

令和元年6月11日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17751

研究課題名(和文) カチオン性典型元素錯体を基盤とした新規な光応答性化合物コア構造の開発

研究課題名(英文) Development of a novel photoresponsive compound core structure based on cationic main-group element complexes

研究代表者

吉野 惇郎 (Yoshino, Junro)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・助教

研究者番号：70553353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：光応答性カチオン性ホウ素錯体の光応答挙動に及ぼす可還元二座配位子の構造の影響を明らかにするために、9-BBN骨格および種々の可還元二座配位子を有する4配位カチオン性ホウ素錯体を合成し、その光物性および固体状態における光応答着色挙動を調べた。4配位カチオン性ホウ素錯体が光応答性を獲得するためには、可還元二座配位子の構造としてジイミンの骨格を有し少なくとも片方のイミン構造はピリジン環をなすことが最低限必要であるとわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、光応答性カチオン性ホウ素錯体を光応答性コア構造とする新規な機能性分子を創製する上で今後の分子設計の基礎、基本指針を確定する重要な結果である。これにより、多様な分子構造の光応答性化合物を容易に開発できるようになり、センサー、フォトクスデバイス、メモリーデバイス等に活用できる新素材の開発を通じて安心・安全・快適な社会の実現にも貢献できると期待している。

研究成果の概要(英文)：Several tetracoordinate cationic boron complexes bearing a 9-BBN framework and a reducible bidentate ligand were synthesized and their optical properties and solid-state photoreactions were investigated to reveal effects of the structure of the reducible bidentate ligands on their photoresponsive behavior. A diimine framework with a pyridine ring is found as the least required structure for the reducible bidentate ligand to gain photoresponsive capability of the tetracoordinate cationic boron complexes.

研究分野：有機化学

キーワード：光応答性物質 カチオン性ホウ素錯体 フォトクロミズム 構造-物性相関

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 化学種が光の作用により色、すなわち吸収スペクトルの異なる2つの状態間で可逆的に異性化する現象は、フォトクロミズムとして知られている。フォトクロミズムを示す化合物は、光によってその色、構造、およびその他の性質を制御して切り替えることができることから、調光材料、分子スイッチ、あるいは情報記録媒体への応用が期待されている。そのため、これまでに多数のフォトクロミック化合物が開発されてきた。

(2) 筆者らはこれまでに、2,2'-ビピリジンと9-BBN骨格を有する4配位カチオン性ホウ素錯体**1**が固体状態でフォトクロミズム様挙動を示すことを発見している。すなわち、**1**の固体粉末に対して紫外光を照射すると、固体の色が無色から赤橙色に変化すること、およびこの光着色は暗所で時間とともに徐々に退色し最終的には元の無色の状態に戻ることを見出した(図1)。4配位カチオン性ホウ素錯体は、その高い電子受容能に注目して、近年、電子貯蔵材料などを指向した研究がなされている化合物群である。しかし、筆者らの報告以前にはフォトクロミズムを含む光反応性の報告はなかった。筆者はこの発見をもとに、4配位カチオン性ホウ素錯体を基盤とする新たな光応答性コア構造を見出せるのではないかと考え、2016年度までにおいては、化合物**1**の光応答性発現機構の解明と分子構造修飾が光応答性に及ぼす影響の解明を目的として研究を進め、反応機構についてはビオロゲンに類似の光酸化還元反応であると推定されること、ビピリジン配位子上の置換基変更により光反応生成物の色を調節できること、ホウ素上の置換基が光応答性に強く影響すること、また対アニオンの変更は光応答の速度に影響を及ぼすこと、を見いだした(科学研究費若手研究(B)15K21012)。

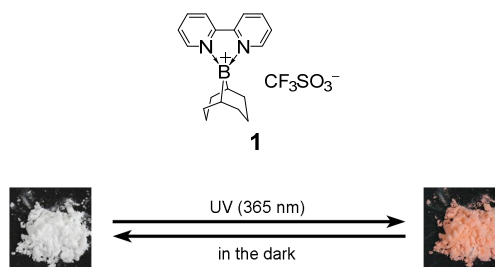


図1. 化合物**1**の構造式および光照射前後の粉末固体の写真

2. 研究の目的

化合物**1**の分子構造が内包する光応答性コア構造に必要な最小限度の分子構造上の特長を特定できれば、今後開発できる光応答性化合物の分子構造が**1**の分子構造にとらわれずより自在に設計できるようになると期待される。筆者は当初、光応答の推定反応機構から、この光応答性コア構造では、二座配位子は必ずしもビピリジン構造でなくてもよく、還元可能であることだけが求められ、窒素以外の原子による配位や、複素芳香環を含まない鎖状の構造でもよい、さらに、錯体の中心典型元素は必ずしもホウ素である必要はなく、ホウ素と同程度に電気陽性な元素であればよいとの仮説を設定した。特に本研究課題においては、可還元二座配位子の構造が4配位カチオン性ホウ素錯体の光応答挙動に及ぼす影響、および5配位カチオン性ケイ素錯体の光応答挙動、を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 可還元二座配位子の構造が4配位カチオン性ホウ素錯体の光応答挙動に及ぼす影響を明らかにするために、9-BBN骨格および可還元二座配位子として*N*-アルキル-または*N*-フェニル-(2-ピリジルメタン)イミン(以下ピリジン-イミン配位子)、*N,N'*-ジアルキルエタン-1,2-ジイミン(以下ジイミン配位子)、あるいはアリール(2-ピリジル)ケトン(以下ピリジン-ケトン配位子)を有する4配位カチオン性ホウ素錯体を合成し、その光物性および固体状態における光応答性を調べた。

(2) 5配位カチオン性ケイ素錯体の光応答挙動について調べるために、ビピリジン型配位子を有する数種類の5配位カチオン性ケイ素錯体の合成と結晶化を試みた。

4. 研究成果

(1) ピリジン-イミン配位子を有する錯体**2a-e**、ジイミン配位子を有する錯体**3a, 3b**、およびピリジン-ケトン配位子を有する錯体**4a, 4b**を、それぞれ対応する二座配位子と*B*-(トリフルオロメタン)スルホンルオキシ)-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンとの反応で合成した(図2)。**2a-e**、**3a**、および**3b**は、**1**と同程度に水に対する安定性を示した。これに対して、**4a**および**4b**は有機溶媒中の微量の水分で容易に分解が進行し、カルボニル基のホウ素への配位結合が比較的弱いことが示唆された。合成した錯体のアセトニトリル溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、**2a-e**では280および350 nm付近に、**3a**および**3b**では369 nmに吸収極大を観測した。固体拡散反射スペクトルにおいてもほぼ同じ波長にピークを観測し、固体は無色または淡黄色を呈した。これに対して、**4a**では324および432 nmに、**4b**は381および434 nmに吸収極大が観測され、固体状態で赤色を呈した。DFTおよびTD-DFT計算(B3LYP/6-31G(d))により

カチオン部分の分子軌道と一重項励起状態について調べたところ、いずれのカチオンについても HOMO は BBN 骨格部分に、LUMO は含窒素配位子上に主に局在しており、**2-4** の最長波長吸収帯は **1** と同様の電荷移動遷移に帰属できることがわかった。**4** における吸収波長の大幅な長波長化は、**1-3** と比べて LUMO のエネルギー準位が著しく低下していることに起因していることがわかった。

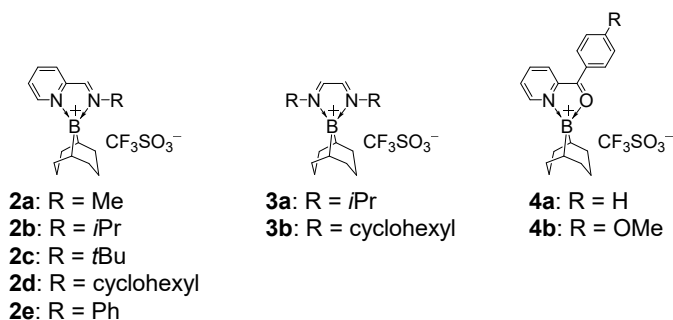


図 2. 化合物 **2-4** の構造式

(2) **2a-e**, **3a**, **3b**, **4a**, および **4b** の固体粉末に紫外光(波長 365 nm)を照射したところ、**2a-e** のみ固体の色が黄色に変化した(図 3)。**4a** および **4b** は波長 500 nm の光を照射しての応答も調べたが固体の色は変化しなかった。**2a-e** の固体拡散反射スペクトルを照射前後で比較すると、照射後に新たに 490 nm 付近に吸収帯が出現したことから、**2a-e** では **1** と同様の固相光応答着色挙動を示すことがわかった。光反応生成物に帰属できるこの新たに出現した吸収帯のピーク波長は、**1** の場合の 524 nm と比べると短波長シフトしていた。これは、光反応生成物の π 共役系のサイズが小さくなったことによると考えられる。**3a**, **3b**, **4a**, および **4b** では固体拡散反射スペクトルにおいても照射後の新たなピークの出現は観測されなかったことから、固相光応答着色が起こらないことがわかった。**2** で **1** と同様の光応答着色挙動が保たれ、**3** や **4** では保たれなかった原因について知見を得るべく、**1-4** の蛍光スペクトル、蛍光量子収率および蛍光寿命を測定した。アセトニトリル中で **1**, **2b**, および **3a** はそれぞれ 495, 501, および 485 nm に蛍光ピークを示した。これに対して **4a** は蛍光を示さなかった。**1**, **2b**, および **3a** の蛍光量子収率と蛍光寿命の測定結果から励起状態からの輻射失活と無輻射失活の速度定数を求めたところ、輻射失活の速度定数はいずれも 10^7 s^{-1} のオーダーの値であった。これに対して、無輻射失活の速度定数は **1** および **2b** では $2-3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であるのに対して **3a** では $13 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と **1** および **2b** と比べて一桁大きいことがわかった。**4a** は蛍光を呈さなかったことから輻射失活と無輻射失活の速度定数は求められなかったが、**1**, **2b**, および **3a** と最長波長吸収極大波長におけるモル吸光係数が同程度であったことから、これらと同程度の輻射失活速度定数をもつものと推定でき、無輻射失活速度定数は **3a** よりもさらに大きいと推定できる。これらの結果より、**3** および **4** では観測されなかった原因は、励起状態の無輻射失活が著しく速く、励起状態から光着色体生成へと向かう反応が進まないためであると考えられる。**3** および **4** で無輻射失活が速いのは、配位子のホウ素への配位が弱く、動きやすい構造であるためと推測される。以上の結果から、**4** 配位カチオン性ホウ素錯体が光応答性を獲得するためには、可還元二座配位子の構造としてジイミンの骨格を有し少なくとも片方のイミン構造はピリジン環をなすことが最低限必要であるとわかった。

化合物	照射前	照射後
2a	 淡黄色	 黄色
2b	 淡黄色	 淡橙色
2c	 淡黄色	 黄色
2d	 無色	 淡黄色
2e	 淡黄色	 淡橙色

図 3. 化合物 **2a-e** の固体の照射前後の写真

(3) 2,2'-ビピリジンあるいは1,10-フェナントロリンと塩化トリメチルシリル、塩化トリフェニルシリル、トリフルオロメタン酸トリメチルシリル、およびトリフルオロメタン酸トリフェニルシリルを反応させたところ、反応溶液の紫外可視吸収および¹H NMRスペクトルから一部の反応剤の組み合わせにおいて対応する5配位ケイ素錯体の生成が示唆された。しかしながら、生成物の結晶化を試みたところ、いずれの場合にも含窒素配位子の塩酸あるいはトリフル酸塩が結晶として得られ、錯体が不安定で分解しやすいことがわかった。

(4) 以上をまとめると、本研究では、4配位カチオン性ホウ素錯体の光応答挙動に及ぼす可還元二座配位子の影響を調べ、これら錯体が光応答性を獲得するために最低限必要な分子構造上の特長を明らかにできた。このことは、光応答性カチオン性ホウ素錯体を光応答性コア構造とする新規な機能性分子を創製する上で今後の分子設計の基礎、基本指針を確定する重要な結果である。

これにより、多様な分子構造の光応答性化合物を容易に開発できるようになり、センサー、フォトニクスデバイス、メモリーデバイス等に活用できる新素材の開発を通じて安心・安全・快適な社会の実現にも貢献できると期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① Makino, H., Sato, S., Yoshino, J., Hayashi, N., Okada, H., Packing and Thin-Film Structures of 5,7,12,14-Tetra(\square -alkylthienylethynyl)pentacenes, *Heterocycles* **2019**, in press. (査読あり)
- ② Hayashi, N., Ueno, T., Okamoto, N., Mori, T., Sasaki, N., Kamoto, T., Yoshino, J., Higuchi, H., Uekusa, H., Tukada, H., Binary Amorphous Solids Consisting of 2,4,6-Triarylphenoxy Radicals and Their Dimers, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2547–2550. (査読あり)
doi: 10.1016/j.tetlet.2017.05.040

〔学会発表〕 (計 28 件)

(2018 年度)

- ① 吉野惇郎, 川口秀征, 林直人, 縮合複素環を π 共役系成分連結構造として有するトリアリールボランの合成と性質, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年 3 月 16~19 日, 甲南大学岡本キャンパス(兵庫県神戸市).
- ② 川口秀征, 吉野惇郎, 林直人, アミノ基の反応性を活用して構築した縮合複素環を有するトリアリールボランの環構造と蛍光発光の関係, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ③ 金田亜矢子, 吉野惇郎, 林直人, カルボニル基が配位部位である配位子を有する 4 配位カチオン性ホウ素錯体の合成と性質, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ④ 小林彩奈, 吉野惇郎, 林直人, 種々の有機酸の共役塩基を対アニオンとして有する光応答性 4 配位カチオン性ホウ素錯体の合成と性質, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑤ 柴美有紀, 吉野惇郎, 林直人, 高い溶解性をもつニトロソアレーンの合成と性質, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑥ 杉山幸大, 吉野惇郎, 林直人, 凝集誘起発光部位を組み込んだ wheel-and-axle 型ホストの結晶包接及び発光挙動, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑦ 尾崎仁, 吉野惇郎, 林直人, ジアリールイソベンゾフランを経た tert-ブチル置換ルブレイン誘導体の合成, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑧ 佐藤信, 吉野惇郎, 林直人, 結晶構造制御を目指した, 3,4 位のハロフェニル基を有するテトラフェニルシクロペンタジエノンの研究, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑨ 小嵐元気, 吉野惇郎, 林直人, 3-tert-ブチルフェニル基の置換基数によるフェノキシル誘導体の固化挙動の変化, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑩ 堀田宙孝, 吉野惇郎, 林直人, テトラフェニルベンゾ部位による結晶構造制御を目指した 1,2,3,4-テトラフェニルアントラセンの研究, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑪ 石山烈, 吉野惇郎, 林直人, ペンタフェニルフェニルエチニルアクリジンの合成と発光挙動, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑫ 越後隆, 吉野惇郎, 林直人, 2,5-ジアリール-3,4-ジフェニルシクロペンタジエノンの合成と構造, 平成 30 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2018 年 11 月 30 日, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市).
- ⑬ 林直人, 杉山幸大, 吉野惇郎, 包接結晶を利用した凝集誘起発光挙動の研究, 第 27 回有機結晶シンポジウム, 2018 年 10 月 27~28 日, 近畿大学東大阪キャンパス(大阪府東大阪市).
- ⑭ 赤羽亮太, 廣野義人, 吉野惇郎, 林直人, 2,2'-ビピリジン型配位子を有するボロニウム錯体の π 共役系構造と固相光応答挙動の関係, 平成 30 年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 年 9 月 13~14 日, 金太郎温泉(富山県魚津市).
- ⑮ 川口秀征, 吉野惇郎, 林直人, アミノ基の反応性を活用して構築した縮合複素環を有するトリアリールボランの合成、構造、および性質, 平成 30 年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 年 9 月 13~14 日, 金太郎温泉(富山県魚津市).
- ⑯ 廣野義人, 吉野惇郎, 林直人, ジイミン配位子を有するボロニウム錯体の固相光応答着色, 平成 30 年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 年 9 月 13~14 日, 金太郎温泉(富山県魚津市).
- ⑰ 福島萌未, 吉野惇郎, 林直人, アルコキシメチル基を導入したビピリジン配位子を有するボ

ロニウム錯体の合成と性質, 平成 30 年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 年 9 月 13~14 日, 金太郎温泉(富山県魚津市).

- ⑱ 杉山幸大, 吉野惇郎, 林直人, wheel-and-axle 型アントラキノ誘導体の結晶包接および発光挙動, 平成 30 年度有機合成化学北陸セミナー, 2018 年 9 月 13~14 日, 金太郎温泉(富山県魚津市).
- ⑲ 赤羽亮太, 廣野義人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 林直人, ボロニウム錯体の固相光応答挙動におよぼす 2,2'-ビピリジン型配位子の π 共役系構造の影響, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月 6~8 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区).
- ⑳ 林直人, 周曉希, 小嵐元気, 吉野惇郎, 3-tert-ブチルフェニル基を有するフェノキシルとその 2 量体からなるアモルファス固体, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年 9 月 6~8 日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区).

(2017 年度)

- ① 廣野義人, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ジイミン配位子を有するボロニウム錯体の固相光応答着色に及ぼす配位子の π 共役系の大きさの影響, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20~23 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市).
- ② 川口秀征, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, アミノ基の反応性を活用した分子内環化反応によるジアリール(ベンズイミダゾリル)ボランの合成研究, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20~23 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市).
- ③ 杉山幸大, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, アントラキノ誘導体をホストとする包接結晶における発光-構造相関, 平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2017 年 12 月 1 日, 石川ハイテク交流センター(石川県能美市).
- ④ 周曉希, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 分子構造の対称性が低い 2,4,6-三置換フェノキシルの固化挙動, 平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2017 年 12 月 1 日, 石川ハイテク交流センター(石川県能美市).
- ⑤ 山本健介, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 野崎浩一, ジフロアントラキノとそのキノジメタン類縁体が示す凝集誘起発光挙動の機構に関する研究, 平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2017 年 12 月 1 日, 石川ハイテク交流センター(石川県能美市).
- ⑥ 牧野裕希, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 5,7,12,14-位にアリーラルキニル基を持つペンタセン誘導体の合成と性質, 平成 29 年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2017 年 12 月 1 日, 石川ハイテク交流センター(石川県能美市).
- ⑦ 周曉希, 上野太撰, 林直人, 吉野惇郎, 樋口弘行, 2,4,6-三置換フェノキシルとその 2 量体からなるアモルファスおよび結晶形成挙動における分子構造の対称性の影響, 日本化学会秋季事業第 7 回化学フェスタ 2017, 2017 年 10 月 17~19 日, タワーホール船堀 (東京都江戸川区).
- ⑧ 廣野義人, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, π 共役系を拡張した 2,2'-ビピリジン配位子を有するボロニウム錯体の光応答固相着色挙動, 第 28 回基礎有機化学討論会, 2017 年 9 月 7~9 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市).

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。