

## Functional Materials II

## 機能性物質学 II

### I 安定ラジカルを活用した光機能性開殻化合物の開発

Development of opto-functional open shell compounds based on stable radicals

吾郷友宏・久保和也

Agou, T., Kubo, K.

トリアリールメチルラジカルやアミノキシラジカル等の安定ラジカルを基本構造とした近赤外色素や可視光発光体などの光機能性化合物の開発を行った。トリアリールメチルラジカルの一つであるトリス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカルに対し、電子供与部位として複数のカルバゾール基を導入した新規赤色発光体を開発した。カルバゾール基の導入数の増加とともに、発光効率と材料寿命が共に向上することを明らかにした。また、トリアリールアミン部位をドナーとしたアミノキシラジカルホウ素錯体においてホウ素錯体化によって吸収が顕著に長波長化することを見出し、この現象が不対電子の非局在化の促進に基づくものであることを見出した。

### II 高周期 15 族元素と共役拡張配位子を融合した光機能性分子の開発

Development of optically functional molecules  
by combination of heavier group 15 elements and conjugated ligands

吾郷友宏・久保和也

Agou, T., Kubo, K.

高周期 15 族元素であるアンチモンやビスマスは、重原子効果による項間交差の加速、高配位状態の形成と配位子交換による基質分子の取り込みなど、低周期元素化合物には見られないユニークな特徴を有しており、最近ではレドックス触媒や光触媒など貴金属触媒を模倣・代替する普遍元素触媒への展開も行われている。我々は優れた光吸収・発光機能に加え、種々の典型元素と強固な錯体を形成しうる共役拡張型のジピリン配位子に着目し、これまでに例の無い安定なアンチモン・ビスマスのジピリン錯体の開発を検討した。アンチモンについては Sb(V)ジピリン錯体を空気・水に安定な化合物として得ることに成功し、その触媒活性の検討を進めている。また Bi(III)錯体についても、空気安定な錯体として合成に成功しており、こちらについては構造決定を検討中である。

### III ホウ素の特性を生かした機能性発光性分子の開発

Functional luminophores by taking advantage of boron element

吾郷友宏・久保和也  
Agou, T., Kubo, K.

ホウ素の特性を活かした発光性分子として、外場の温度、粘性、極性といった環境要因に応答して発光色に変化するドナー・アクセプター型発光分子を開発した。また、紫外光源への応用が期待されている有機紫外 EL 材料への応用を志向し、紫外領域で高い発光特性を持つ新規有機ホウ素発光分子の開発を行い、その有機 EL 特性を評価した。

#### IV 低分子金属錯体を用いた新規液晶性 エレクトロクロミック材料開発

New electrochromic materials exhibiting liquid crystalline phases  
based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・吾郷友宏  
Kubo, K., Agou, T.

エレクトロクロミック(EC)材料は、航空機の遮光ガラスやフレキシブルカラーディスプレイに応用できる材料として期待されている。現在、様々な金属酸化物や有機高分子に基づく EC 材料が開発されているが、大面積の薄膜形成が難しく重合度による色調の不安定化などの問題も多い。これらの問題を解決するために、中心金属に白金、金、パラジウムをもち、電気化学的に安定な非対称型ジチオレン錯体を用いた新規 EC デバイスの開発を行った。スピコート法により ITO 基板上に作製したこれらの錯体薄膜は、配位子-配位子間電子遷移(LL'CT)に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LL'CT 準位間のエネルギーは配位子と金属イオンの組み合わせを変えることにより調整が可能である。このような非対称型金属錯体がもつ特性を生かし、数種の非対称型金属錯体を合成することで、金属酸化物や有機高分子 EC では難しかった EC 挙動の色調調整に成功した。

また、エレクトロクロミック材料として開発した非対称型金属錯体は、分子内にジチオレン配位子とピリジン系配位子からなる平面的な $\pi$ 電子系と構造的自由度が高いアルキルチオ基をもつ。この非対称型金属錯体の構造的特徴を生かし、新たな金属錯体液晶材料の開発を行った。分子内に炭素数が 5 から 12 のアルキルチオ基をもつ非対称型金属錯体について示差走査熱量分析および粉末 X 線回折測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、炭素数により様々な熱的構造相転移を起こすことがわかり、新たな金属錯体液晶開発の端緒を得た。さらに、ビピリジン側にアルキル基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体でも、結晶-結晶相転移と EC 挙動が協奏する系を見出すことができた。

#### V 非対称型ジチオレンパラジウム錯体を用いた 分子性導体の開発

Development of molecular conductors based on unsymmetrical metal  
dithiolene complexes

久保和也・吾郷友宏  
Kubo, K., Agou, T.

2,2'-ビピリジンとテトラチアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつパラジウム(II)錯体を様々なアニオン( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{GaCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ) 存在下電解酸化することにより、アニオンのサイズにより構造や錯体の酸化数が異なる様々な単結晶を作製することに成功した。分子性導体の構造および物性制御がアニオンの種類により変化することは知られていたが、非対称型金属錯体ドナーを構成分子とする分子性導体において、アニオンサイズを変化させて単結晶を得られた初めての例であり、分子性導体の新たな設計指針を提案することができた。現在、電気抵抗の温度変化測定やバンド計算から、これらの結晶における電子状態の解明を進めている。

## VI 超分子カチオンが柔粘性結晶内で示す多彩な分子運動 Various molecular motions exhibited by supramolecular cations in plastic crystals

久保和也・吾郷友宏  
Kubo, K., Agou, T.

クラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた柔粘性結晶の構築を通じて、有機アンモニウム部位が示す結晶内分子運動の制御法確立を目指している。我々は以前、[18]crown-6 骨格にベンゼン骨格を導入した dibenzo[18]crown-6 と *m*-halogenoanilinium<sup>+</sup> (*m*-XAni<sup>+</sup>, X = F, Cl, Br, I) からなる超分子カチオンと、ジチオレンニッケル錯体( $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ )から構築される柔粘性結晶、(*m*-XAni<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の単結晶 X 線構造解析により、結晶内における *m*-XAni<sup>+</sup>の分子運動について、フッ素体は Flip-Flop 回転運動、塩素体と臭素体は面外振り子運動、ヨウ素体は面内振り子運動を示し、ハロゲンの種類によりカチオンの分子運動を制御できることを明らかにしている。近年、[18]crown-6 骨格にシクロヘキサン部位を導入したクラウンエーテル dicyclohexano[18]crown-6 は、シクロヘキサン部位の柔軟性により dibenzo[18]crown-6 よりも様々な有機カチオンを包摂できることがわかってきた。とくに、ジカチオンを包摂した超分子カチオン結晶が極めて安定に生成する。たとえば、1,2-シクロヘキサンジアミンのジプロトン化体 1 分子と dicyclohexano[18]crown-6 二分子が結晶内で安定な超分子カチオン構造を形成する。さらにこの超分子カチオン結晶は、300 K ではシクロヘキサンジアミンのシクロヘキサン環にディスオーダーがみられる三斜晶系 *P*1 の分子配列をもつが、93K では、このディスオーダーが消失し三斜晶系 *P*1 となる。現在、誘電率測定による相転移挙動の解明を進めている。

### 発表論文 List of Publications

- I-1 P. Yang (茨城大院理工), M. Nagata (九大院工), H. Fukumoto, K. Nakashima (茨城大院理工), T. Yasuda (九大院工), T. Agou, "Synthesis and optical properties of tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl-type luminescent radicals bearing multiple carbazole

- substituents” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, uoae045 (2024).
- I-2 黒田拓真, 百武梨紗, 中村鞠香, 福元博基 (茨城大院理工), 久保和也, 吾郷友宏: 近赤外吸収特性と多段階レドックス特性を有する $\pi$ 拡張アミノキシルホウ素錯体の合成と性質, 日本化学会第104回春季年会, 船橋, 3月18-21日 (2024).
- II-1 T. Agou, S. Kuroiwa, H. Fukumoto (茨城大院理工), T. Nabeshima (筑波大院理), “Synthesis and optical properties of antimony(v) complexes of a trianionic N2O2-type tetradentate dipyrin ligand” *Chem. Commun.*, **60**, 4557-4560 (2024).
- III-1 T. Agou, S. Hayama, N. Takano (茨城大院理工), S. Yamada, T. Konno (京都工繊大院工), T. Oshiki (岡山大院工), H. Komatsuzaki (茨城高専), H. Fukumoto (茨城大院理工), “Synthesis and optical properties of dithieno-1,4-thiaborins bearing electron-donating amino groups,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, uoae014 (2024).
- IV-1 K. Kubo, Y. Kim (宇都宮大工) “Transition metal complexes for electrochromic and electrofluorochromic devices,” *Pure Appl. Chem.*, **2023**, *95*, 707-731.
- IV-2 久保和也, 堀葵, キムユナ (宇都宮大工), 田原圭志朗 (香川大創造工), 梅谷優太, 吾郷友宏: 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine と dmit 配位子をもつ非対称平面4配位型錯体が示すエレクトロクロミズムと熱的構造相転移, 日本化学会第104回春季年会, 船橋, 3月18-21日 (2024).
- IV-3 久保和也: 低分子化合物を用いた液晶性エレクトロクロミック材料開発～新しいディスプレイ材料の開発～, 知の交流シンポジウム2023, 神戸, 9月22日 (2023).
- V-1 望月理美, 吾郷友宏, 久保和也: 非対称平面4配位型パラジウム(II)ジチオレン錯体が形成するカチオンラジカル結晶の構造と対アニオンの効果, 分子科学討論会2023, 大阪, 9月12-15日 (2023).
- V-2 望月理美, 吾郷友宏, 久保和也: 分極性非対称型ジチオレン金属錯体のカチオンラジカル結晶構造と分子性材料開発の応用展開～新規分子性導体の開発と機能の複合化～, 知の交流シンポジウム2023, 神戸, 9月22日 (2023).
- V-3 望月理美, 久保和也: 電子ドナー性非対称型パラジウムジチオレン錯体とハロゲン含有アニオンからなる分子性導体結晶の構造, 臭素懇話会ハロゲン利用ミニシンポジウム2023, 高知, 12月1日 (2023).
- V-4 望月理美, 高橋仁徳 (北大電子研), 中村貴義 (北大電子研)・吾郷友宏・久保和也: TTF骨格を導入した非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体からなる分子性導体結晶の構造と伝導性, 日本化学会第104回春季年会, 船橋, 3月18-21日 (2024).
- VI-1 久保和也, 芥川智行 (東北大多元研), 中村貴義 (北大電子研): *m*-ハロゲノアニリニウム/クラウンエーテル誘導体を構成分子とする柔粘性結晶と誘電性, 臭素懇話会ハロゲン利用ミニシンポジウム2023, 高知, 12月1日 (2023).

## 物質科学専攻

### 博士前期課程

望月理美: 非対称型金属ジチオレン錯体のラジカルカチオン結晶の作成と物性評価

## 科学研究費補助金等

1. 令和5特別研究プロジェクト推進事業 DX対象研究  
研究課題 光エネルギー変換を志向した機能性有機材料の開発  
研究代表者 吾郷友宏  
研究分担者 久保和也、三宅由寛、梅山有和、川瀬毅、西田純一、近藤瑞穂
2. 一般財団法人向科学技術振興財団令和4年度研究助成  
研究課題 水溶液・有機溶媒混合放射性廃液の安定処理技術の実現を目指したハイブリッド吸着材の創製  
研究代表者 吾郷友宏  
研究分担者 福元博基(茨城大院理工)、新井剛(芝浦工大工)、渡部創、荒井陽一(JAEA)、瀬古典明、保科宏行(QST)
3. 共同研究 東ソー・ファインケム株式会社  
研究課題 有機フッ素機能性材料の開発  
研究代表者 吾郷友宏
4. 公益財団法人江野科学振興財団第34回(2022年度)研究助成  
研究課題 ペルフルオロアルキレン構造を有する熱可塑性エラストマーの開発  
研究代表者 吾郷友宏
5. 科学研究費補助金 基盤研究(C)2021~2023年度  
研究課題 含ホウ素共役ラダー構造を用いた紫外発光熱活性化遅延蛍光分子の開発  
研究代表者 吾郷友宏  
研究分担者 安田琢麿(九大院工)
6. 科学研究費補助金 基盤研究(C)2022~2024年度  
研究課題 ユニークな構造をもつ大環状ジピリン錯体の合成と機能創出  
研究代表者 鍋島達弥(筑波大院理)  
研究分担者 吾郷友宏
7. 科学研究費補助金 基盤研究(A)2022~2024年度  
研究課題 有機エキシトニクスの攻究と新発光機能の開拓  
研究代表者 安田琢麿(九大院工)  
研究分担者 吾郷友宏
8. 令和5年度公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成  
研究課題 非対称型ジチオレン金属錯体による新規液晶性マルチカラーエレクトロクロミック素子開発  
研究代表者 久保和也
9. 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和5年度)展開研究B 課題番号:20234013  
研究課題 非対称型金属ジチオレン錯体を用いた液晶性エレクトロクロミック材料開発  
研究代表者 久保和也
10. 公益財団法人村田科学技術振興財団 第38回(2022-2023年度)研究助成 課題番号:M22助自030  
研究課題 非対称型金属ジチオレン錯体を用いた新規液晶性マルチカラーエレクトロクロミック材料開発  
研究代表者 久保和也