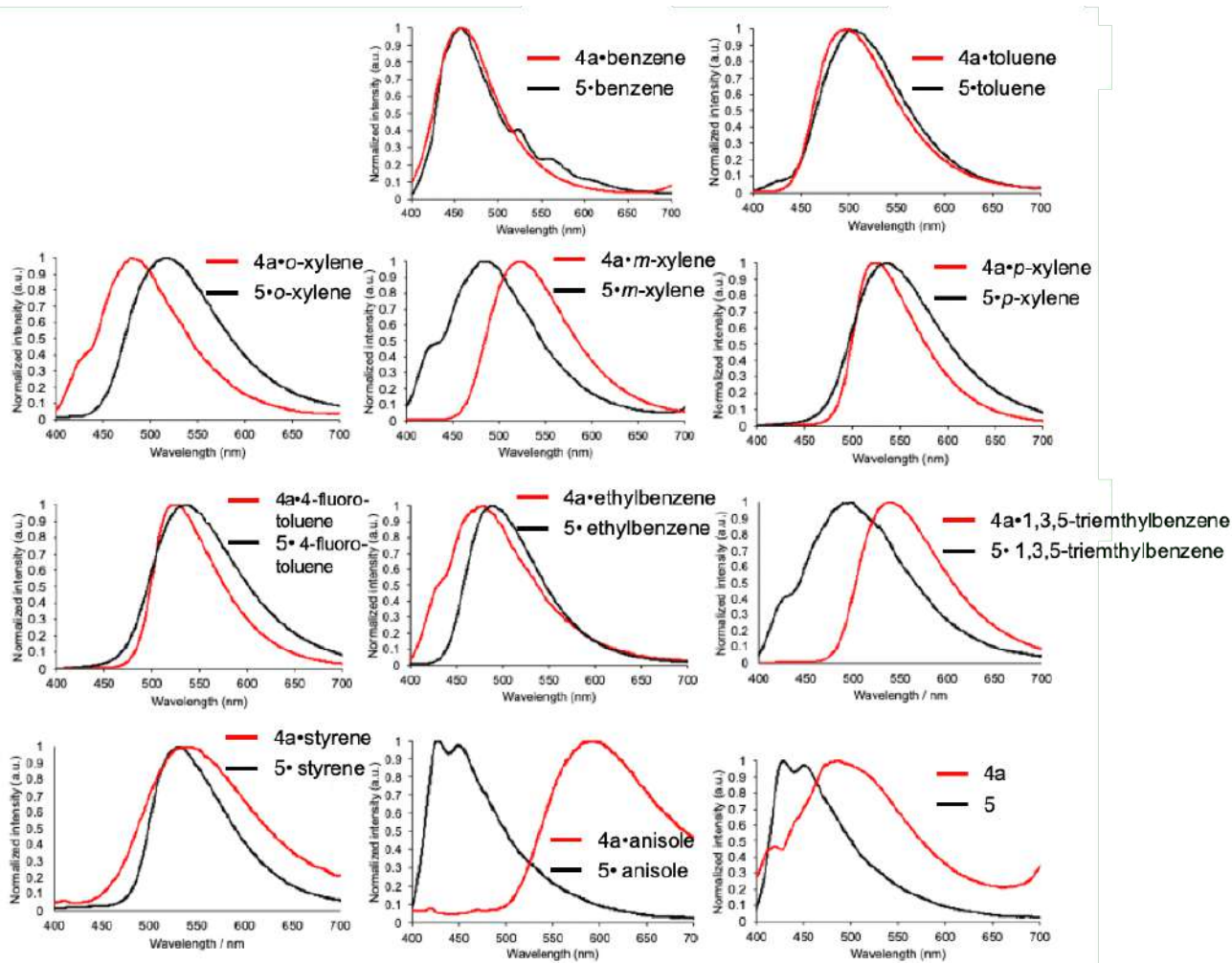


Figure 3-30. 4a-guest 及び 5-guest の固体発光スペクトル



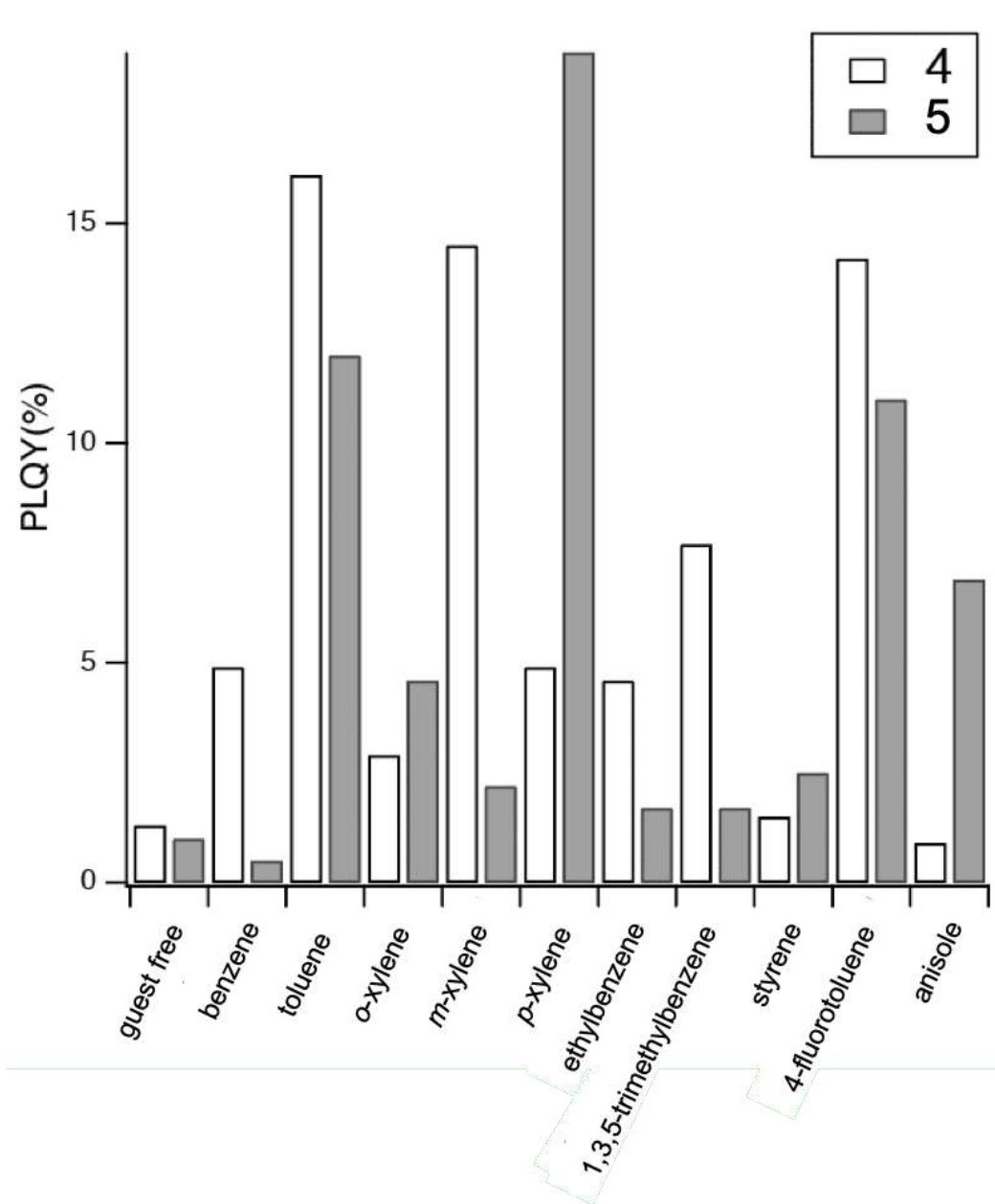


Figure 3-31. 4•guest 及び 5•guest の絶対発光量子収率

### 3-4. 結言

本章では、固気界面においてホスト-ゲスト相互作用の利用による、小さい芳香族炭化水素の turn-on 型の蛍光及び発色検出を示した。ホウ素-窒素錯形成を介してナフタレンジイミド誘導体に導入した嵩高いトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが、そのアモルファスな粉末において空孔を形成する役割を果たすことを見出した。またナフタレンジイミド-トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン錯体中に形成された空孔とその電子的特性により、芳香族炭化水素蒸気を選択的な包接が可能になることを明らかとした。発光波長と芳香族炭化水素のイオン化ポテンシャルの直線的な相関から、ナフタレンジイミドと芳香族炭化水素間で形成されるエキサイプレックスまたは電荷移動錯体由来の発光であることが示唆された。更に、ナフタレンジイミド-トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン錯体間の C-H...F 水素結合とナフタレンジイミドと芳香族炭化水素間で形成される電荷移動相互作用により芳香族分子を取り込んだ包接結晶を形成することで、アモルファス-結晶相転移が起こることが示唆された。これらに加えて、ナフタレンジイミド-トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン錯体は芳香族炭化水素以外の一般的な有機分子の蒸気にはほぼ応答しないことを示した。最後に側鎖を変更したナフタレンジイミド誘導体を併用することで、より詳細な芳香族炭化水素の識別が可能であることと、応答性の違いが側鎖に由来する空孔のサイズと電子状態の違いに起因することが示唆された。

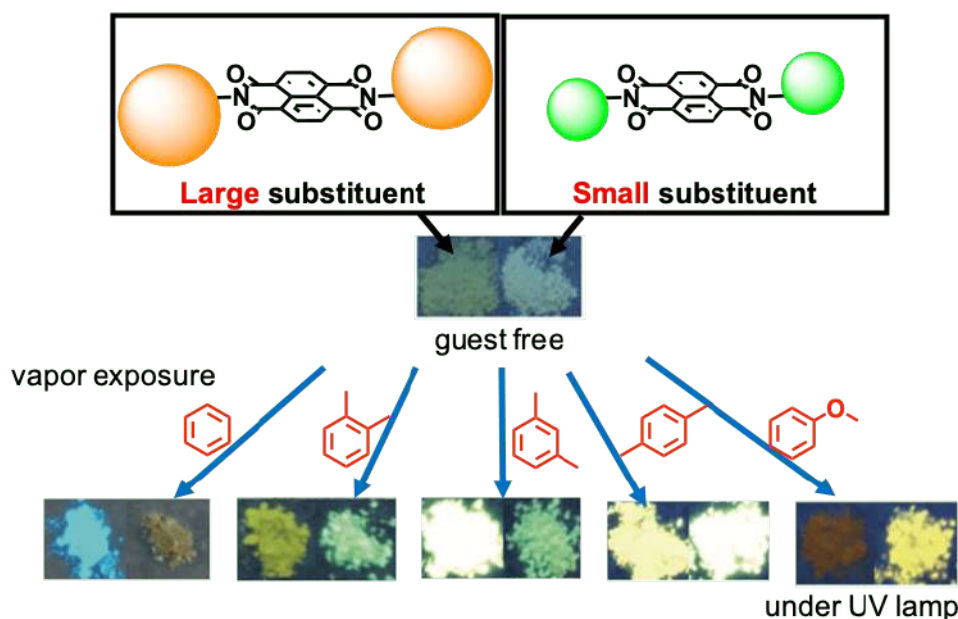


Figure 3-32. 側鎖の異なるナフタレンジイミド誘導体の芳香族炭化水素の蛍光検出プロセス

### 3-5. 参考文献

1. R. E. Dodson, J. I. Levy, J. D. Spengler, J. P. Shine, D. H. Bennet, *Atmos. Environ.*, **2008**, *42*, 1569–1581.
2. P. K. Sekhar, K. Subramaniam, *ECS Electrochem. Lett.*, **2014**, *3*, B1–B4.
3. L. You, D. Zha, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7840–7892.
4. X. Zhou, S. Lee, Z. Xu, J. Yoon, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7944–8000.
5. A. Allouch, S. L. Calve, C. A. Serra, *Sens. Actuators B*, **2013**, *182*, 446–452.
6. D. S. Moore, *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, *75*, 2499–2512.
7. L. Pirondini, E. Dalcanale, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 695–706.
8. S. Zampolli, P. Betti, I. Elmi, E. Dalcanale, *Chem. Commun.*, **2007**, 2790–2792.
9. F. Bertani, N. Riboni, F. Bianchi, G. Brancatelli, E. S. Sterner, R. Pinalli, S. Geremia, T. M. Swager, E. Dalcanale, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 3312–3319.
10. M. Lusi, L. J. Barbour, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3928–3931.
11. M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 6049–6052.
12. T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 276–281.
13. F. Samain, S. Ghosh, Y. N. Teo, E. T. Kool, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7025–7029.
14. F. Samain, N. Dai, E. T. Kool, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 174–183.
15. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2537–2574.
16. S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1339–1386.
17. J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5321–5322.
18. J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11864–11873.
19. O. S. Wenger, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3686–3722.
20. C. L. Exstrom, J. R. Sowa Jr., C. A. Daws, D. Janzen, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 15–17.
21. C. A. Daws, C. L. Exstrom, J. R. Sowa, Jr., K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 363–368.
22. M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1329–1330.
23. C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1031–1039.
24. K. Naka, T. Kato, S. Watase, K. Matsukawa, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4420–4422.
25. C. E. Strasser, V. J. Catalano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10009–10011.
26. Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5815–5840.
27. R.-B. Lin, S.-Y. Liu, J.-W. Ye, X.-Y. Li, J.-P. Zhang, *Adv. Sci.*, **2016**, *3*, 1500434.
28. A. Lan, K. Ki, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2334–2338.
29. S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4153–4155.

30. Y. Takashima, V. Martínez-Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **2011**, *2*, 168.
31. S. Khatua, S. Goswami, S. Biswas, K. Tomar, H. S. Jena, S. Konar, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 5349–5360.
32. S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 2881–2885.
33. J. Chen, F.-Y. Yi, H. Yu, S. Jiao, G. Pang, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 10506–10509.
34. F.-Y. Yi, Y. Wang, J.-P. Li, D. Wu, Y.-Q. Lan, Z.-M. Sun, *Mater. Horiz.*, **2015**, *2*, 245–251.
35. Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 783–787.
36. E. Takahashi, H. Takaya, T. Naota, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 4793–4802.
37. Y. Matsunaga, J.-S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7985–7989.
38. F. Maffei, P. Betti, D. Genovese, M. Montalti, L. Prodi, R. D. Zorzi, S. Geremia, E. Dalcanale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4654–4657.
39. K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2595–2626.
40. N. A. Rakow, K. S. Suslick, *Nature*, **2000**, *406*, 710–713.
41. S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 331–342.
42. S.-L. Suraru, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7428–7448.
43. R. S. Lokey, B. L. Iverson, *Nature*, **1995**, *375*, 303–305.
44. P. Talukdar, G. Bollob, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6528–6529.
45. P. Talukdar, G. Bollob, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 6525–6532.
46. D. G. Hamilton, J. E. Davies, L. Prodi, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 608–620.
47. S. A. Vignon, T. Jarrosson, T. Iijima, H.-R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9884–9855.
48. M. R. Molla, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 1290–1294.
49. T. D. M. Bell, S. V. Bhosale, C. M. Forsyth, D. Hayne, K. P. Ghiggino, J. A. Hutchison, C. H. Jani, S. J. Langford, M. A.-P. Lee, C. P. Woodward, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4881–4883.
50. A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9167–9171.
51. P. Mukhopadhyay, Y. Iwashita, M. Shirakawa, S.-i. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1592–1595.
52. D. R. Trivedi, Y. Fujiki, Y. Goto, N. Fujita, S. Shinkai, K. Sada, *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 550–551.
53. D. R. Trivedi, Y. Fujiki, N. Fujita, S. Shinkai, K. Sada, *Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 254–261.
54. T. Ono, M. Sugimoto, Y. Hisaeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9519–9522.
55. T. Ono, Y. Tsukiyama, A. Taema, Y. Hisaeda, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 801–804.
56. T. Ono, Y. Hisaeda, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 2829–2842.

57. CrystalExplorer: J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2004**, *60*, 627–668.
58. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 19–32.
59. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA **2008**.
60. Y. Yu, J.-P. Ma, C.-W. Zhao, J. Xang, X.-M. Zhang, Q.-K. Liu, Y.-B. Dong, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11590–11592.
61. L. L. Miller, G. D. Nordblom, E. A. Mayeda, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 916–918.
62. C. Kulkarni, G. Periyasamy, S. Balasubramanian, S. J. George, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 14661–14664.

## 第4章 結言

### 4-1. 結言

有機固体発光材料はその優れた光電子特性から、有機発光ダイオード(OLEDs)、有機発光性トランジスタ(OLEFETs)、有機固体レーザー、有機蛍光センサーへの応用が期待され、近年活発に研究が行われている。一般的な有機固体発光材料の課題として発光色と会合制御の制御が挙げられるが、有機固体発光材料の電子状態に摂動を与えることと有機固体発光材料の会合状態の制御を両立できる手法は少ないのが現状である。そこで本研究は有機固体発光材料の発光色及び分子会合の制御法の開拓を目的とし、共結晶化による発光色と会合制御に着目した。特に本研究ではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランと窒素原子を有する有機固体発光材料間のホウ素-窒素錯形成を介した共結晶化による発光色と会合状態の制御に取り組んだ。

第二章では、ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の発光色の制御を検討した。具体的には、有機固体発光材料としてシアノ基を有するピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを共結晶化させることで、ピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体の固体発光色の制御を試みた。実際に、ピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを再結晶法により共結晶化させることで、固体発光色を水色から黄緑色と長波長シフトさせることに成功した。またピロロ[3,2-*b*]ピロール誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランからなるホウ素-窒素錯体は、結晶化誘起発光増強を示すことを見出した。単結晶 X 線構造解析と赤外吸収スペクトルからホウ素原子とシアノ基の窒素原子間でホウ素-窒素錯形成がなされていることを確認した。また単結晶 X 線構造解析、Hirshfeld 表面解析及び粉末 X 線回折測定から、結晶化誘起発光増強は結晶化に伴う C-H...F 水素結合とパッキング形成による分子運動の抑制に起因することが示唆された。また発光色の長波長シフトは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの導入に伴う HOMO と LUMO 間のエネルギーギャップの縮小に由来することを明らかとした。また  $^1\text{H NMR}$ 、発光スペクトル、 $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis スペクトルからホウ素-窒素錯体の溶液中での安定度を議論し、ホウ素-窒素錯体はクロロホルムなどの非極性溶媒中で高濃度の時比較的安定に存在することを確認した。複合体の調製法として、再結晶法その他ミキサーミルを利用した固相合成法を検討し、結果として固相合成法においてもホウ素窒素錯形成がなされることを見出した。以上より、ホウ素-窒素錯形成を用いたトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの共結晶化は、発光波長の長波長シフトだけでなく、分子間 C-H...F 水素結合を利用した発光強度の増強に有用であると考えられる。

第三章では、ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の会合制御と機能性の付与を検討した。具体的には、ピリジル基を有するナフタレンジイミド誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを共結晶化させることで得られる超分子ホストの会合制御とその超分子ホストを利用した芳香族分子の蛍光検出を検討した。実際に、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとナフタレンジイミド誘導体を

ベンゼン溶媒中で再結晶することで、嵩高いトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの導入により形成されたナノ空間に溶媒として用いたベンゼン分子を包接した超分子複合体を生成した。この超分子複合体からベンゼン分子を除去し、乳鉢で粉碎処理を施すことで得たアモルファスな超分子ホストは発光量子収率 1%以下でほとんど発光を示さないが、各種芳香族分子の蒸気を曝露すると、芳香族分子の種類に依存した固体発光特性を発現することを見出した。またアモルファスな超分子ホストは、10 ppm オーダーでトルエンを検出し、水中に含まれるトルエンを選択的に蛍光応答することを示した。芳香族分子のイオン化ポテンシャルと発光エネルギーのプロットから、発光はナフタレンジイミド誘導体と芳香族分子からなる電荷移動錯体に由来することを確認した。粉末 X 線回折測定から、芳香族分子の蒸気の曝露に伴い、超分子ホストはアモルファス-結晶相転移を起こすことを発見した。またこのアモルファス-結晶相転移は、熱重量分析、拡散反射 UV-vis スペクトル、Hirshfeld 表面解析及び粉末 X 線回折測定から、ナフタレンジイミド誘導体と芳香族分子間の電荷移動相互作用と超分子ホスト間の C-H...F 水素結合の協同的な作用により芳香族分子を取り込んだ包接結晶を形成したことに由来することを明らかとした。最後に、過去に報告されたベンゾフェノン側鎖に有するナフタレンジイミド誘導体とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを側鎖に有する超分子ホストについてそれぞれ芳香族分子の蒸気を曝露したところ、側鎖の分子構造の違いにより蛍光検出の応答性を制御可能であることを見出した。これらの結果から、ホウ素-窒素錯形成を用いたトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの共結晶化は、会合状態の制御とナノ空間形成に伴う機能性付与ができることから、有機固体発光材料の新たな会合制御法として期待できると考えられる。

以上より本研究では、ホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の共結晶化により、発光色や分子の会合状態が制御できるとともに、ナノ空間形成を利用した機能性付与ができることを明らかとした。またホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の共結晶化は再結晶法や固相合成法を用いてワンポットで簡便に行えることから、合成の簡略化という点でも重要である。本研究ではホウ素化合物としてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを用いたが、三フッ化ホウ素や 2-フェニル-1,3,2-ベンゾジオキサボロールなどのボロン酸エステルを用いることで、より多様に発光色や分子の会合状態を制御できると考えられる。また本研究では会合制御によるナノ空間の形成を示したが、得られたナノ空間を利用することで、分子包接を利用した分子分離<sup>1-6</sup>や三重項励起状態へ遷移しやすい分子や重原子を有する分子の包接などによるリン光発光<sup>7-13</sup>など新たな機能性の付与が期待できる。本研究で得られたホウ素-窒素錯形成を利用した有機固体発光材料の共結晶化の知見は、新規有機固体発光材料の開発に有用な分子設計の指針を与えるものと確信している。

## 4-2. 参考文献

1. G. Campillo-Alvarado, K. P. D'mello, D. C. Swenson, S. V. S. Mariappan, H. Höpf, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 5413–5416.
2. G. Campillo-Alvarado, E. C. Vargas-Olvera, H. Höpf, A. D. Herrera-España, O. Sánchez-Guadarrama, H. Morales-Rojas, L. R. MacGillivray, B. Rodríguez-Molina, N. Farfán, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, 2726–2743.
3. N. M. Sykes, H. Su, E. Weber, S. A. Bourne, L. R. Nassimbeni, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*, 318–325.
4. A. Dey, S. Bera, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*, 318–325.
5. K. Nakano, S. Akita, N. Yoswathananont, K. Sada, M. Miyata, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **2004**, *48*, 181–184.
6. M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, F. Toda, D. Vujovi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9367–9372.
7. K. Takahashi, S. Shimo, E. Hupf, J. Ochiai, C. A. Braun, W. T. Delgado, L. Xu, G. He, E. Rivard, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 8479–8483.
8. T. Ono, A. Taema, A. Goto, Y. Hisaeda, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 17487–17496.
9. D. Li, F. Lu, J. Wang, W. Hu, X.-M. Cao, X. Ma, H. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 1916–1923.
10. V. Martínez-Martínez, R. S. Llano, S. Furukawa, Y. Takashima, I. L. Arbeloa, S. Kitagawa, *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 2517–2521.
11. L. Mu, X.-B. Yang, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, Z. Tao, X. Zeng, *Anal. Chem. Acta*, **2007**, *597*, 90–96.
12. H. R. Zhang, S. Y. Guo, L. Li, M. Y. Cai, *Anal. Chem. Acta*, **2002**, *463*, 135–142.
13. A. M. D. L. Pena, F. Salinas, M. J. Gomez, M. Sanchez-Pena, I. Duran-Meras, *Talanta*, **1993**, *40*, 1657–1664.



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、叱咤激励頂くとともに懇切な御指導並びに研究生活の多岐にわたりご配慮頂いた久枝良雄教授に深く感謝致します。

本論文の審査におきまして、有益な議論とご教示を頂きました九州大学大学院工学研究院応用化学部門の古田弘幸教授並びに後藤雅宏教授に深く感謝致します。

測定機器の取り扱い、データ考察、研究の方針、文章や発表資料の添削など多岐にわたり手厚く御指導御助言いただいた小野利和助教に心から感謝の意を申し上げます。研究の方向性や研究データの解釈について御指摘、御助言いただきました鳥越恒教授に厚く感謝致します。また、実験結果の考察や文章や発表資料について有意義なご指摘、御助言頂いた小出太郎助教に厚く御礼申し上げます。検討会等で実験結果の解釈で有益な御助言頂きました兵庫県立大学大学院物質理学研究科の阿部正明教授に厚く御礼を申し上げます。

留学の受け入れからピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成についてご指導並びに有意義な議論までして頂いたポーランド科学アカデミー有機化学研究所の Daniel T. Gryko 教授に深く感謝申し上げます。ガス吸着について測定いただくとともに有益なご助言を頂いた、京都大学大学院工学研究科の生越友樹教授並びに金沢大学大学院自然科学研究科の坂爪佑真氏にこの場を借りて御礼申し上げます。粉末 X 線回折測定及び熱重量分析を行うにあたり、お世話頂いた九州大学中央分析センターの渡辺美登里助教に厚く感謝致します。

芳香族分子の蛍光検出について多大にご協力頂いた(現株式会社ブリヂストン)築山佳史氏に深く感謝致します。また量子化学計算及び会合定数算出に際して多大にご協力頂いた矢野喜男氏に深く感謝致します。

本研究の遂行ならびに学外発表にあたり、経済的、事務的にご支援頂いた博士課程教育リーディングプログラム分子システムデバイスコースの関連教員、事務員の方々並びに日本学術振興会に厚く御礼申し上げます。

パソコン、ネットワークその他事務作業などを通して快適な研究室生活を支えて下さった、増子隆博技官、森亜希子事務員、丸谷真衣事務員、古賀恵子事務員、佐伯琴代事務員、野田節事務員に深く感謝致します。最後に、本研究の遂行にあたり公私にわたり多大に支えて頂いた研究室の皆様、学業において多大なるご支援とご指導頂いた大学院工学研究院応用化学部門の教職員の皆様に深く御礼申し上げます。

令和2年1月

畠中 創