

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14666

研究課題名（和文）ヘテロ元素の特徴を活かした新規クロミック材料の開発

研究課題名（英文）Development of organic chromic materials utilizing the characteristics of heteroatoms

研究代表者

安達 洋平（Adachi, Yohei）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：50805215

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：外部刺激にตอบสนองして色調が変化するクロミック材料は、センサーや記録デバイスなどへの応用が期待されている。本研究では、非平面に設計したBistricyclic Aromatic Ene（BAE）と呼ばれる色素骨格にヘテロ元素を導入することで、色素の色調やクロミック特性を制御することを試みた。特にホウ素やケイ素を利用することで、力学的刺激や加熱にตอบสนองする新たなクロミック色素を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

BAEは合成上の制約から、目視でも確認できる明瞭なクロミック特性を示す分子は限られていた。本研究ではBAEにヘテロ原子を導入するという新たな分子設計を利用することで、BAEのクロミック特性をより精密に制御することが可能となり、新たなBAEクロミック色素を開発することができた。また、ヘテロ原子の反応性に起因する化学物質に対するクロミズム特性も実現することができた。

研究成果の概要（英文）：Chromic materials that change color in response to external stimuli are expected to be applied in sensors, recording devices, and other materials. In this study, attempts were made to control the color and chromic properties of dyes by introducing heteroatoms into a non-planar dye structure known as bistricyclic aromatic enes (BAEs). Particularly, by introducing boron and silicon atoms, it was possible to obtain new chromic dyes that respond to mechanical stimuli such as grinding and heating.

研究分野：有機材料化学

キーワード：クロミック色素 ホウ素 ケイ素 非平面 共役系 アルケン メカノクロミズム サーモクロミズム

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温度や摩擦、光などに応答して物質の色調が変化する現象は、サーモクロミズムやメカノクロミズム、フォトクロミズムと呼ばれる。これらの物性は示温やストレス感知のセンサーやスイッチ、光メモリなど、潜在的に多様な応用が考えられることから、近年盛んに研究されている。有機クロミック材料の中でも、異なる配座異性体の相互変換に起因するクロミック材料として、ピアントロンのように2つの三環性骨格を二重結合によって連結したアルケンが知られており、この骨格は“Overcrowded alkene”あるいは“Bistricyclic aromatic ene (BAE)”と呼ばれる(以降、BAEと表記)。BAEの配座異性体の中でも、三環性骨格の外側の2つの環が折れ曲がったFolded体(主に紫外光を吸収)と、2つの三環性骨格がねじれた二重結合で連結されたTwisted体(主に可視光を吸収)の2つが、BAEのクロミック特性の発現に重要な存在である。BAEのクロミック特性の発現は、Twisted体とFolded体の自由エネルギー差(以降、Twisted体の自由エネルギー - Folded体の自由エネルギー = ΔG と表記、 $\Delta G < 0$ の時にTwisted体が優勢)に依存する。現実的な応用を考えると、弱い力でのメカノクロミズムや身近な温度領域でサーモクロミズムが発現する必要があり、 $|\Delta G|$ が数 kJ/molの範囲にあることが望ましいと考えられる。ピアントロンの場合には $|\Delta G|$ は約 15 kJ/molと比較的大きいため、比較的高温でなければサーモクロミズムは観測されない。また $|\Delta G|$ が大きいため高温でもFolded体からTwisted体へ異性化する割合はごくわずかであり、色調の変化もそれほど明瞭ではない。BAE骨格をメカノクロミック材料やサーモクロミック材料として応用するには、 $|\Delta G|$ を小さくする分子設計が必要となる。しかし従来のBAEの分子設計は既存の三環性骨格の組み合わせに依存しており、クロミック特性を示す小さな $|\Delta G|$ を有する骨格は限られていた。

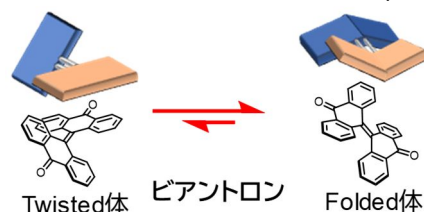


図1. BAEの配座の異性化

2. 研究の目的

BAEの新たな骨格や機能性を開拓する上では、その分子骨格の多様性が必要である。そのため、三環性骨格と $|\Delta G|$ の関係性を明確にする必要があった。一方で、 π 電子系に対してヘテロ元素を導入することで、新しい機能性を開拓する試みが広く行われている。例えば三配位ホウ素を π 系に導入すると、ホウ素上の空のp軌道が π 系の π^* 軌道と相互作用(p- π^* 相互作用)し、共役系が拡張する。このような特性を活かして、アニオンのセンシングやn型半導体などへの応用を志向した材料の開発が行われている。このような背景から、本研究では様々なヘテロ元素をBAE骨格へ導入することで、BAEのクロミック特性を制御することを試みた。特に剛直な sp^2 ホウ素や柔軟な高周期の sp^3 ケイ素などの様々な元素を含む骨格を利用することで、従来のBAE骨格では困難であった $|\Delta G|$ の体系的なコントロールを確立し、クロミック特性を制御すると共に、ヘテロ元素の特徴を活かしたケモクロミズムなどの新規な機能性を付与した新しいBAE誘導体の創出を目指した。

3. 研究の方法

本研究は主に2つの段階に分けて実施した。

1) 含ヘテロ元素非対称型BAEの合成

以前申請者は、**dDTCB**と呼ばれるホウ素を含むBAEを報告した(図2A)。**dDTCB**は剛直な sp^2 ホウ素を架橋部位に含むため、三環性骨格が平面に固定されており、 $|\Delta G|$ が負側に大きい($\Delta G = -38$ kJ/mol, DFT計算により算出)。そのため、**dDTCB**はクロミック特性を示さない。まずはこの骨格をベースに片側の三環性骨格を置換する形で分子構造の再設計を行い、DFT計算によって $|\Delta G|$ を求め、有望と考えられる骨格に対して実際に合成を行った。

2) ヘテロ元素の特徴を活かしたクロミック特性

アニオンなどの化学種との接触により色調が変化する現象(ケモクロミズム)は、特定の化学種を検出する技術に適用できることから、社会・産業的に重要な意義を持つ。BAEのクロミズムでは明確な色調変化を実現することができるため、目視での簡便なセンシングに有用な骨格であると期待できるが、BAEにおいてケモクロミズムを実現した例はこれまでほとんど報告されていない。そこで本研究では、三配位ホウ素のルイス酸性に着目し、アニオンとの配位に応答してBAEの配座が可逆的に変化する新たなケモクロミズム材料の開発を試みた。

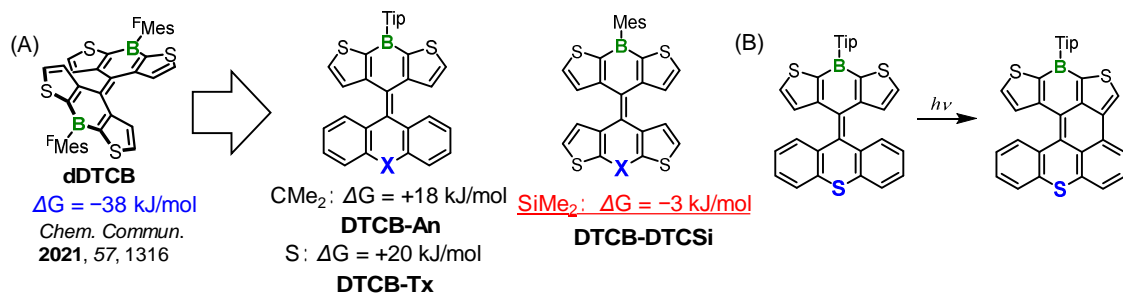


図2. 三環性骨格の分子設計による ΔG の制御

4. 研究成果

1) 含ヘテロ元素非対称型 BAE の合成

まずは DFT 計算を用いて、**dDTCB** をベースとする様々な BAE 骨格の $|\Delta G|$ を計算した(図 2A)。その結果、ジメチルアントラセンやチオキサテンなどの sp^3 元素で架橋された骨格を導入することで、 ΔG が正側に大きくシフトすることが明らかとなった。実際に Barton-Kellogg 反応を用いて新たな非対称 BAE を合成したところ、**dDTCB** では twisted 体の方が安定であったが、**DTCB-An** や **DTCB-Tx** では folded 体の方が安定であることが明らかになった(図 2A)。残念ながら **DTCB-An** や **DTCB-Tx** では $|\Delta G|$ が比較的大きいためメカノクロミズムなどのクロミック特性は得られなかったが、光反応によるヘテロ原子含有ヘリセンの合成など、別の新規な特性を見出すこともできた(図 2B)。

BAE にクロミック特性を付与するためには、 $|\Delta G|$ を数 kJ/mol 以内に抑える必要がある。そのため、新たにホウ素とケイ素をハイブリッドした BAE である、**DTCB-DTCSI** を設計した(図 3)。**DTCB-DTCSI** は DFT 計算から $|\Delta G|$ が 3 kJ/mol と見積もられ、クロミック特性を有することが期待された。実際に合成を行ったところ、**DTCB-DTCSI** は溶液中では薄い青色を呈し、UV-vis 吸収スペクトルから twisted 体と folded 体が混在することが明らかとなった。また VT-NMR の測定からは $|\Delta G|$ が約 7 kJ/mol と算出され、期待通り小さな $|\Delta G|$ を有することが実験的にも実証された。さらにこの分子の再結晶を行うことで、純粋な folded 体の結晶が得られた。この結晶に対して摩擦や加熱などの刺激を与えると、期待通りの可逆的なクロミック特性を示すことが明らかとなった。なおこれらの BAE やその前駆体の合成においては、その精製が困難なものもあったが、新規に購入したフラッシュ精製システムを利用することで効率的な精製が可能となった。これらの結果から、BAE にヘテロ原子を導入するという新たな分子設計を利用することで、その $|\Delta G|$ を精密に制御できることを実証できた。

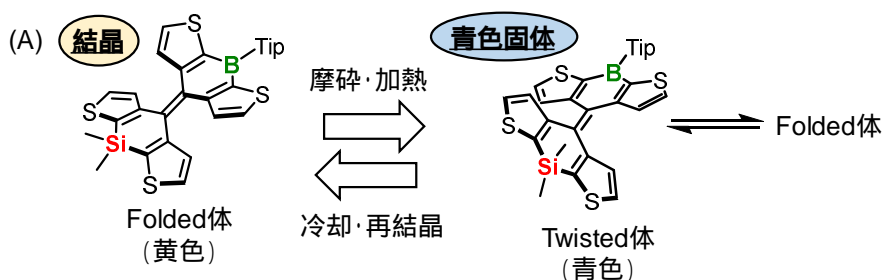


図3. **DTCB-DTCSI**のサーモクロミズム・メカノクロミズム

2) ヘテロ元素の特徴を活かしたクロミック特性

前述のように **DTCB-DTCSI** は小さな $|\Delta G|$ を有することから、ホウ素上へのアニオンの配位により ΔG が変化し、ケモクロミズムが発現することが期待された。つまり、溶液中ではホウ素が三配位の状態では $|\Delta G|$ が小さいために twisted 体と folded 体が混在し、twisted 体に起因する青色を呈するが、ホウ素が sp^3 の四配位状態になると ΔG が正側にシフトし、平衡が大きく folded 体側に傾くと期待される。実際に **DTCB-DTCSI** の溶液に Bu₄N⁺F⁻を添加すると、ホウ素上へのフッ化物イオンの配位により平衡がシフトし、溶液の色が青色から無色へと変化することが明らかとなった。このようなホウ素のルイス酸性を利用した BAE のアニオンに対する明瞭なケモクロミズムはこれまでに報告がなく、ヘテロ元素の反応性を利用した新たな機能性を BAE に付与できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Adachi Yohei, Hasegawa Takumi, Ohshita Joji	4. 巻 52
2. 論文標題 Highly Luminescent antiaromatic diborinines with fused thiophene rings	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9389 ~ 9397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT01841E	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 -
1. 著者名 Yamada Kohei, Adachi Yohei, Ohshita Joji	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Boron Containing Heteromeric Bistricyclic Aromatic Enes: Structural Effects on Thermodynamic Stability and Photoreactivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202302370
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202302370	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 -
1. 著者名 Adachi Yohei, Matsuura Ryuji, Ohshita Joji	4. 巻 43
2. 論文標題 Conjugated Building Blocks Based on Electron-Deficient Thiaborin S-Oxides	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 829 ~ 839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.4c00014	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 -
1. 著者名 Adachi Yohei, Kurihara Maho, Yamada Kohei, Arai Fuka, Hattori Yuto, Yamana Keita, Kawasaki Riku, Ohshita Joji	4. 巻 -
2. 論文標題 Insights into mechanistic interpretation of crystalline-state reddish phosphorescence of non-planar -conjugated organoboron compounds	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Science	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) 10.1039/D4SC01184H	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 Adachi Yohei, Sakabe Mitsuru, Nomura Takanori, Ohshita Joji	4. 巻 55
2. 論文標題 Conjugated polymers with thiophene-fused thiaborin units and their strong intermolecular interactions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00726-9	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15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 松浦竜司、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 チアポリン環をベースとする新規 共役ビルディングブロックの合成とその特性評価
3. 学会等名 第57回有機反応若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安達洋平、長谷川拓海、大下浄治
2. 発表標題 含ホウ素反芳香族化合物の合成とルイス塩基センサー材料への応用
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 山田航平、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 ヘテロ原子の導入による非平面 共役の配座異性体の制御とクロミック特性の発現
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 安達洋平、松浦竜司、大下浄治
2. 発表標題 含ホウ素芳香環をビルディングブロックとする新規p- *共役系ポリマーの合成とその光学的特性
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松浦竜司、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 ホウ素と硫黄を導入した新規 共役ビルディングユニットの合成と物性評価
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安達洋平、山田航平、大下浄治
2. 発表標題 ヘテロ元素を利用した 共役メカノクロミック材料の開発
3. 学会等名 2023年日本化学会中国四国支部大会山口大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松浦竜司、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 硫黄原子の酸化による電子不足性チアポリン骨格の創出
3. 学会等名 2023年日本化学会中国四国支部大会山口大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田航平、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 ヘテロ原子の導入による混み合ったアルケンの配座異性体の制御
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会（埼玉 2023/12/7-2023/12/9）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安達洋平、坂部充、松浦竜司、大下浄治
2. 発表標題 チアポリン環をベースとした新規共役系ビルディングブロックの合成
3. 学会等名 第42回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田航平、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 ホウ素を含む混み合った共役系アルケンの合成と特性評価
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川拓海、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 ジチエノジボリニン化合物の反芳香族性と光学的特性
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田航平、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 含ホウ素三環性骨格を連結したアルケンの合成と特性評価
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会広島大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂部 充、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 チアポリン環骨格を有する新規p- *化学共役系ビルディングブロックの創出
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会広島大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 栗原真歩、安達洋平、大下浄治
2. 発表標題 りん光発光性含ホウ素 共役化合物の合成とメカノクロミック発光特性
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会広島大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yohei Adachi
2. 発表標題 Optical Properties of Conjugated 7- and 6-Membered Ring Systems with Boron
3. 学会等名 Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP
https://orgmtrls.hiroshima-u.ac.jp/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html

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
---------	---------