

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 4 月 11 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15304

研究課題名(和文)非対称ジアリールエテン配位金(I)錯体によるフォトルミノクロミック結晶の開発

研究課題名(英文)Development of photo-luminochromic crystals using unsymmetric diarylethene coordinated gold(I) complexes

研究代表者

服部 陽平(Hattori, Yohei)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任助教

研究者番号：30843271

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):5つの発光性非対称ジアリールエテンを新規に合成し、そのフォトルミノクロミック挙動を確かめた。これらの発光性非対称ジアリールエテン配位子の金属イオンへの配位性を調べ、一部の金属への配位を観測し、発光性金(I)錯体の単離についても成功した。またフォトルミノクロミック部位を取り付けた安定発光ラジカルや、金(I)錯体配位子となる発光性ラジカル群、フォトルミノクロミック特性の基盤となり得る発光変調架橋ジラジカルを新規に開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質の発光特性を光と金属有機物間の配位結合によって制御しようとする本研究は、光を当てると発光の様子が変わるフォトルミノクロミック分子の新規合成と、金属原子への配位によるフォトルミノクロミック特性の制御により部分的成功を収めた。また、同時に開発された配位性安定発光ラジカル・ジラジカル分子は有機ELディスプレイへの応用等、より直接的に社会に役立つ発光分子となる可能性がある。光制御発光デバイスの基礎となる意義ある新規発光材料を多数産み出すことができた。

研究成果の概要(英文):Five novel luminescent unsymmetric diarylethenes were synthesized, and their photoluminochromic properties were confirmed. Coordination properties of these luminescent unsymmetric diarylethene ligands were investigated. Coordination to some metals was observed, and a luminescent gold(I) complex was successfully isolated. A stable luminescent radical attached with photochromic site was also synthesized. Luminescent radicals that serve as gold(I) complex ligands, and luminescence-modulating bridged diradicals that can serve as the basis for a photoluminochromic material were also newly developed.

研究分野：光機能分子

キーワード：発光 蛍光 フォトルミズム ジアリールエテン 金(I)錯体 安定ラジカル

1. 研究開始当初の背景

発光は分子からの最も明瞭なアウトプットの一つであり、発光塗料のほか LED やレーザーのような発光デバイス、様々な化学物質や生体反応を検出するプローブ等に使われている。

金(I)錯体は配位子や金-金相互作用の強さの変化により、結晶状態で多様な発光を示す物質として知られていた(文献)。研究代表者も、安定発光ラジカルという二重項-二重項遷移という特殊な蛍光を示す配位子を用いて発光性の金(I)錯体について報告していた(文献)。

ジアリールエテン誘導体は、開環体と閉環体の2つの熱安定な異性体を持ち、異なる波長の光によって異性体間の行き来が何度でも可能な優れたフォトクロミック分子である。ジアリールエテン誘導体は通常開環体が比較的短波長、閉環体が長波長の吸収を持つ。そのためジアリールエテンに発光部位を組み込むと、閉環体においては発光部位の励起状態が長波長吸収の最低励起状態に緩和し、発光がクエンチされてしまうターンオフ型の発光スイッチになるのが通例であった。閉環体の励起波長を短波長にすることで、閉環体を強発光させるジアリールエテン誘導体も作られているが、この場合開環体の共役が短くなりすぎるため発光せず、ターンオン型の発光スイッチとなっていた(文献)。

<引用文献>

T. Seki, T. Ozaki, T. Ohkura, K. Asakura, A. Sakon, A. Uekusa, H. Ito, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2187 – 2195.

Y. Hattori, T. Kusamoto, T. Sato, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13393 – 13396.

K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13558 – 13564.

2. 研究の目的

本研究の当初の目的は、ジアリールエテン部の光異性化によって、発光特性が変化する金(I)錯体結晶を合成し、ジアリールエテン配位子の光異性化(フォトクロミズム)と金(I)錯体の結晶構造による発光挙動の変化(ルミノクロミズム)を組み合わせ、光に応答して発光特性が変化するフォトルミノクロミックな性質を引き出すことである。ジアリールエテンを用いた分子の性質のスイッチングが数多く報告される中でも、光で2つの強発光特性をスイッチすることは困難な課題とされてきた。本研究では、ON-ON型の発光スイッチを行うために、様々なルミノクロミズムの例が知られる金(I)錯体を用いて、共役構造が変わっても錯体部位が発光部位(ルミノフォア)となつて、光り続けることを期待した(図1)。

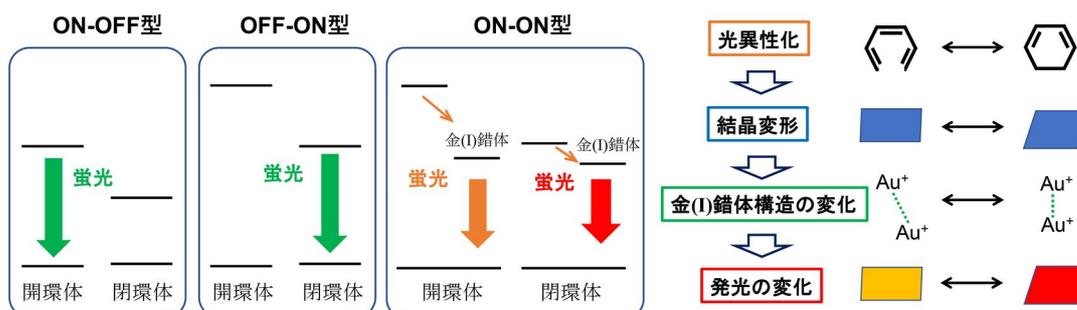


図1. 発光性ジアリールエテン配位金(I)錯体の概念図

3. 研究の方法

本研究は、金(I)錯体の発光に干渉しないよう短波長光で異性化を示し、異性化によって形が変わることで配位子場ではなく結晶構造を通して錯体発光に影響を与えるような配位子としてジオキサゾリルエテンに着目するところからスタートした。これは、閉環体の吸収波長が比較的短波長領域に現れるジアリールエテン誘導体であり、金(I)錯体の発光を開環体閉環体共にクエンチしないことが期待された(文献)。ただし、ジアリールエテンを対称にすると1つの金属原子が配位した錯体と2つの金属原子が配位した錯体の混合物が得られてしまったため、ジアリールエテンの構造を非対称にする工夫を行い、新規ジアリールエテンを合成した。金(I)錯体の光異性化率が低いことがわかると、配位子の改良を試みる一方、金(I)以外の発光性金属錯体を合成するための発光性ジアリールエテン二座配位子を2種類合成した。これは配位力が弱過ぎる上、異性化率も低いのが課題であった。新たな発光性ジアリールエテン二座配位子を開発し、比較的良好な光異性化率が得られるようになり、亜鉛への配位も見られた。

新たな研究の方向性として、ジアリールエテンの光異性化で金(I)錯体に配位可能なラジカル配位子の発光挙動が変化する配位子の合成を行おうとしたが、合成が上手くいかず、代わりにアゾベンゼンの光異性化とラジカル配位子の発光を組み合わせる系を合成した。金(I)錯体への配位を志向して、発光性かつ配位性のジフェニルピリジルメチルラジカル誘導体数点を開発した。

ほか、分子中央部のパラフェニレンリンカーの捻じれが、発光特性に大きな影響を与えるような発光性ジラジカルを開発した。将来的にはリンカー部位に前段の発光性ジアリールエテンのようなフォトクロミズムを示す光異性化分子を導入することで、当初の目的のような、光にตอบสนองして発光特性が大きく変化する結晶を作成できると考えられる。

<引用文献>

K. Shibata, L. Kuroki, T. Fukaminato, M. Irie, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 832 – 833.

4. 研究成果

(1)本研究を通して合成した5つの新規ジアリールエテン **1o-5o** とその発光の様子、蛍光量子収率を図2に示す。ジオキサゾリルエテン **1o** は7ステップ全収率0.31%、ジオキサゾリルエテン **2o** は4ステップ全収率2.6%、ジアリールエテン **3o** は4ステップ全収率19%、ジアリールエテン **4o** は5ステップ全収率0.66%、ジアリールエテン **5o** は5ステップ全収率0.33%でそれぞれ合成された。これら全てのジアリールエテンは紫外光照射によって光異性化挙動を示し、光異性化閉環体 **1c-5c** が観測された。蛍光は異性化によりやや弱くなったが、光照射により蛍光の様子が変わるフォトルミノクロミック特性が観測された。

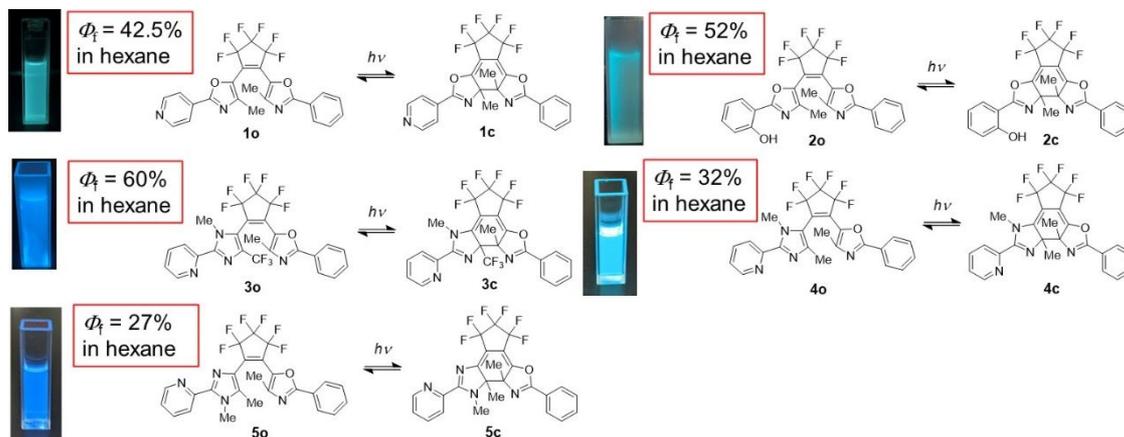


図2、蛍光性新規ジアリールエテン **1o-5o** とその発光、光異性化。

ジオキサゾリルエテン **1o** は金(I)錯体に配位して緑色の蛍光(図3)を示したが、金(I)錯体 $[\text{Au}(\mathbf{1o})\text{PPh}_3]\text{SbF}_6$ の光異性化率はわずかであった。ジオキサゾリルエテン **2o** は亜鉛イオンへの配位が観測されたが、単離はできなかった。ジアリールエテン **3o** は、金属イオンへの配位が弱く光異性化率も小さかった。ジアリールエテン **4o** と **5o** は、イミダゾール環の向きが異なる異性体であるが、イミダゾール環とエテン部の共役の違いによってそれぞれ特徴的な吸収スペクトル変化が見られた。これらのジアリールエテン配位子では、亜鉛や銅(I)イオンへの配位が見られるようになった。

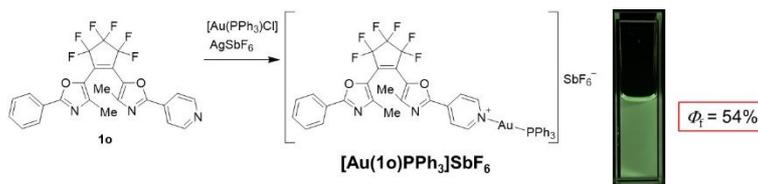


図3、金(I)錯体 $[\text{Au}(\mathbf{1o})\text{PPh}_3]\text{SbF}_6$ の合成と発光

(2)安定発光ラジカルである(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル(PyBTM)とスチルベンやアゾベンゼンを組み合わせた化合物 **6,7** を合成した(図4)。スチルベンと組み合わせた化合物 **6** では異性化挙動のクエンチが見られたのに対し、アゾベンゼンと組み合わせた化合物 **7** では、光異性化が見られた。ただし、発光自体はアゾベンゼンによってほぼクエンチされてしまった。他に金(I)錯体への配位が可能な PyBTM 誘導体を新たに8種類開発し(TippPyBTM, Tipp₂PyBTM, Tipp, F₂PyBTM, Tipp₂F₂PyBTM, Ph^{*}F₂PyBTM, Ph^{*}F₂PyBTM, Xyl₂F₂PyBTM, Biph₂F₂PyBTM) 計算化学も用いてその発光特性を明らかにして発表した(文献)。

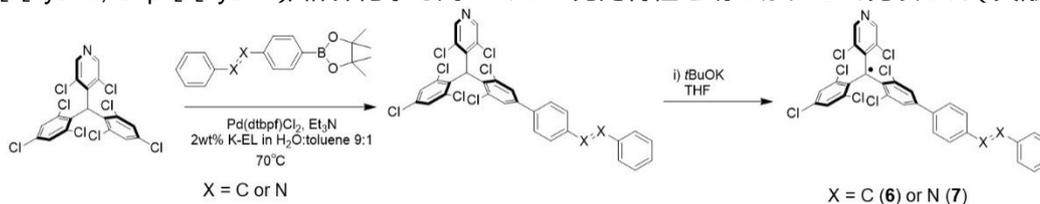


図4、PyBTM とスチルベンあるいはアゾベンゼンを組み合わせた化合物の合成

<引用文献>

Y. Hattori, R. Kitajima, A. Baba, K. Yamamoto, R. Matsuoka, T. Kusamoto, K. Uchida, ,

(3) 安定発光ラジカル PyBTM を 2 つ繋ぎ合わせたジラジカルを開発した。現段階の設計では、リンカー部に単純な *p*-フェニレン環を用いているが、将来的にはフォトクロミック分子を導入して発光を制御できる可能性がある。*p*-フェニレン環の捻じれが小さく 2 つのラジカルユニットが共役してしまうとジラジカルの発光は弱くなるということがわかったため、*n*-ヘキシル基の立体障害で *p*-フェニレン環の捻じれを大きくすることで、比較的強い発光を示すジラジカルの合成に成功した (図 5、文献)。

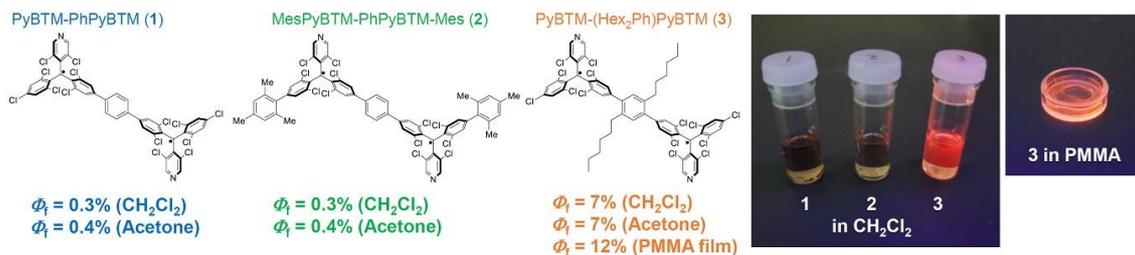


図 5、2 つの発光性ラジカルユニットを *p*-フェニレン架橋した発光性ジラジカル

< 引用文献 >

Y. Hattori, K. Yamamoto, R. Kitajima, K. Uchida, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202304124.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hattori Yohei, Kitajima Ryota, Baba Atsumi, Yamamoto Kohei, Matsuoka Ryota, Kusamoto Tetsuro, Uchida Kingo	4. 巻 4
2. 論文標題 Effects of hydrocarbon substituents on highly fluorescent bis(4-phenylphenyl)pyridylmethyl radical derivatives	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 5149 ~ 5159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ma00469d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hattori Yohei, Yamamoto Kohei, Kitajima Ryota, Uchida Kingo	4. 巻 -
2. 論文標題 Bright Fluorescent p Phenylene bridged Triarylmethyl Highly Stable Diradical	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202304124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 服部陽平・北島稜大・山本航平・松岡亮太・草本哲郎・内田欣吾
2. 発表標題 オルト置換フェニル基を有するPyBTM及びF2PyBTMの発光特性
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 服部陽平・山本航平・北島稜大・内田欣吾
2. 発表標題 フェニレン架橋PyBTMジラジカルの合成と発光特性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yohei Hattori, Ryota Sudo, Rika Hinohara, Sena Hayashi, Kosei Mori, Kingo Uchida
2. 発表標題 Development of photochromic unsymmetric diarylethenes and their coordination ability to metal complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第73討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 服部陽平・北島稜大・馬場温・山本航平・内田欣吾
2. 発表標題 二つの炭化水素置換基あるいはラジカル基をもつ安定発光ラジカルの発光特性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 服部 陽平・北島 稜大・松岡 亮太・草本 哲郎・内田 欣吾
2. 発表標題 PyBTM ラジカル誘導体のパラ置換基が高効率溶液蛍光特性に与える効果
3. 学会等名 日本化学会第 103 春季年会 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 日野原 利香・服部 陽平・内田 欣吾
2. 発表標題 金属配位部位とオキサゾール環をもつ蛍光性ジアリールエテンの合成とフォ トクロミズム
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------