

酸塩基反応を基盤とした有機多成分結晶の創製と光機能に関する研究

矢野, 喜男

<https://hdl.handle.net/2324/4784571>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)



氏 名 : 矢野 喜男

論文名 : 酸塩基反応を基盤とした有機多成分結晶の創製と光機能に関する研究

区 分 : 甲

論文内容の要旨

有機固体発光材料はその優れた光電子特性に加え、環境安全性、低コスト、軽量、柔軟性等の利点から、有機発光ダイオード (OLED)、有機発光性トランジスター (OLET)、有機固体レーザーといった光電子デバイスやセキュリティインク、センサーやデータ保護などの機能性材料への応用が期待されている。応用するデバイスの特徴に適切な光学特性を示す有機固体発光材料の開発が求められる。しかし所望とする光機能性を得るためには分子の電子的特性とその集積構造の同時制御が必要であり、簡便な手法で両条件を満足することは困難である。そこで本研究では酸性分子と塩基性分子の特異的な自己組織化挙動を使えば有機固体発光材料の発光特性と構造の容易な制御が可能になると着想した (Figure 1)。

第 2 章では分子内電荷移動 (ICT) 特性を示すピリジル基を有したピロロ [3,2-*b*]ピロール誘導体 **1** を塩基性色素として ΔpK_a ルールによりプロトン化度が制御された Brønsted 酸塩基複合体を構築することで固体発光色の変調を達成した (Figure 1a)。 ΔpK_a ルールとはプロトン化状態の異なる 3 種類の Brønsted 酸塩基複合体 (共結晶、塩-共結晶連続体、塩) を制御する経験的予測法である。このため $\Delta pK_a < -1$ で調製された酸塩基複合体は青色発光を示す共結晶、 $-1 < \Delta pK_a < 4$ の場合は $1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Cl_2$ ($1 \cdot f$ とは化合物 **1** とサリチル酸(**f**)の酸塩基複合体であり、 $1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Cl_2$ とは $1 \cdot f$ にジクロロメタンが含有した 3 成分結晶) を除き、緑色発光を示す塩-共結晶連続体の形成が示唆された。また $1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Cl_2$ と $\Delta pK_a > 4$ の場合は長波長シフトの大きな黄色発光性の塩の形成が示唆された。変調された固体発光はピリジル基へのプロトン化度の違いに起因して化合物 **1** に働く ICT 特性が調整された結果であると考えられる。このことから ICT 型色素のプロトン化度に連動して発光特性を制御できることが明らかとなった。更には、 $-1 < \Delta pK_a < 4$ に属する緑色発光性の $1 \cdot f(I)$ (化合物 **1** とサリチル酸(**f**)から成る酸塩基複合体の 2 成分結晶) と黄色発光性の $1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Cl_2$ の二つに関して、ジクロロメタンの蒸気曝露と加熱による結晶格子内外への吸脱着を利用したことで可逆的に発光色が切り替わるベイポクロミズム挙動が示された。これは外部刺激に応答してプロトン移動を伴った発光色変化であり、このような例は筆者の知る限り世界初である。水素結合の僅かな違いを利用した外部刺激応答性を示す機能性材料の新しい設計指針を示したといえる。

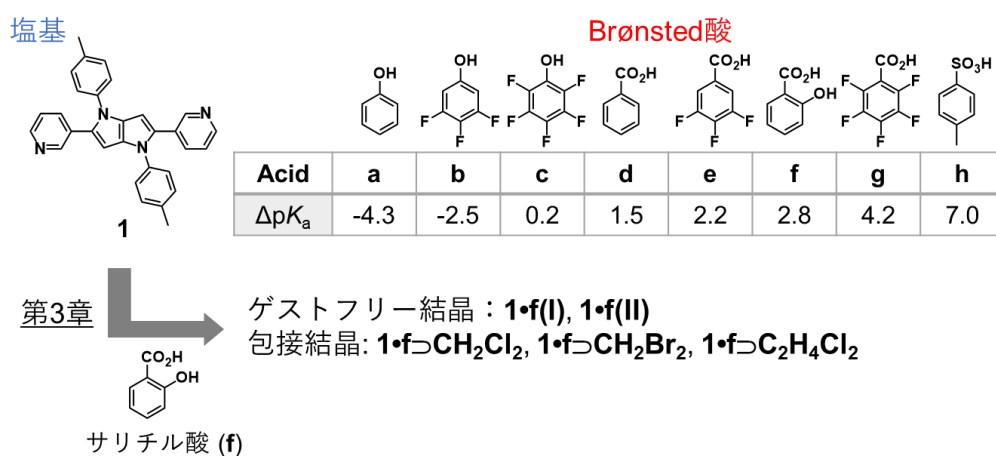
第 3 章では第 2 章で得られた酸塩基複合体の刺激応答性に着目し詳細なプロトン化度と光学特性の関係性を明らかとした。具体的には化合物 **1** とサリチル酸(**f**)から成る酸塩基複合体に対して 2 種類の緑色発光性ゲストフリー結晶 ($1 \cdot f(I)$, $1 \cdot f(II)$) とジクロロメタン、ジブロモメタン、1,2-ジクロロエタン分子を含有した 3 種類の黄色発光性の包接結晶 ($1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Cl_2$ 、 $1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Br_2$ 、 $1 \cdot f \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2$) を調製した。結果としてゲスト分子の吸脱着に伴って光学特性変化する外部刺激応答性が示唆された。単結晶 X 線構造解析と中性子回折測定と Hirshfeld atom refinement を用いた結晶学的評価によって包接結晶 $1 \cdot f \rightleftharpoons CH_2Cl_2$ の方が $N \cdots H$ 距離が短く、ピリジル基へのプロトン化

度がより強いことが明らかとなった。これは包接結晶の方が長波長シフトした吸収・発光特性が示すことを反映したものである。低温から室温までの温度域における $N\cdots H$ 距離と発光スペクトルの温度依存性から上記の関係性維持が確認された。これらのことから塩-共結晶連続体が外部環境変化に応答してプロトン移動が起こすことで物性変化を示す機能性材料として期待できる。

第4章では、Lewis 酸塩基複合体を用いた多成分結晶の空間制御に着目し、固相反応法の一つである Liquid-assisted grinding (LAG) 中で複数種類の分子の自己組織化を進行させたことで紫外光照射下において水色から黄色に多色発光を示す多成分結晶の創成を達成した (Figure 1b)。化合物 **2** 単独の固体は、ピリジル基とカルボキシ基による $N\cdots H-O$ 水素結合に由来して難溶解性を示したが、Lewis 酸であるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン (TPFB) 存在下で LAG を行うと $N\cdots H-O$ 水素結合からホウ素-窒素結合に切り替わるとともに、遊離したカルボン酸同士が二量化した Lewis 酸塩基複合体の形成が確認された。この Lewis 酸塩基複合体は結晶格子内に芳香族分子をゲストとして取り込むための多孔性空間を有しており、ゲスト分子の種類を変えることで固体発光色を制御できることが示された。これは TD-DFT 計算により化合物 **2** とゲスト分子との間で生じる電荷移動相互作用に起因した光学特性であることが明らかとなった。粉末 X 線回折パターンや光学特性評価を通じて3成分の複雑な系でも LAG によって水素結合やホウ素-窒素結合、電荷移動相互作用などの多数の分子間相互作用が協奏的に働いたことで自己組織化が進行したことが示唆された。将来的に、LAG を活用することで自己組織化挙動のスクリーニングに役立つほか、更に複雑な系を持つ多成分結晶創製を期待できる。

第5章では、本研究を総括し今後の展望を述べた。

(a) 第2章 Brønsted酸塩基複合体



(b) 第4章 Lewis酸塩基複合体

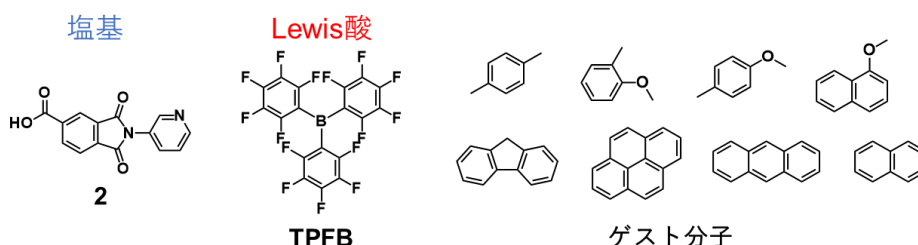


Figure 1. 本論文で用いる分子の化学構造、(a) 化合物 **1** と Brønsted 酸(a-h) (上部)、 $1\cdot f$: 化合物 **1** とサリチル酸(f)から成る酸塩基複合体、 $1\cdot f\supset CH_2Cl_2$ 、 $1\cdot f\supset CH_2Br_2$ 、 $1\cdot f\supset C_2H_4Cl_2$ はそれぞれ $1\cdot f$ にジクロロメタン、ジブロモメタン、1,2-ジクロロエタンが含有した結晶 (下部)、(b) 化合物 **2** と TPFB とゲスト分子