

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	ホウ素窒素含有ジヒドロアントラセンを鍵とした機能性分子探索		
研究テーマ (英文)	Synthesis of functional molecules based on boron- and nitrogen-incorporated dihydroanthracene		
研究期間	2019年 ~ 2022年		研究機関名 名古屋大学大学院工学研究科(2020年3月まで) 山陽小野田市立山口東京理科大学工学部(2020年4月より)
研究代表者	氏名	(漢字)	鈴木 克規
		(カタカナ)	スズキ カツノリ
		(英文)	SUZUKI, Katsunori
	所属機関・職名	名古屋大学大学院工学研究科・助教(2020年3月まで) 山陽小野田市立山口東京理科大学工学部・講師(2020年4月より)	
共同研究者 * 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)	山下 誠
		(カタカナ)	ヤマシタ マコト
		(英文)	YAMASHITA, Makoto
	所属機関・職名	名古屋大学大学院工学研究科	
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
所属機関・職名			
概要 (600字~800字程度にまとめてください。)			
<p>本研究では、アミノ置換ジヒドロアザボラアントラセンの合成とその機能性について研究を行った。塩素置換ジヒドロアザボラアントラセンに対してリチウムジアリールアミドを反応させることでジアリールアミノ基がホウ素上に置換したジヒドロアザボラアントラセンを初めて合成した。この単結晶構造解析から、ホウ素上に置換したジアリールアミノ基は B-N 結合に対して 40°程度ねじれた構造をしていることがわかった。また対応する B-N 結合の結合長は単結合に比べて短縮している。これらの構造的特徴は、ホウ素-窒素間に部分的な二重結合性があることを示している。合成したアミノ置換ジヒドロアザボラアントラセンの分光測定から、ヘキサン中では 390 nm に吸収極大、433 nm に極大をもつ発光が観測された。次に極性の高いジクロロメタン中で分光測定を行ったところ、392 nm に吸収極大が観測され、この値はヘキサン中での測定結果と一致しているのに対して、発光は顕著に長波長シフトしており、その極大波長は 496 nm と見積もられた。これは従来のジヒドロアザボラアントラセンが、その剛直な π 骨格に由来したストークスシフトの小さい発光を示すこととは対照的な結果である。この発光の長波長シフトについて理論計算を用いて考察を行ったところ、基底状態ではねじれた B-N 結合をもつアミノ置換ジヒドロアザボラアントラセンが励起状態では、B-N 結合が直交したねじれ型電荷分離構造への構造変化を起こしていることが示唆された。極性溶媒中ではこの構造緩和が支配的になり、発光の長波長シフトが起こったものと考えられる。以上の研究より、ジヒドロアザボラアントラセン骨格に対してアミノ基を導入することでストークスシフトの大きい発光が得られることがわかった。ジヒドロアザボラアントラセンは強い発光を示すことから、発光材料として期待されており、その発光をアミノ基の導入により大きく変化させることができることが本研究により示された。</p>			

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				
	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	
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	総ページ	
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年	総ページ	

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

In this research, we investigated the synthesis and characterization of 9-aza-10-bora-dihydroanthracene bearing the diarylamino-substituent. The reaction of chlorine-substituted dihydroazaboreanthracene with diarylaminolithium gave the diarylamino-substituted dihydroazaboreanthracene. Based on the X-ray crystallographic analysis, the B-N bond of diarylamino-substituted dihydroazaboreanthracene was twisted probably due to the steric repulsion between diaryl-amino group and azaboreanthracene moiety. On the other hand, the B-N bond distance was shorter than the B-N single bond, indicating the unsaturated character. The spectroscopic analyses showed the unique solvent effect. In hexane, the absorption and emission bands of dihydroazaboreanthracene were observed at 390 and 403 nm, respectively. On the other hand, in dichloromethane, the emission was observed at 496 nm, being significantly longer than that in hexane. Based on the theoretical calculations, the red shifted emission would be explained by the twisted intramolecular charge transfer (TICT) mechanism. In polar solvent, such as dichloromethane, the TICT excited state of diarylamino-substituted azaboreanthracene was stabilized to show the red-shifted absorption. While the azaboreanthracenes are known to show strong emission with small stokes shift due to the rigid framework, the substitution of amino group toward azaboreanthracene framework changes the emission property to have large stokes shift.