

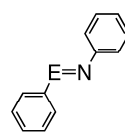
論文内容の要旨

論文題目 Study on Fluorescent π -Conjugated Molecules Bearing a B–N Interaction

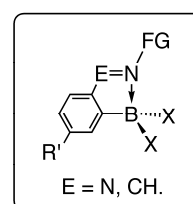
(ホウ素-窒素間相互作用を有する蛍光性 π 共役分子の研究)

氏名 吉野 惇郎

蛍光物質は蛍光塗料としての利用のみならず、
発光デバイスとしての利用や、蛍光プローブ分子
としての分子認識への応用においても重要である。
特に、有機蛍光体はその蛍光特性の調節の容易さ
から興味もたれている。広がった π 共役系を有



E = N: azobenzene
E = CH: diphenylazomethine

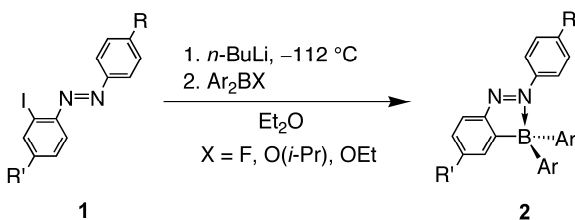


する有機化合物は有機蛍光体への応用が期待されているが、それらの化合物としては芳香環同士が炭素-炭素結合で連結しているものや縮環しているものが多かった。一方、芳香環同士を窒素二重結合で連結した構造のアゾベンゼンやジフェニルアゾメチンは、合成が簡便で性質の調整が容易であり、広範な誘導体の合成が可能であるという優れた点を有している π 共役分子である。しかし、これらは光異性化や熱振動等のために基本的に蛍光を示さない化合物群であり、有機蛍光体としての利用は困難であった。筆者は窒素二重結合で芳香環を連結した π 共役系骨格の窒素原子と相互作用可能な位置にホウ素置換基を配置することで、ホウ素-窒素間相互作用による芳香環と二重結合の共平面上への固定と、窒素二重結合の電子状態の調節の両方が達成できることを予見し、これらの化合物に蛍光発光特性を付与できるものと考えた。本論文ではこのような新規な π 共役分子の合成、構造、蛍光特性、蛍光特性発現の理論的説明、および蛍光特性の制御について述べる。

1. 蛍光性ホウ素置換アゾベンゼンの合成、構造および蛍光特性

筆者は修士課程での研究により、2-ボリルアゾベンゼンのホウ素置換基を適切に選択すればアゾ基の窒素原子がホウ素に分子内配位することを見出している。この知見に基づき、強いルイス酸性を示すジアリールボリル基を用いて、強固なホウ素-

Scheme 1.



窒素間分子内相互作用をアゾベンゼンに発現させることを試みた。2-ヨードアゾベンゼン **1a-h** のリチオ体と、その後のジアリールボラン誘導体との反応により、対応する 2-(ジアリールボリル)アゾベンゼン **2a-h** を得た(Scheme 1 and Table 1)。各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析から、**2a-h** のホウ素原子は溶液状態および結晶状態でアゾ基の窒素原子が配位した 4 配位状態であることがわかった。**2a** のヘキサン溶液に光照射($\lambda = 360$ nm)したところ、アゾベンゼン誘導体の特徴的な *Z* 体への光異性化は進行せず、代わりに強い緑色の蛍光発光が観測された。同様に、**2a-g** の蛍光スペクトルを測定したところ、503 nm から 566 nm に発光極大が観測された(Table 1)。**2b** の室温、ヘキサン中での蛍光量子収率 ϕ_F は 0.76 であり、無置換のアゾベンゼンの 3 万倍以上も高く、既知のアゾベンゼン誘導体の中で最高の蛍光量子収率を示すことがわかった。一方、**2a** のペンタフルオロフェニル基を 4-フルオロフェニル基にかえた **2h** では光異性化も蛍光発光も確認できなかった。そこで、**2a-g** の高い蛍光発光効率の原因について知見を得るため、DFT 計算および TD-DFT 計算を行ったところ、**2a-g** ではホウ素-窒素間相互作用のためにアゾ基の軌道準位が大きく変化し、最低励起一重項状態から基底状態への遷移は禁制遷移である $n-\pi^*$ 遷移から許容遷移である $\pi-\pi^*$ 遷移になっていることが明らかとなった。このことと、分子内配位による五員環形成により分子構造が剛直になったために光異性化等の非放射緩和過程が抑制されたことが、**2a-g** の蛍光発光の要因であると考えられる。

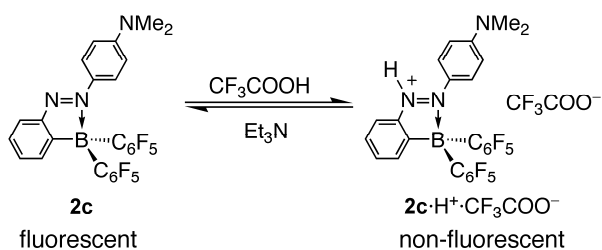
Table 1. Yields, absorption wavelengths, and fluorescence properties of **2a-h**

	Ar	R	R'	yield/%	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift/ cm^{-1}	ϕ_F
2a	C ₆ F ₅	H	H	28	386	503	6000	0.23
2b	C ₆ F ₅	OMe	H	27	439	524	3700	0.76
2c	C ₆ F ₅	NMe ₂	H	7	516	566	1700	0.52
2d	C ₆ F ₅	<i>n</i> -Bu	H	47	402	507	5200	0.49
2e	C ₆ F ₅	F	H	36	390	504	5800	0.29
2f	C ₆ F ₅	CF ₃	H	12	382	511	6600	0.052
2g	C ₆ F ₅	H	OMe	28	443	538	4000	0.064
2h	4-FC ₆ H ₄	H	H	31	370	–	–	–

2. 酸塩基反応によるホウ素置換アゾベンゼンの蛍光特性の制御

外部刺激にตอบสนองして蛍光特性が変化する分子は蛍光プローブとして有用である。また、メチルイエローなどの4-(ジメチルアミノ)アゾベンゼン誘導体は、溶液のpH変化に対応して色が変化するため、指示薬として使用されている。構造的に共

Scheme 2.

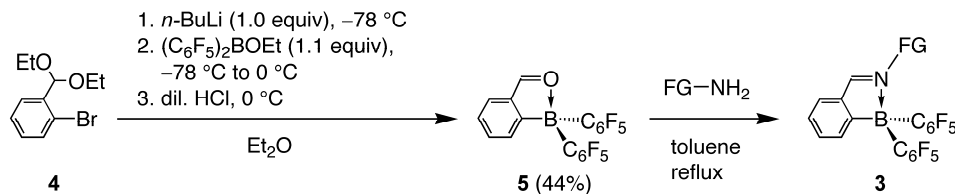


通点のある **2c** を用いて、蛍光性アゾベンゼン誘導体の外部刺激による蛍光特性の制御を行うべく、そのプロトン化を検討した。**2c** のヘキサン溶液にトリフルオロ酢酸を添加したところ、溶液の色が赤色から無色へと変化した。その後トリエチルアミンを添加すると溶液色は元に戻った。溶液の色の変化に対応して、トリフルオロ酢酸を添加すると蛍光が消光し、その後トリエチルアミンを添加すると蛍光が回復した(Scheme 2)。このように、蛍光性アゾベンゼンの光吸収と蛍光発光を酸塩基反応によって可逆的に制御できることがわかった。

3. 蛍光性ホウ素置換フェニルイミンの合成、構造、蛍光特性および置換基効果

イミンは通常ほとんど蛍光を示さないことが知られている。金属に多座配位したイミン-金属錯体では強い蛍光を発するものが知られているが、*N*-ベンジリデンアニリン等の単純な構造の非環状イミン誘導体では最低励起一重項状態から励起三重項状態を経由した非放射緩和過程が主な緩和過程となっており、強い蛍光を示すものはほとんどない。ここで、蛍光性ホウ素置換アゾベンゼン **2a** の窒素原子の一つを炭素に置き換えた構造のイミン **3a** について DFT 計算および TD-DFT 計算を行ったところ、ホウ素-窒素間相互作用の効果で上記の項間交差が起こりにくい状態になることがわかった。このことから、単純な構造のイミンでありながら、高効率で蛍光発光を示すであろうと予想した。アセタール **4** から合成した2-(ジアリールボリル)ベンズアルデヒド **5** と、種々のアミン誘導体との脱水縮合という簡便な方法により、窒素上に様々な置換基を有する2-(ジアリールボリル)フェニルイミン

Scheme 3.



compound	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h
FG					<i>n</i> -Bu			OMe
yield/%	83	55	86	100	93	100	100 ^a	67 ^b

^a Synthesized in Et₂O at r.t. ^b MeONH₂·HCl (1.5 equiv) was used in EtOH-pyridine at r.t.

3a–h を中程度から高収率で得た(Scheme 3)。溶液中の ^{11}B NMR および X 線結晶構造解析より、**3a–h** はいずれもイミン窒素がホウ素に分子内配位した構造をとっていることがわかった。ヘキサン溶液中、室温で **3a–h** の蛍光スペクトルを測定したところ、**3h** は蛍光を示さなかったが、**3a–g** では 398 nm から 545 nm の範囲に発光極大が観測された(Table 2)。窒素上に炭素置換基を有する **3a–d** では、イミン部分の π 共役系が大きく置換基の電子供与性が強いほど、より長波長かつ高い蛍光量子収率での蛍光発光を示す傾向があった。特に、**3c** の蛍光量子収率は 0.73 であり、*N*-ベンジリデンアニリンの 7 千倍以上も高い値であった。また、**3f** および **3g** を紫外光で励起したところ、それぞれの最長吸収極大波長で励起したときに観測された発光帯に加えて、別の発光帯が短波長側に観測された。この短波長側の発光帯の波長と形状、ならびに TD-DFT 計算の結果より、この発光帯は窒素上の置換基上の π 共役系の局所励起状態からの発光であると推定された。以上のように、フェニルイミンにビス(ペンタフルオロフェニル)ボリル基を導入することで、蛍光特性を容易に調節可能な蛍光性イミンを創製できた。

4. 蛍光性ホウ素置換フェニルイミンのシアン化物イオンとの反応と蛍光特性の変化

シアン化合物は猛毒であり、その検出は重要である。Strecker 反応に代表されるように、シアン化物イオンはイミンの C–N 二重結合に付加するため、蛍光性イミンの C–N 二重結合への付加によって蛍光特性の変化を惹起できれば、シアン化物イオンのセンサーとなり得ると期待される。そこで、イミン **3c** の DMF 溶液に過剰量のシアン化ナトリウムを加えて蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光が完全に消失した。**3a** および **3c** とシアン化ナトリウムの反応後の各種 NMR を測定したところ、シアン化物イオンが C–N 二重結合に付加した付加体 **6a** および **6c** の定量的な生成が示唆された(Scheme 4)。付加体 **6a** は単離できなかったものの、**6a** の対カチオンを交換した **6a'** を単離することで、最終的に同定した。このように、蛍光性ホウ素置換フェニルイミンがシアン化物イオンセンサーとなりうることがわかった。

Scheme 4.

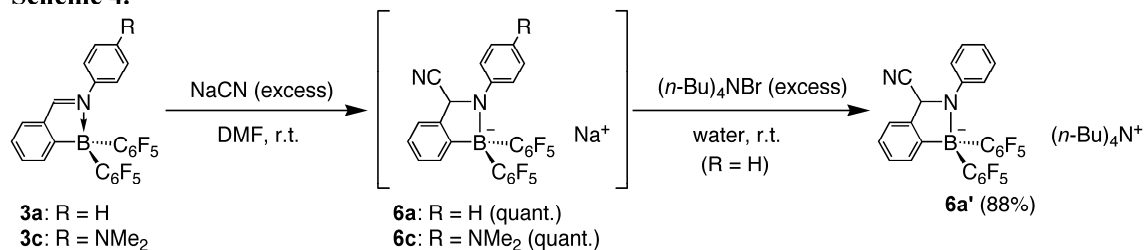


Table 2. Absorption and fluorescence properties of **3a–h**

	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ_{F}
3a	324	460 ^a	0.0050
3b	366	466 ^a	0.074
3c	439	500, 527 ^a	0.73
3d	442	497, 531 ^a	0.39
3e	290	398 ^a	0.011
3f	398	525 ^a (365, 531) ^b	0.0092
3g	423	545 ^a (380, 396, 545) ^c	0.0052
3h	296	– ^a	–

^a Excited at the same wavelength as λ_{abs} .

^b Excited at 290 nm. ^c Excited at 320 nm.