

令和元年6月12日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05684

研究課題名(和文) 複数のリン原子からなる屈曲型化合物を基盤とした発光性ホスト分子の開発

研究課題名(英文) Synthesis of Luminescence Host Molecules Based on Curved Molecules Having Multiple Phosphorus Atoms

研究代表者

山村 正樹 (Yamamura, Masaki)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：40524426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：リン原子を2つ有する屈曲型分子は2つのリン原子の立体により、syn体とanti体が存在する。syn体の蛍光はanti体に比べて50 nm長波長に観測された。また、syn体はanti体に比べて高い蛍光量子収率を示し、anti体は三重項への項間交差効率が高い。このような蛍光特性の違いは、これらの化合物のLUMOがベンゼンの*軌道とP=O結合の*軌道からなる - 共役をもった軌道であり、励起状態では - 共役をより効果的にしようとして屈曲型分子の構造緩和が起こるためと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リン原子を 共役系に組み込むことで様々な発光有機材料が開発されてきた。その多くは、リン原子と 共役系とが効果的に共役するためか、剛直な構造を持ったものであった。本研究で用いた屈曲型分子は適度な柔軟性を有するため、光励起により構造変化を起こし、それが蛍光特性の変化として観測された。このような分子は、様々な外部の刺激に応答して蛍光変化を示すセンサーとしての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We reported syn- and anti-isomers of curved molecules having two phosphorus atoms. These isomers show similar electronic structures in ground state. On the other hand, the excited-state properties of these isomers are very different: the fluorescence of the syn-isomer was observed in longer-wavelength region by 50 nm than that of the anti-isomer. The syn-isomer showed much higher fluorescence quantum yield and smaller intersystem crossing efficiency than the anti-isomer. The difference in excited-state dynamics should be due to the - conjugation in LUMO of the isomers.

研究分野：有機化学

キーワード：リン原子 蛍光 励起状態ダイナミクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機共役系化合物は発光・電荷輸送など多彩な機能を有することから、材料をはじめ様々な分野へ展開されている。炭素以外の典型元素 (B, N, Si, P など) を共役系に取り込むと、 π 電子の状態が大きく変化して特異な物性が発現する。ここで、リン原子のような第三周期以降のヘテロ元素は、炭素共役系の π^* 軌道とヘテロ原子の σ^* 軌道間で、 σ - π 共役することで、 σ - π 共役は LUMO の安定化を引き起こし、長波長域の発光や高電子輸送能などの機能をもたらすことが知られている。一方、申請者を含む曲面分子をフラーレンのホスト分子として開発してきた。

2. 研究の目的

発光性を有する含リン有機共役系化合物において、リン原子まわりの構造を制御することで、 σ - π 共役長が変わり蛍光変化がもたらされると考えた。柔軟な構造を有するリン原子を有する屈曲型化合物の構造変化を利用して蛍光制御することを目的に、屈曲型化合物の光化学特性の解明に取り組んだ。このような屈曲型化合物が開発できれば、蛍光性ホスト分子への展開が期待される。

3. 研究の方法

これまでに、2つのリン原子を有する屈曲型分子 **P2** がフラーレンのホスト分子となることを報告している (Figure 1)。屈曲型分子 **P2** とその構造異性体である **P2'** について、構造と蛍光特性の関係を解明することで、リン原子が物性に及ぼす効果を明らかにした。また、蛍光分子・ホスト分子として有用な化合物の開発を目指して、屈曲型分子の類縁体合成に取り組んだ。

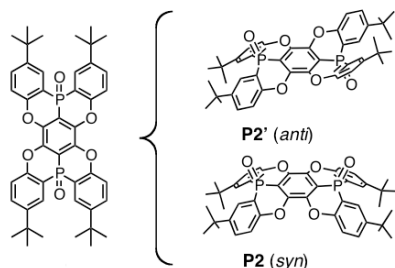


Figure 1. Phosphorus-containing curved molecules.

4. 研究成果

トルエン溶液中で **P2** および **P2'** の各種分光測定を行なった (Figure 2 left)。2つの化合物の吸収スペクトルにはほとんど違いが見られず、わずかに **P2** の吸収が **P2'** に比べ長波長に観測された (λ_{\max} : 371 nm (**P2**), 365 nm (**P2'**))。一方、蛍光スペクトルにおいては、**P2** の蛍光極大波長が 450 nm と **P2'** の 400 nm に比べて、50 nm 長波長に観測された。また、蛍光量子収率は、**P2** が 0.75、**P2'** が 0.15 と大きな違いが見られた。これらのことより、基底状態では **P2** と **P2'** の電子状態は似通っているが、励起状態では差が見られることがわかった。

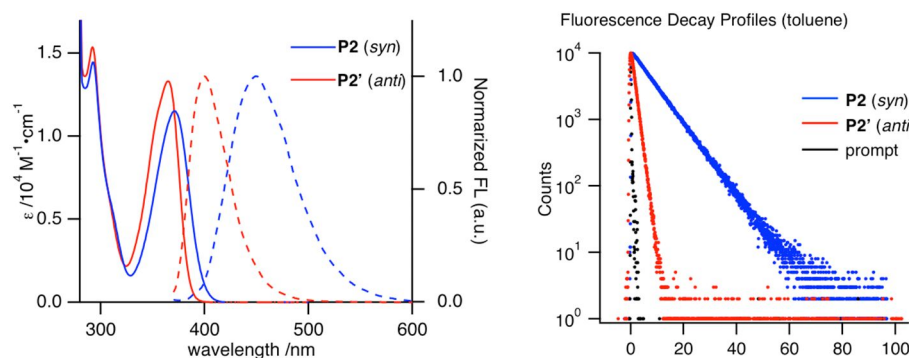


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra of **P2** and **P2'** in toluene (left). Fluorescence decay profiles (right).

励起状態におけるダイナミクスを検討するため、蛍光寿命測定を行なったところ、**P2** の蛍光寿命が 7.92 ns、**P2'** が 1.38 ns と **P2** の寿命が長くなっていた (Figure 2 right)。蛍光寿命の比は蛍光量子収率の比とほぼ等しく、すなわち、**P2** の高い蛍光量子収率は、**P2'** に比べて励起状態からの無輻射過程が遅いことを示している。

励起状態からの無輻射過程には三重項への系間交差と熱失活が考えられるため、三重項への項間交差効率を求めることで、より詳細に検討を行なった。項間交差効率は、増感剤 (TPP) 共存下で光励起を行い、増感剤 (TPP) によって発生した一重項酸素の蛍光を測定することで求め

た。測定の結果、**P2**の項間交差効率が0.18、**P2'**が0.49と、**P2**の方が項間交差しやすいことがわかった。項間交差の結果、**P2**の蛍光量子収率が低くなったと考えられる。

屈曲型分子**P2**および**P2'**の蛍光特性の差を解明するため、DFT計算を行なった。**P2**の側鎖のt-Bu基を水素に代えたモデル化合物について、基底状態(S_0 状態)と励起状態(S_1 状態)でそれぞれ最安定構造を求めた(Figure 3)。特に、リン原子周りの構造に著しい違いが見られ、基底状態ではP=O結合とベンゼン環とのねじれ角が 82.5° になるのに対し、励起状態では 88.5° とより直角に近くなった。フロンティア軌道については、HOMOに比べてLUMOの変化が大きい。これは、**P2**のLUMOはベンゼンの π^* 軌道とP=O結合の σ^* 軌道からなる σ - π 共役をもった軌道であり、 S_1 状態でLUMOが占有されることで σ - π 共役をより効果的にしようとして、ねじれ角が直角に近づいたものと考えられる。

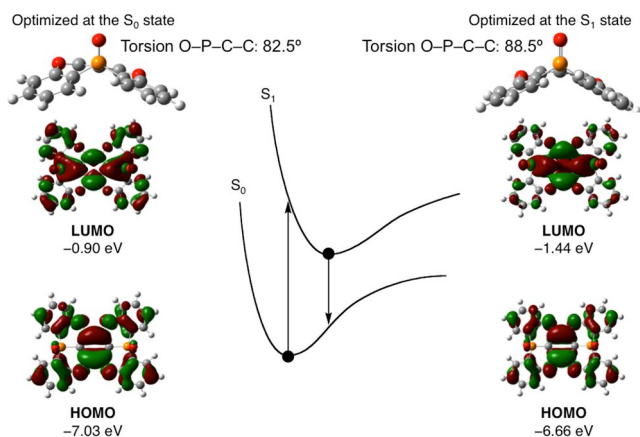


Figure 3. Optimized geometries and frontier orbitals of the model of **P2** in ground and excited states (M062X/6-31G*).

異性体**P2'**についても同様のDFT計算を行ない比較した。**P2'**のP=O結合とベンゼン環とのねじれ角は、基底状態から励起状態に変化しても 1.0° しか変化しなかった。励起状態になったときの構造緩和が小さいためか、基底状態では軌道エネルギー準位も遷移エネルギーも**P2**と**P2'**で大きな違いはないものの、励起状態では**P2**の方がHOMO-LUMOエネルギー差も遷移エネルギーも小さくなっている。これは、**P2**の蛍光が**P2'**より長波長に観測されたことと対応している。

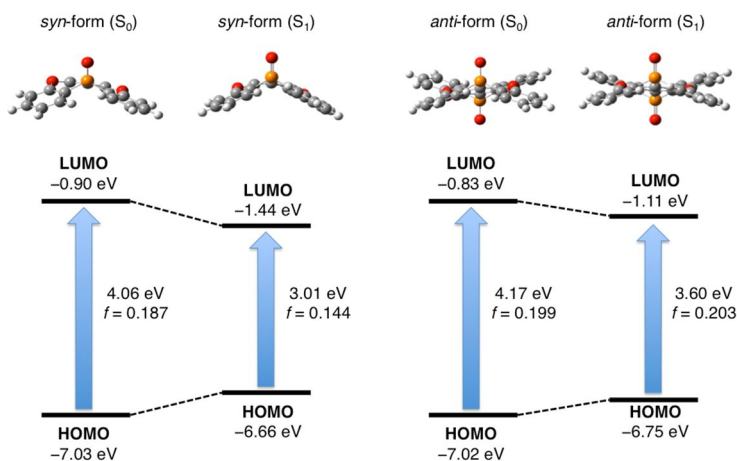
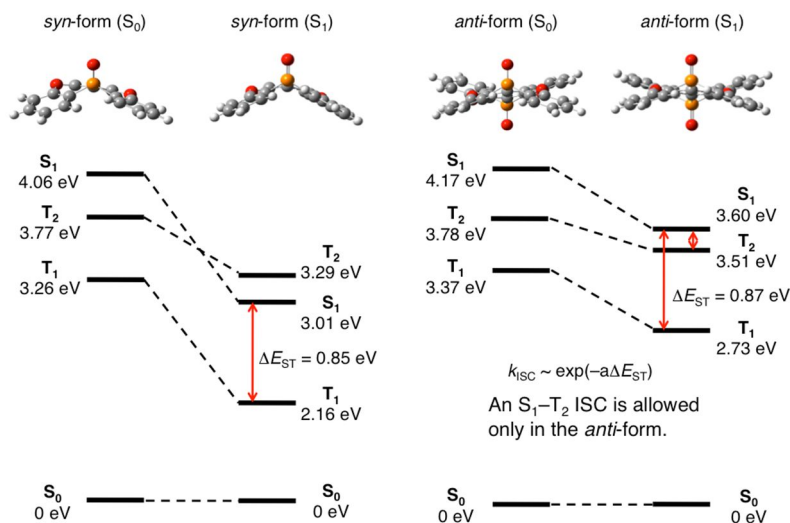


Figure 4. Frontier orbitals and excitation energies of the models of **P2** and **P2'** (M062X/6-31G*).

化合物**P2**および**P2'**について基底状態と励起状態の最安定構造における、 S_1 , T_1 , T_2 状態のエネルギー準位を計算した。基底状態では**P2**と**P2'**はいずれも、 S_1 , T_2 , T_1 の順にエネルギーが高くなっている。励起状態では、**P2**は S_1 と T_2 のエネルギー準位が逆転しているが、**P2'**では S_1 は T_2 よりエネルギーが高いまま、その差は小さくなっている。一般的にエネルギー差が小さいほど項間交差が起こりやすいため、**P2'**の高い項間交差効率は S_1 状態から T_2 状態への遷移が起きていると考えられる。



以上の結果は、屈曲型分子 **P2**、**P2'**の励起状態における構造変化が蛍光特性に大きく影響していることを示す。今後、屈曲型分子がゲスト分子との複合体形成などの外部刺激に応答する蛍光センサーへの応用が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3件)

S. Suzuki*, S. Kira, M. Kozaki, M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima*, and K. Okada*: "An efficient synthetic method for organometallic radicals: structures and properties of gold(I)-(nitronyl nitroxide)-2-ide complexes" *Dalton Trans.* **2017**, 46, 2653-2659.

査読有, DOI: 10.1039/C6DT04685A

M. Yamamura*, K. Sukegawa, D. Okada, Y. Yamamoto, and T. Nabeshima*: "Chiroptical Switching Caused by Crystalline/Liquid Crystalline Phase Transition of a Chiral Bowl-shaped Molecule" *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4585-4588.

査読有, DOI: 10.1039/c6cc00995f

M. Yamamura, H. Takizawa, Y. Gobo, T. Nabeshima*: "Stable neutral radical of planar N2O2-type dipyrin platinum complex: hybrid radical of delocalized organic -orbital and platinum d-orbital" *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6834-6838. 査読有, DOI: 10.1039/c5dt05039a

[学会発表](計 8件)

任和, 助川公哉, 山村正樹, 鍋島達弥 「蛍光部位を有するキラルなホスファンングレンの合成と性質」日本化学会第97春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 横浜市, 2017年3月16-19日(口頭)

佃真之介, 本郷大悟, 山村正樹, 鍋島達弥 「2つのリン原子を有する曲面状分子の合成と性質」日本化学会第97春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 横浜市, 2017年3月16-19日(ポスター)

檜森宗, 山村正樹, 鍋島達弥 「おわん型分子のC-S結合切断を利用したヘリセン型分子の合成」日本化学会第97春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 横浜市, 2017年3月16-19日(ポスター)

山村正樹, 本郷大悟, 酒井隼人, 羽曾部卓, 鍋島達弥 「2つのリン原子を有する屈曲型分子の励起状態ダイナミクス」第43回典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2016年12月8-10日(口頭)

長谷川徹, 山村正樹, 鍋島達弥 「16族元素で架橋したキラルなホスファンングレンの合成と性質」第43回典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2016年12月8-10日(ポスター)

M. Yamamura, T. Nabeshima "Supramolecular Formation of Curved Host Molecules and Guest Fullerene" The 6th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2016, Holiday Inn Singapore Atrium, Singapore, 2016年10月26-28日(口頭)

長谷川徹, 山村正樹, 鍋島達弥 「リン原子を中心にもち16族元素を架橋部位とするお椀型分子の構造と反応性」第27回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 広島, 2016年9月1-3日(口頭)

山村正樹，助川公哉，岡田大地，山本洋平，鍋島達弥「キラルお椀型分子の液晶相におけるキラル特性」第27回 基礎有機化学討論会，広島国際会議場，広島，2016年9月1-3日（ポスター）

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。