

# $\pi$ 共役系を持たない耐熱性発光色素の開発

所属：京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

助成対象者：田中 一生

## 概要

本研究では、かご型シルセスキオキサン(POSS)を基盤として側鎖に種々の官能基を導入することで新奇の非従来型発光体の合成を行った。最初に側鎖に導入する官能基として dendrimer や低分子において発光特性の報告例が複数あるウレア基を選択した。合成した化合物を光学測定した結果濃厚溶液および固体状態において発光が確認され、POSS に 8 つのウレア基を集積することで分子内および分子間で相互作用することで発光特性が得られたと考えられた。また、POSS 骨格に由来した高い耐熱性等の優れた特性を持つ発光材料が得られた。以上のことから POSS を基盤とした新たな非従来型の発光体の合成が確認された。

## abstract

In this study, novel and unconventional luminescent materials were synthesized by introducing various functional groups to the side chains based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). We selected the urea group, which has been reported in several dendrimers and low-molecular-weight compounds for its light-emitting properties. As a result of optical measurements, luminescence was detected from the concentrated solution and in a solid state. In addition, the robust luminescent material with high heat resistance derived from the POSS skeleton was obtained. From the above results, we can say that the synthesis of a new, non-conventional luminescent material based on POSS was accomplished.

## 研究内容

### 背景

有機発光体はその高い加工性や高い発光効率、幅広い範囲の波長領域での発光が実現可能であることから有機発光ダイオードや蛍光プローブ等の多様な応用が期待されている<sup>1)</sup>。しかし、一般的な有機発光体は分子内に芳香環、長い $\pi$ 共役系を有するため生体へ応用する上では、低い水溶性や生体への毒性が課題として知られている。一方、非従来型発光体は芳香環や長い $\pi$ 共役系を持たない発光体のことであり、水溶性の dendrimer やアミノ酸等の天然分子に関する報告がなされている<sup>2,3)</sup>。そのため、高い水溶性や生体適合性があるという特徴を持ち、特に生体材料応用への観点から注目されている<sup>4)</sup>。非従来型発光体の発光特性は凝集することで発光が発現する **clustering triggered emission (CTE)** 性として考えられており、アミンやカルボニル等の電子豊富な官能基間の相互作用に由来することが報告されている<sup>5)</sup>。その発光特性の起源は完全に明らかではないが、単独での剛直性ではなく官能基が集積することにより双極子相互作用や  $n-\pi$  相互作用などの官能基間での相互作用が発現し剛直性が増加することが重要としている報告例がある<sup>6)</sup>。

新奇の非従来型発光体を創出することを目的として、 dendrimer 状の構造を有するかご型シルセスキオキサン (POSS, Figure 1) に着目した。POSS は Si-O 結合を骨格とした剛直な立方体構造の各頂点に有機側鎖を有する分子である<sup>7)</sup>。側鎖には様々な官能基を修飾することが可能であり、側鎖間で高効率な相互作用を発現することが報告されている<sup>8)</sup>。また、耐熱性など有機分子にはない特性を有している<sup>9)</sup>。

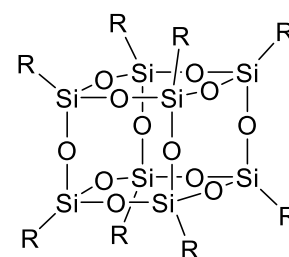


Figure 1. Structure of POSS.

### 目的

本研究では、POSS を基盤として側鎖に種々の官能基を導入することで新奇の非従来型発光体の合成を目指した。最初に側鎖に導入する官能基として dendrimer や低分子において発光特性の報告例が複数あるウレア基を選択した<sup>10,11)</sup>。POSS に 8 つのウレア基を集積することで分子内および分子間で相互作用することで発光特性が得られることが期待できる。また、POSS 骨格に由来した高い耐熱性等の優れた特性を持つ発光材料が得られると考えられる。合成した化合物を光学測定した結果濃厚溶液および固体状態において発光を調べることで、POSS を基盤とした新たな非従来型の発光体の創出を目指す。

結果

Scheme 1 に従って、アミノプロピルトリエトキシシランを塩酸存在下で反応させることにより、側鎖にアミノ基を有する

**APOSS** を合成した。続いて **APOSS** と 8 当量のフェニルカルバメートを

*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン (DIEA) 存在下で反応させることにより、

8 つのウレア基を有する **UPOSS8** を合成した。

また、ウレア導入率の異なる修飾 POSS を同様の手法で合成したものを **UPOSS7**, **UPOSS12** とした。

同定は各種 NMR および高分解能質量分析に行っており、主に 8 つのウレア基が修飾された

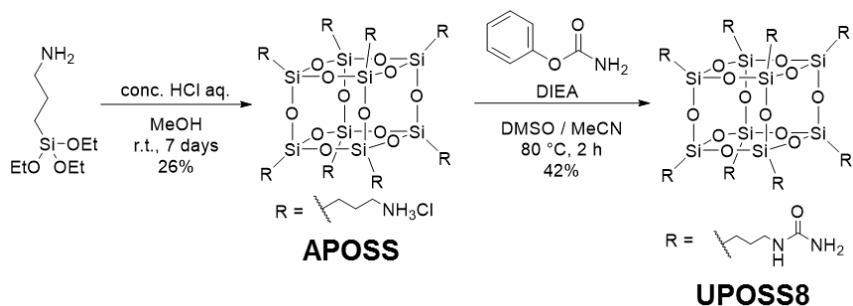
**POSS** が得られたことを

確認した。また  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより副生成物の

ビウレット基の存在が

確認され、高分解能質量分析の結果から僅かに未反応のアミノ基が存在していることが確認された。

同様の手法で合成した 2 つの **UPOSS8** について発光特性を観察したところ、2 つのサンプルで異なる発光強度を示すことが明らかになった (Figure 2)。この結果から、



Scheme 1. Synthesis of **UPOSS8**.

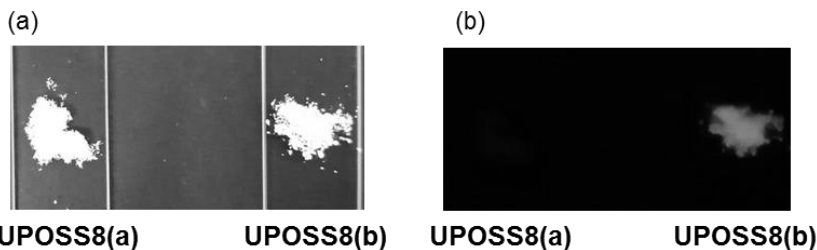


Figure 2. Photograph of **UPOSS8** under (a) room light and (b) under UV lamp (365nm).

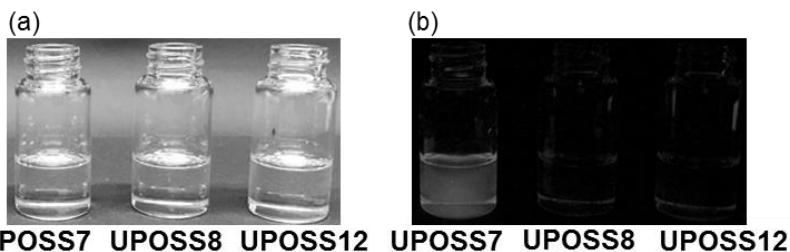


Figure 3. Photographs of **UPOSS7**, **UPOSS8**, and **UPOSS12** in DMSO solution ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) under (a) room light and (b) under UV lamp (365nm).

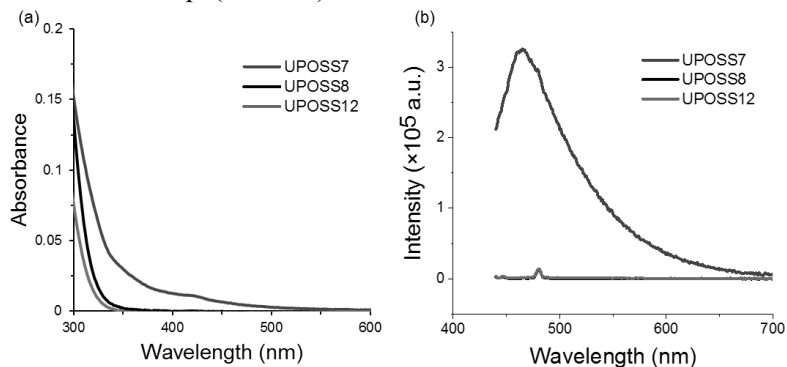
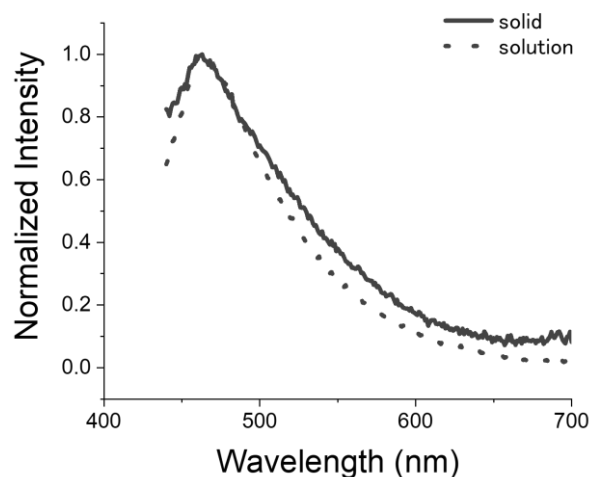


Figure 4. (a) UV-Vis absorption spectra and (b) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 420$  nm) of **UPOSS7**, **UPOSS8** and **UPOSS12** in DMSO solution ( $1.0 \times 10^{-3}$  M).

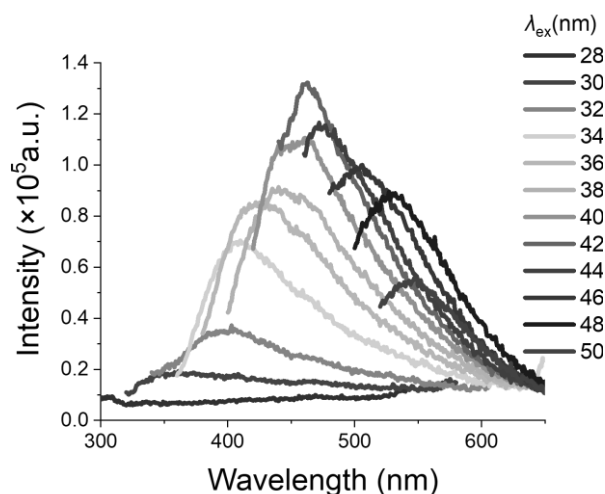
発光特性にはウレア基よりも微量に存在しているアミノ基やビウレット基が影響していることが示唆された。

合成した **UPOSS7**、**UPOSS8**、**UPOSS12** の同濃度の溶液を調製し発光特性を観察したところ、**UPOSS7** で青色の発光が確認された (Figure 3)。また紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトルを測定し、各化合物の光学特性を比較した (Figure 4)。吸収スペクトルを比較すると **UPOSS7** では **UPOSS8** や **UPOSS12** で観察されなかった 400 nm 付近にブロードな吸収帯が観測された。また、発光スペクトルでは **UPOSS8** 及び **UPOSS12** において発光が確認できないのに対し、**UPOSS7** では 465 nm に発光ピークが得られた。Figure 6 に発光特性を示した **UPOSS7** の励起スペクトルを示す。420 nm の励起波長の最大発光波長である 465 nm を検出發光波長とした励起スペクトルでは 300 nm から単調に増加していることが分かり、吸収スペクトルでの 300 nm 付近より短波長での吸収は発光に関与していないことが明らかとなった。この結果から **UPOSS** での発光にはアミノ基が強く影響していることが示された。

**UPOSS7** の固体状態における発光特性を評価した (Figure 5, 6)。その結果、固体状態においても強い発光を示すことが明らかになった。固体状態におけるスペクトルと濃厚溶液におけるスペクトルを比較すると、最大発光波長やスペクトル形状に大差は見られなかった。また、溶液状態と同様に励起波長依存性を示すことが明らかになった。さらに、発光量子収率を測定したところ、溶液は 0.13 だったのに対して、固体では 0.17 と高い値を示した。この結果から、今回合成した **UPOSS7** は一般的な有機発光体で観測される濃度消光が起きず、固体発光材料としても有用であることが示された。



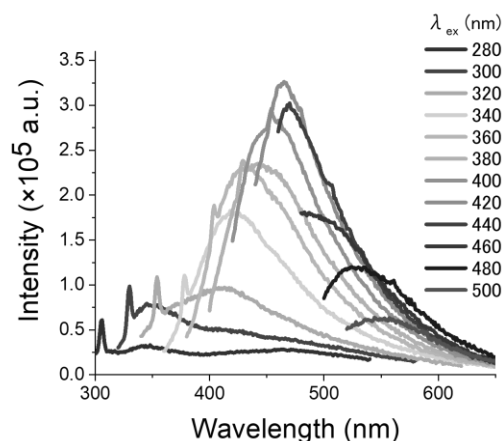
**Figure 5.** Emission spectra of **UPOSS7** in solid and DMSO solution ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) excited at 420 nm.



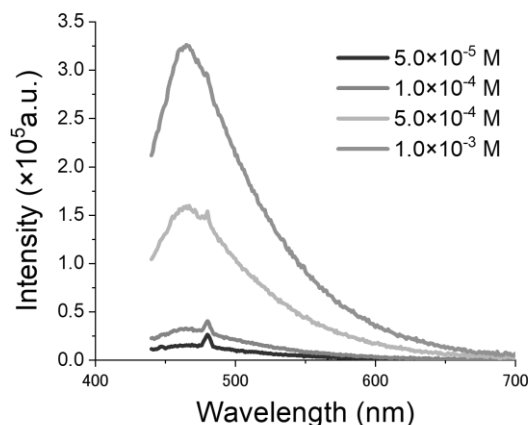
**Figure 6.** Emission spectra of **UPOSS7** excited various wavelength in solid.

結論として、POSS を基盤とした非従来型発光体を合成することを目的として、側鎖にアミノ基とウレア基を修飾した POSS 誘導体を合成した。高濃度溶液及び固体状態において光学測定を行った結果、アミノ基を有する POSS 誘導体が発光特性を示すことが明らかになった。これらの発光は励起波長依存性が確認され、既報の CTE 性発光体と同様の発光特性を有していることが確認された。また、ウレア基を修飾していない POSS 誘導体の光学測定の結果から、反応中に進行したアミノ基の酸化が発光特性発現に寄与していることが示された。さらに、ウレア基の有無に発光波長や量子収率が変化したことから、ウレア基の修飾によって発光特性を制御することができることが示唆された。これらの結果から POSS を基盤とすることで新たな非従来型発光体を創出が可能であることを示し、剛直性や耐熱性等の POSS が有する優れた特性を付与することで材料としての応用が期待される。

CTE 性発光体の発光特性として励起波長に依存して最大発光波長が変化する励起波長依存性を示すことが報告されていることから<sup>12)</sup>、発光が確認された **UPOSS7** において種々の励起波長で励起した発光スペクトルを測定した(**Figure 7**)。その結果、励起波長依存性が長波長化するにつれて発光波長が長波長化することが確認された。このことから **UPOSS7** の発光が CTE 性発光体の発光と同様であることが示唆された。また、凝集して発光効率が上昇する CTE 性について検証するために、種々の濃度で調製した **UPOSS7** の溶液を用いて発光スペクトルを測定した。その結果、濃度が上昇するにつれて発光強度が直線的に増大する結果が得られ、高濃度条件においても強い発光特性を示すことが明らかになった (**Figure 8**)。



**Figure 7.** Emission spectra of **UPOSS7** excited various wavelength in DMSO solution ( $1.0 \times 10^{-3}$  M).



**Figure 8.** Emission spectra of **UPOSS7** with various concentrations in DMSO excited at 420 nm.

今後

本研究成果の直接的な応用としては、LEDに代わる照明が考えられる。LEDは点光源であるが、有機ELにすると面光源となり、影のできにくい照明が得られる。このため、特に美術館で有機ELの照明が好ましいことと、本研究では得られる材料は重金属フリーであり、環境負荷軽減の観点からも有用であるといえる。

引用文献

- 1) Wang, Y.; Zhao, Z.; Yuan, W. Z. *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 1065–1080.
- 2) Nan Jiang, N.; Dongxia Zhu, D.; Su, Z.; Bryce, M. R. *Mater.Chem.Front.* **2021**, *5*, 60–75.
- 3) Chen, X.; Luo, W.; Ma, H.; Peng, Q.; Yuan, W. Z.; Zhang, Y. *Sci China Chem.* **2018**, *61*, 351–359.
- 4) Ye, R.; Liu, Y.; Zhang, H.; Su, H.; Zhang, Y.; Xu, L.; Hu, R.; Kwok, R. T. K.; Kam Sing Wong, K. S.; Lam, J. W. Y.; Goddard, W. A.; Tang, B. Z. *Polym.Chem.* **2017**, *8*, 1722–1727.
- 5) Zhang, H.; Zhao, Z.; McGonigal, P. R.; Ye, R.; Liu, S.; Jacky W.Y. Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Yuan, W. Z.; Xie, J.; Rogach, A. L.; Tang, B. Z. *Materialstoday*, **2020** *32*, 275–292.
- 6) Dou, X.; Zhou, Q.; Chen, X.; Tan, Y.; He, X.; Lu, P.; Sui, K.; Tang, B. Z.; Zhang, Y.; Yuan, W. Z. *Biomacromolecules* **2018**, *19*, 2014–2022.
- 7) Tanaka, K.; Inafuku, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3489–3492.
- 8) Narikiyo, H.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1449–1455.
- 9) Gon, M.; Sato, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 78652–78660.
- 10) Restani, R. B.; Morgado, P. I.; Ribeiro, M. P.; Correia, I. J.; Aguiar-Ricardo, A.; Bonifacio, V. D. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5162–5165.
- 11) Zheng, S.; Hu, T.; Bin, X.; Wang, Y.; Yi, Y.; Zhang, Y.; Yuan, W. Z. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 36–42.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

Development of thermally-stable non-conventional luminescent materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane

Yusuke Taguchi, Hayato Narikiyo, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, To be submitted.