| 助成番号　210646 | ５－２ |
|---|---|

研 究 成 果 報 告 書

| | | | |
|---|---|---|---|
| 研究テーマ（和文） | 立体保護性アゾベンゼンホウ素錯体を利用した高効率近赤外固体発光高分子の開発 | | |
| 研究テーマ（英文） | Development of highly efficient solid-state NIR emissive polymers with boron-fused azobenzene complexes having steric protection groups | | |
| 研究期間 | 2021年 ～ 2022 年 | 研究機関名　京都大学 | |
| 研究代表者 | 氏名 | （漢字） | 権　正行 |
| | | （カタカナ） | ゴン　マサユキ |
| | | （英文） | Gon Masayuki |
| | 所属機関・職名 | | 京都大学大学院工学研究科　高分子化学専攻・助教 |
| 共同研究者<br><br>＊２名をこえる場合は、【別紙追加用紙】(P3)に３人目以降を追記してください。 | 氏名 | （漢字） | 中村　将志 |
| | | （カタカナ） | ナカムラ　マサシ |
| | | （英文） | Nakamura Masashi |
| | 所属機関・職名 | | 京都大学大学院工学研究科　高分子化学専攻・D2 |
| | 氏名 | （漢字） | 田中　一生 |
| | | （カタカナ） | タナカ　カズオ |
| | | （英文） | Tanaka Kazuo |
| | 所属機関・職名 | | 京都大学大学院工学研究科　高分子化学専攻・教授 |


概要 （600 字～800 字程度にまとめてください。）

申請者が開発した化合物群である「立体保護性ホウ素錯体」を用いて、既存概念では実現困難な有機物での安定かつ近赤外領域で高効率固体発光性を示す共役系高分子の創出を目的とし、研究を遂行した。

波長が 700nm 以上の近赤外光を用いた技術開発の需要は近年増加の一途を辿っている。例えば、医療分野では、近赤外光の生体透過性を利用し、治療箇所を非侵襲で可視化するイメージング技術やがん治療（近赤外光線免疫治療法）など、応用技術が開発されている。さらに、目に見えず遠方まで届く性質を利用し、自動車の夜間安全運転技術などの暗視技術が開発されている。

本研究では、近赤外発光材料の新たな立体保護性ホウ素錯体として、ホウ素上にフェニル基を１枚、３枚、５枚有する錯体を創出した。ホウ素上の置換基が共役平面から垂直に張り出すユニークな構造をしており、この置換基が濃度消光の抑制に寄与すると期待した。まず、モノマーとなる上記ホウ素錯体のジブロモ体を合成した。かさ高いフェニル基を導入する方法として、新たに Grignard 試薬による求核置換反応を利用することで、効率よく目的化合物を合成することができた。次に、右田・小杉・Stille クロスカップリング重合により各種ドナー・アクセプター型型高分子を合成した。ドナー性のコモノマーにはビチオフェン(BT)とシクロペンタジチオフェン(CDT)を用いた。スピンコート法により薄膜を作製し、光学測定を実施した。ドナー性コモノマーに BT を用いた際には、ホウ素上の置換基をかさ高くするに従い、発光量子収率が増大した。このことから、ホウ素上置換基が消光の原因となる分子内や分子間の相互作用を抑制していると考えられる。さらに、BT より強いドナー性を示すコモノマーである CDT を用いると、吸収・発光は大きく長波長シフトし、発光波長は 900 nm を超えた。CDT を用いた高分子はストークスシフトが非常に狭く、高分子鎖が非常に剛直であることを示唆している。このような分子は通常、固体状態では濃度消光し発光性を失うが、今回の高分子ではホウ素上置換基の寄与により固体発光性を維持することが判明し、目的を達成することができた。

発表文献（この研究を発表した雑誌･図書について記入してください。）

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 雑誌 | 論文課題 | Solid-State Near-Infrared Emission of π-Conjugated Polymers Consisting of Boron Complexes with Vertically Projected Steric Substituents | | | | |
| | 著者名 | 中村 将志、権 正行、田中 一生、中條 善樹 | 雑誌名 | Macromolecules | | |
| | ページ | ASAP (DOI: 10.1021/acs.macromol.2c02578) | 発行年 | 2023 | 巻号 | |
| 雑誌 | 論文課題 | | | | | |
| | 著者名 | | 雑誌名 | | | |
| | ページ | ～ | 発行年 | | 巻号 | |
| 雑誌 | 論文課題 | | | | | |
| | 著者名 | | 雑誌名 | | | |
| | ページ | ～ | 発行年 | | 巻号 | |
| 図書 | 書名 | | | | | |
| | 著者名 | | | | | |
| | 出版社 | | 発行年 | | 総ﾍﾟｰｼﾞ | |
| 図書 | 書名 | | | | | |
| | 著者名 | | | | | |
| | 出版社 | | 発行年 | | 総ﾍﾟｰｼﾞ | |

英文抄録（100 語～200 語程度にまとめてください。）

The demand of fluorescence conjugated polymers (CPs) has been increasing in various fields such as optical devices because of superior luminescent properties and excellent processability. In particular, near-infrared (NIR)-emissive CPs have attracted increasing attention in the fields of bioimaging and telecommunications because of high permeability of NIR light in various media. However, very few NIR-emissive CPs which show highly efficient fluorescence even in solid state reported due to concentration quenching and thermal deactivation. Herein, We found that the donor-acceptor type CPs composed of boron-fused azobenzene complex (BAz) with a bulky substituent at boron as an acceptor showed NIR fluorescence not only in solution but also film state. According to optical measurements, we found that the synthesized CPs exhibited intense NIR emission both in solution and film states. Surprisingly, the CPs with cyclopentadithiophene (CDT) as a donor moiety showed highly efficient fluorescence above 900 nm even in film. This is probably because of not only strong D-A interaction but also suppression of ACQ by steric substituents at boron.

【別紙　追加用紙】

＊記入がない場合は、この用紙を削除してください。

研究代表者名　　権　正行

| | | | |
|---|---|---|---|
| 共同研究者 | 氏名 | （漢字） | 中條　善樹 |
| | | （カタカナ） | チュウジョウ　ヨシキ |
| | | （英文） | Chujo Yoshiki |
| | 所属機関・職名 | | 京都大学大学院工学研究科　高分子化学専攻・名誉教授 |
| | 氏名 | （漢字） | |
| | | （カタカナ） | |
| | | （英文） | |
| | 所属機関・職名 | | |
| | 氏名 | （漢字） | |
| | | （カタカナ） | |
| | | （英文） | |
| | 所属機関・職名 | | |
| | 所属機関・職名 | | |
| | 氏名 | （漢字） | |
| | | （カタカナ） | |
| | | （英文） | |
| | 所属機関・職名 | | |