

# 奇数原子・偶数 $\pi$ 電子系を使った機能性発光を示す 13 族元素錯体の開発

伊藤 峻一郎\*

## Functional Luminescent Complexes of Group 13 Elements Based on Odd-atoms/Even- $\pi$ -electrons Systems

Shunichiro ITO\*

Organic molecules and polymers with light-absorbing and -emitting abilities have been extensively developed because of their paramount applicability toward biological imaging, organic light-emitting diodes, and organic thin-film photovoltaic cells. We have demonstrated that intriguing luminescent properties, such as stimuli-responsive and near-infrared emission, are obtained from typical element complexes with  $\pi$ -conjugated ligands composed of an odd number of atoms and an even number of electrons, *i.e.*, OAEE systems. The HOMO/LUMO energies can be independently modified by introducing substituents into proper positions because there are some atoms where HOMO and LUMO distributions are not overlapped. Here, we synthesized tropolone-based boron complexes as a new series of OAEE systems and introduced them into  $\pi$ -conjugated polymer backbones. The obtained small molecules and polymers exhibited functional luminescent properties like room-temperature phosphorescence and near-infrared emission.

### 1. 緒言

光を吸収・発光する有機分子や高分子は、生体イメージングや有機 EL ディスプレイ、有機太陽電池に利用される重要な分子群である。特に、次世代医療開発やデバイス効率化のために、800 nm 以上の近赤外領域で吸収・発光する分子や、一重項と三重項のエネルギーが近いリン光、熱活性化型遅延蛍光を示す分子の開発が急務となっている。これらの光物性を決定するのは、分子のフロンティア軌道 (FMO) のエネルギーや空間分布である。たとえば典型的な有機分子の発光波長は分子の HOMO と LUMO のエネルギー差によって決まる。しかし、通常の分子に置換基を導入すると HOMO/LUMO 両方のエネルギーや分布が変化してしまい光物性は大きく変化しない。そのため、効率的に物性を制御するための分子設計指針は限られており、FMO の自在な制御手法の確立が望まれている。筆者は最近、ジイミンやホルマザンといった  $\pi$  共役系配位子に着目し、これらと 13 族や 14 族元素の錯体を合成することで、刺激応答性固体発光分子や近赤外発光性高分子などの高機能性材料を創出してきた<sup>1</sup>。これらの骨格は、奇数原子からなる  $\pi$  共役系骨格に偶数電子が非局在化した電子構造を持っており、これに伴って、HOMO と LUMO の空間分布が重ならない原子がある。このような電子構造を有する配位子骨格を新たに設計すれば、FMO の自在な制御が可能な新たな分子群を提供できると期待される。

本研究では 7 員環共役系骨格をもつトロポロン (Tp) に着目した。この骨格は 9 原子 10 電子からなる奇数原子偶数  $\pi$  電子系と見做せるため、自在な FMO 設計に最適な配位子であると言える。これに加え、トロポロンの 7 員環骨格は芳香族性をもつと考えられ、これに由来した機能発現も期待される。一方、その基本構造の同定から 80 年が経過しているにもかかわらず、トロポロンを基盤とした分子群の光電子物性評価は初期に限られた例しかなく、材料応用を志向した研究はほとんどなされていない<sup>2</sup>。したがって本研究では最も基本的な錯体のひとつであるトロポロンホウ素錯体およびその誘導体の光電子物性を明らかにするとともに、共役系高分子化によって光・電子機能性材料の創出に取り組んだ。

### 2. 実験と結果

#### 2-1. トロポロンホウ素錯体および誘導体の合成と物性評価

図 1 にしたがって、トロポロンホウ素錯体 TpB およびジハロゲン化体 BrTpB, ITpB を合成した。得られた化合物の構造は各種 NMR, 高分解能質量分析および単結晶 X 線構造解析によって目的物であることを確認した。興味深いこと

に、結晶構造解析の結果、**Tp**に見られた7員環の結合交替がホウ素錯体では見られず、分子は $C_{2v}$ 対称構造をもつことがわかった。加えて、量子化学計算を用いて分子の芳香族性を評価するため、NICS 値や ACID プロットを計算したところ、ホウ素錯体化に伴って芳香族性が增大することが示唆された。これは、**Tp**の芳香族性が錯体形成によって増大することを示唆する初めての例である。

得られたホウ素錯体は溶液・固体状態において弱い発光を示した(発光量子収率  $\Phi_{PL}(\text{solution}) = \Phi_{PL}(\text{solid}) = 0.04$  for **TpB**)。特に、発光スペクトル測定および発光寿命測定の結果より、**BrTpB** および **ITpB** は室温固体状態においてリン光発光を示すことがわかった。これは重原子効果によって一重項から三重項への系間交差速度が上昇したことによることとされる。また、FMOの量子化学計算の結果得られた軌道位相図を見ると、分子の $C_2$ 軸上に位置する5位の炭素はHOMOに大きく寄与する一方、LUMOでは節となっており、この位置の置換によってHOMOの独立な制御が可能になることが示唆された。

## 2—2. トロポロンホウ素錯体の共役系高分子化

図3にしたがって、**TpB**とドナー性モノマーであるフルオレンまたはシクロペンタジチオフェンとの交互共重合体を合成した。サイズ排除クロマトグラフィーおよびMALDI-TOF-MS測定により、得られた高分子は10量体程度の分子であることを確認した。これらの高分子は汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、スピコートなどにより容易にフィルムを作製できた。得られた高分子は溶液・フィルム双方で発光性を示した。いずれの高分子も溶液の発光量子収率が**TpB**よりも向上しており(**p-TpB-FL**, 0.07; **p-TpB-CDT**, 0.09), 発光材料創出の上で高分子化が有効な手段のひとつであることがわかった。さらに、**p-TpB-CDT**のフィルムは833 nm付近にピークトップをもつ近赤外発光を示した。今後、**TpB**への置換基導入やモノマーの最適化をすることで、より長波長領域での吸収・発光性を示す材料が得られると強く期待される結果である。

## 3. 結語

本研究ではこれまでほとんど研究されてこなかったトロポロンホウ素錯体の基礎的・電子物性を評価するとともに、この骨格を導入した共役系高分子を合成した。低分子・高分子双方において、室温リン光発光特性や近赤外発光特性といった、近年開発が望まれている多彩な機能性発光を示すことが明らかとなり、この骨格の材料的有用性を示す結果を得た。以上の結果について現在論文執筆中であり、2023年の早い時期に学術誌への投稿を完了する予定である。

## REFERENCES

- (a) K. Tanaka, M. Gon, S. Ito, J. Ochi and Y. Chujo, *Coord. Chem. Rev.*, **472** (2022), 214779; (b) S. Ito, M. Gon, K. Tanaka and Y. Chujo, *Polym. Chem.*, **12** (2021) 6372-6380.
- (a) 野副鐵男, 桂 重雄, *薬学雑誌*, **64** (1944) 181-185; (b) M. J. S. Dewar, *Nature*, **155** (1945) 50-51; (c) M. J. S. Dewar, *Nature*, **155** (1945) 141-142; (d) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 828-838.

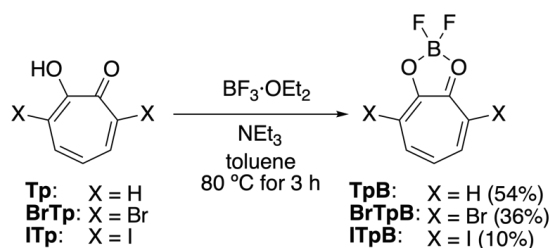


図1 トロポロンホウ素錯体の合成。

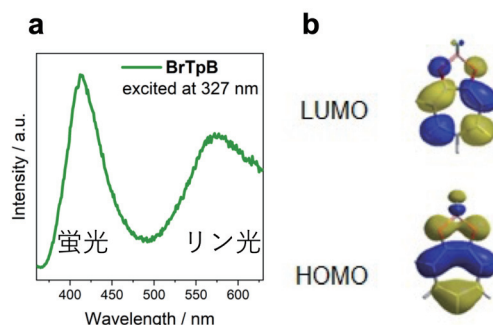


図2 (a) **BrTpB**の室温固体状態の発光スペクトル。  
 (b) **TpB**のFMOの軌道位相図。

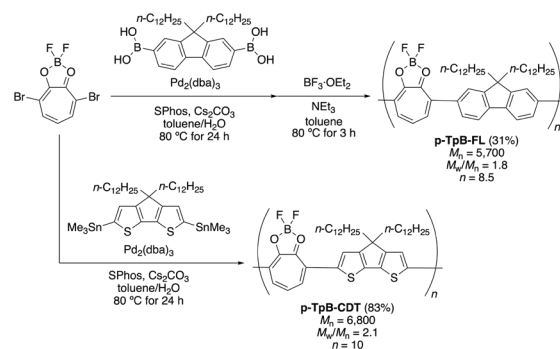


図3 トロポロンホウ素錯体含有共役系高分子の合成。

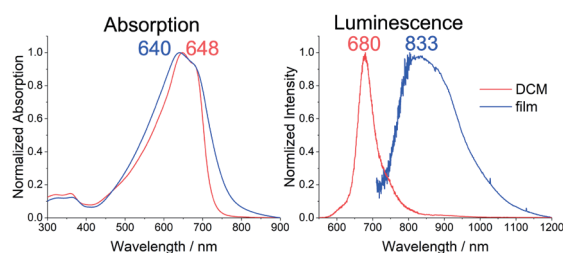


図4 **p-TpB-CDT**の溶液およびフィルム状態における吸収・発光スペクトル。