

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21012

研究課題名(和文)ホウ素の特性を活用した新規フォトクロミック化学種基本骨格の開発に関する研究

研究課題名(英文) Study on Development of a Novel Core Structure of Photochromic Chemical Species by Utilizing Characteristics of the Boron Atom

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ピピリジン型配位子を有する4配位カチオン性ホウ素錯体の固相光応答着色挙動におよぼす分子構造の影響を明らかにした。含窒素配位子部分の骨格変更および置換基導入あるいは対アニオン部分の変更によって光着色の色相を広範囲に調節できることがわかった。一方でホウ素部分の構造変更は光応答能自体に本質的な影響を及ぼすことを見出した。光反応生成物に関する種々の観測結果から、光応答着色の反応機構として、光反応により可視光領域に吸収をもつラジカルが生じることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Effects of molecular structures on photoinduced solid-state coloring behavior of tetracoordinated cationic boron complexes were revealed. Modifying the nitrogen-containing ligand, its substituents, and the counteranion provides a wide variation in the photoinduced solid color, while the structure of the substituents on the boron atom is critical to gain the photoresponsive capability. Observations of the photoproducts suggested that the photoreaction in the solid state of the complexes formed the visible-colored radical products.

研究分野：有機化学

キーワード：フォトクロミズム カチオン性ホウ素錯体 置換基効果 構造-物性相関

1. 研究開始当初の背景

(1) 化学種が光の作用により色、即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。しかしながら、現在までに確立されているフォトクロミック化学種の基本骨格としては、アゾベンゼン、ジアリールエテン、スピロオキサジン、あるいはピオロゲンなどの、ごく少数のものに限られており、光反応部位そのものの機能や特徴、性質は多様性を欠いていた。

(2) 筆者らは最近、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独自に発見した。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。

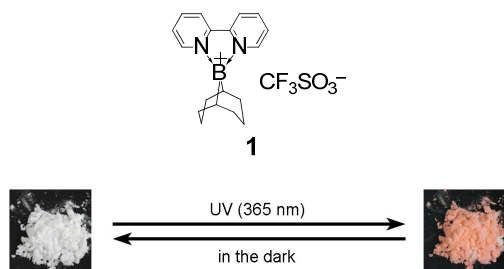


図1. 化合物**1**の構造式および光照射前後の粉末固体の写真

(3) **1**の化学種骨格は、フォトクロミック化学種基本骨格の1つであるピオロゲン類やその異性体のジクワットに類似してはいるが、前者がモノカチオンであるのに対して後者はジカチオンであるなど本質的な点で異なる。そこで、筆者は、**1**の化学種構造が従来

にない新しいフォトクロミック化学種基本骨格を含み、これに基づいたフォトクロミズムを示していると考えられるとの着想に至った。この新規フォトクロミック化学種基本骨格をもとに分子設計を行えば、従来にない機能や性質を持った新規なフォトクロミック化合物を開発できると期待される。その一方で、この4配位カチオン性ホウ素錯体のフォトクロミック挙動は見出されただけであり、その特性はまだ未解明であった。

2. 研究の目的

本研究では、ビピリジン型配位子を有する4配位カチオン性ホウ素錯体のフォトクロミック挙動に及ぼす分子構造の影響を明らかにし、これに立脚した新規なフォトクロミック化学種基本骨格の光応答挙動発現機構を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ビピリジン型配位子を有する4配位カチオン性ホウ素錯体のフォトクロミック挙動に及ぼす分子構造の影響を明らかにするために、**1**の含窒素配位子部分、ホウ素置換基部分、および対アニオン部分を種々変更した錯体を合成した。合成した化合物の構造は¹H、¹³C、¹¹B、および¹⁹F NMR および質量スペクトルにより決定した。一部の化合物については単結晶X線結晶構造解析によりその結晶構造を得た。合成した錯体の紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、および固体拡散反射スペクトルを測定した。合成した錯体の粉末に紫外光を照射して照射前後の変化を目視および固体拡散反射スペクトルで観測した。

(2) 4配位カチオン性ホウ素錯体のフォトクロミック挙動発現機構について知見を得るために、固体状態で光照射して着色させた錯体の固体拡散反射スペクトルおよびESRスペクトルを測定した。また、光応答挙動に及ぼす雰囲気、温度、および固体形状の影響を調べた。さらに、DFTおよび時間依存DFT計算により、錯体のカチオン部分において光励起に關与する分子軌道を調べた。

4. 研究成果

(1) アセトニトリル中で4配位カチオン性ホ

ウ素錯体 **1** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、305 および 315 nm に極大を有する強い吸収ピークと、330-400 nm にブロードな弱いショルダーバンドを観測した。固体拡散反射スペクトルを測定したところ、溶液の紫外可視吸収スペクトルと概ね一致したスペクトルが得られたことから、固体状態においてもカチオン部分同士の間での相互作用はあまり強くないことが示唆された。蛍光スペクトル測定からは、**1** はアセトニトリル中で 495 nm を極大とする蛍光を呈することがわかった。DFT および時間依存 DFT 計算から、最長波長吸収帯はカチオン部分の HOMO-LUMO 間の遷移に帰属された。ここで、HOMO は主に 9-BBN 骨格部分に局在し、LUMO はピピリジン配位子の π^* 軌道であるため、最長波長吸収帯に対応する波長の光励起によって BBN 部分から含窒素配位子部分への電荷移動が生じることがわかった。**1** の固体粉末に対して紫外光 ($\lambda = 365$ nm) を照射し光着色させる前後で固体拡散反射スペクトルを測定したところ、光照射後に 527 nm に極大を持つ吸収ピークが新たに出現した。この吸収ピークをもつ成分が光反応により生成し、固体に着色をもたらしたと考えられる (図 2)。

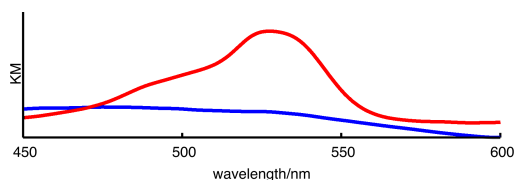
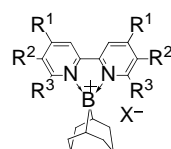


図 2. 化合物 **1** の固体拡散反射スペクトル (青線: 光照射前, 赤線: 光照射後)

(2) **1** の 2,2'-ピピリジン配位子上に種々の置換基を置換した 4 配位カチオン性ホウ素錯体 **2a-f**, **3**, および **4**, **1** のピピリジン配位子を 1,10-フェナントロリンに変更した **5**, **1** の対アニオンをトリフラートアニオンから塩化物イオンおよびヨウ化物イオンに変更した **1'** および **1''**, **1** の BBN 部分をジシクロヘキシルホウ素あるいはカテコラトホウ素に置き換えた **6** および **7'** を合成した (図 3)。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、蛍光スペクトル、および固体拡散反射スペクトルを測定したところ、**1** に類似したスペクトルが得られた。合成した錯体の粉末に紫外光を照射したところ、**1** の含窒素配位子部分を変更した **2a-f** および **3-5**,



1', and **1''**: $R^1 = R^2 = R^3 = H$

1': $X = Cl$; **1''**: $X = I$

2a-f: $R^2 = R^3 = H$, $X = CF_3SO_3^-$

2a: $R^1 = NO_2$; **2b**: $R^1 = CF_3$;

2c: $R^1 = Br$; **2d**: $R^1 = F$;

2e: $R^1 = CH_3$; **2f**: $R^1 = CH_3O$

3: $R^1 = H$, $R^2 = F$, $R^3 = H$, $X = CF_3SO_3^-$

4: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = F$, $X = CF_3SO_3^-$

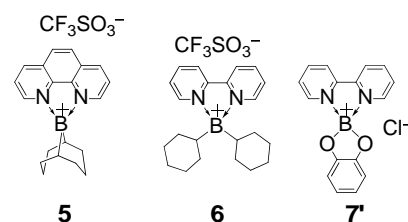


図 3. 合成した 4 配位カチオン性ホウ素錯体の構造式

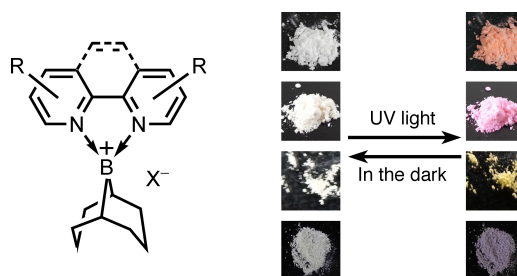


図 4. 種々の 4 配位カチオン性ホウ素錯体の光照射前後の色変化 (写真)

1 の対アニオンを変更した **1'** および **1''** では **1** と同様に光応答着色挙動が観測された。これらの錯体では、光照射後に固体拡散反射スペクトルを測定したところ、何れも可視光の波長領域に新たな吸収ピークが出現した。ここで、それぞれの錯体の光着色の色は同一ではなく、含窒素配位子の骨格変更または置換基導入、あるいは対アニオンの変更により、赤、桃、橙、黄、および紫色と広い色相範囲で光着色の色を調節することがわかった (図 4)。また、特に対アニオンの変更については、定性的ではあるが、錯体の感光性に影響することがわかった。すなわち、カチオン部分が共通で対アニオンが異なる **1**, **1'**, および **1''** の間では、その光に対する敏感さの順序は $1'' > 1' > 1$ であった。これは、対アニオンの酸化されやすさの順序と同一であり、光着色過程にカチオン-アニオン間の酸化還元反応が介在していることが示唆された。一方で、**1** の

ホウ素部分を変更した **6** および **7'** では、ジシクロヘキシルホウ素部位を有する **6** では光応答着色挙動が観測された一方で、カテコラトホウ素部位を有する **7'** は光応答性を示さなかった。このことから、ホウ素部分の構造は 4 配位カチオン性ホウ素錯体の光応答能に本質的な影響を及ぼすことがわかった。

(3) 化合物 **5** の固体に紫外光照射して着色した後、ESR スペクトルを測定したところ、 $g = 2.00394$ にシグナルを観測した(図 5)。1 および 1''でもほとんど同一の g 値のシグナルを観測した。これらの観測結果から、光反応生成物が有機ラジカルを含有することが示唆された。光照射後の錯体固体を溶媒に溶解して各種スペクトル測定を行ったが、元の錯体以外の化合物を見いだせなかった。ESR スペクトルや固体拡散反射スペクトルのピーク強度が著しく低いこと、また錯体の単結晶の光照射前後の X 線結晶構造解析結果の比較もあわせて評価すると、光反応生成物の生成量は極めて少ないことがわかった。錯体の光着色挙動に及ぼす雰囲気の影響を調べたところ、窒素またはアルゴン中では光着色の色が長時間維持されたのに対して、空气中または酸素中では光着色の色は時間とともに退色した。特に酸素中での退色は著しく速かったことから、光反応生成物は酸素分子と反応していることが示唆された。これは光反応生成物がラジカルであることの支持材料である。これらの観測結果と、DFT 計算から光励起時にホウ素部分から含窒素配位子部分への電荷移動が生じると明らかにされたこと、さらにジクワットとピピリジンを含む 4 配位カチオン性ホウ素錯体の電子構造上の類似性から、光応答着色の推定反応機構として図 6 に示した機構を提案した。

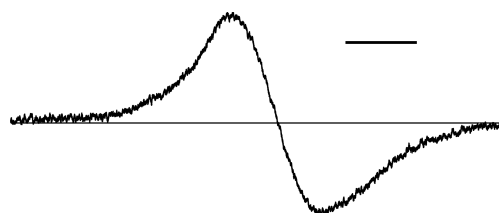


図 5. 化合物 **5** の固体(紫外光照射後)の ESR スペクトル(図中の水平線分は 1 mT を表す)

(4) 以上をまとめると、本研究ではピピリジン

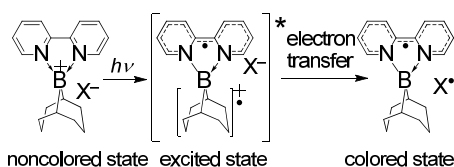


図 6. 光応答着色の推定反応機構

ン型配位子を有する 4 配位カチオン性ホウ素錯体の固相光応答着色挙動におよぼす分子構造の影響を明らかにした。含窒素配位子部分の骨格変更および置換基導入あるいは対アニオン部分の変更によって光着色の色相を広範囲に調節できること、また一方でホウ素部分の構造変更は光応答能自体に本質的な影響を及ぼすことを見出した。光反応生成物に関する種々の観測結果から、光応答着色の反応機構として、ラジカルが生じる機構が示唆された。この成果は、4 配位カチオン性ホウ素錯体を用いて今後新しい光応答材料を生み出すための基盤となる構造-特性相関を明らかにしたという意義がある。今後、4 配位カチオン性ホウ素錯体に光応答能を保持させるための最小の分子構造的あるいは電子構造的要件を見出し、この化合物システムを、他の機能性化合物系に組み込んで活用できるように発展させたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Yoshino, J., Sekikawa, T., Hatta, N., Hayashi, N., Higuchi, H., Photoinduced Solid-State Coloring Behavior of Boronium Complexes, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5489-5492. (査読あり)

doi: 10.1016/j.tetlet.2016.10.094

Hayashi, N., Saito, Y., Zhou, X., Yoshino, J., Higuchi, H., Mutai, T., A Comparative Study of the Electronic Spectra, Fluorescence Quantum Yields, Cyclic Voltammograms and Theoretical Calculations of Phenanthrene-Type Benzodifurans, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4159-4168. (査読あり)

doi: 10.1016/j.tet.2016.05.019

Kempe, H., Yamamoto, J., Ishida, M.,

Takahashi, N., Yoshino, J., Hayashi, N., Higuchi, H., Cooperative Effect of Spacer and Lewis Base on Highly Reversible Spectral Changes of the Octaethylporphyrin Chromatic System in Sensitivity, Stability, and Visibility to Trifluoroacetic Acid, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1233-1244. (査読あり)
doi: 10.1246/bcsj.20160176

Hayashi, N., Okamoto, N., Sasaki, N., Ito, M., Yoshino, J., Higuchi, H., A DFT Investigation of the anti- and syn-Fused Isomers of Difuropyridines, Difuropyrazines, and Their Dithieno Analogues, *Heterocycles* **2016**, *93*, 250-258. (査読あり)
doi: 10.3987/COM-15-S(T)36

〔学会発表〕(主要なもの以外を含め計 29 件)
(2016 年度)

吉野惇郎, 八田直也, 林直人, 樋口弘行, 2,2 -ビピリジン配位子を有する四配位カチオン性ホウ素錯体の光応答着色挙動に及ぼすホウ素上の置換基および対アニオンの効果, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16~19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市).

堀江実季, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ヒュスゲン環化を用いてポルフィリン部位を連結したトリアリールボランの合成と性質, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16~19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市).

吉野惇郎, 廣野義人, 林直人, 樋口弘行, 四配位カチオン性ホウ素錯体の固相光応答着色に及ぼす配位子のパイ共役系拡張の効果, 第 10 回有機電子系シンポジウム, 2016 年 12 月 16~17 日, あうる京都(京都府京都市).

廣野義人, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, 4,4 -位に共役系成分が置換した 2,2 -ビピリジンを配位子として有する四配位カチオン性ホウ素錯体の合成と光応答挙動, 平成 28 年度日本化学

会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2016 年 11 月 25 日, 福井工業大学(福井県福江市).

堀江実季, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, トリアゾール環を用いてポルフィリン部位を連結したトリアリールボランの合成と性質, 平成 28 年度有機合成化学北陸セミナー, 2016 年 10 月 7~8 日, 石川県青少年総合研修センター(石川県金沢市).

神野良誠, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ホルミル基を活用して共役系を拡張した三回対称型トリアリールボランの合成と性質, 平成 28 年度有機合成化学北陸セミナー, 2016 年 10 月 7~8 日, 石川県青少年総合研修センター(石川県金沢市).

神野良誠, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, ホルミル基を活用して構造を拡大した拡張共役系トリアリールボランの合成と性質, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1~3 日, 広島国際会議場(広島県広島市).

(2015 年度)

吉野惇郎, 小西翔太, 堀江実季, 林直人, 樋口弘行, トリアゾール環を含有する拡張共役系トリアリールボランの合成と性質, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).

神野良誠, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, 構造拡大部位としてホルミル基を有するトリアリールボランの合成と性質, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).

八田直也, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, 固体フォトクロミズムを示す四配位カチオン性ホウ素錯体の合成と置換基効果, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).

小西翔太, 堀江実季, 吉野惇郎, 林直人, 樋口弘行, トリス(4-アジド-2,6-ジメチルフェニル)ボランを基盤とした拡張共役系トリアリールボランの合成, 平成 27 年度日本化学会近畿支部北

陸地区講演会と研究発表会，2015 年 11 月 27 日，金沢大学角間キャンパス（石川県金沢市）。

八田直也，吉野惇郎，林直人，樋口弘行，二置換ビピリジン配位子として有する四配位カチオン性ホウ素錯体の性質と固体フォトクロミック挙動に及ぼす置換基効果，平成 27 年度有機合成化学北陸セミナー，2015 年 10 月 2～3 日，富山観光ホテル（富山県富山市）。

吉野惇郎，4 配位カチオン性ホウ素錯体の合成、光物性、および固体フォトクロミック挙動，平成 27 年度富山大学若手研究者等の学術交流・発表会，2015 年 9 月 8 日，富山大学五福キャンパス（富山県富山市）。

Hatta, N., Sekikawa, T., Yoshino, J., Hayashi, N., Higuchi, H., Synthesis, Structures, and Solid-State Photochromic Behavior of Tetracoordinate Cationic Boron Complexes Bearing a Bipyridine Moiety, ICCOSS XXII, Japan, 2015 年 7 月 12～17 日，朱鷺メッセ（新潟県新潟市）。

吉野惇郎，小西翔太，神野良誠，桶谷祐稀美，國友静香，中村優里，林直人，樋口弘行，アミノ基を活用して簡便に構造拡張可能なトリアリールボランの合成と性質，フォーラム富山「創薬」第 41 回研究会，2015 年 5 月 28 日，オークスカナルパークホテル（富山県富山市）。

〔その他〕

ホームページ等

富山大学キャンパスレポート Tom'sTV
2016 年 11 月放送 理学部 先端機能性発
光材料の開発拠点形成

https://www.youtube.com/watch?v=IoSMqPyo46g&list=PL811dJF6ek7IhPZa9YuAf_BBZJeR4ITC6

6. 研究組織

(1) 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：7 0 5 5 3 3 5 3