

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・井上 僚
Agou, T., Kubo, K., Inoue, R.

トリアリールメチルラジカルやアミノキシル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。アミノキシルラジカルの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・井上 僚
Agou, T., Kubo, K., Inoue, R.

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。Sb(III)および Bi(III)錯体について、空气中で安定な錯体として合成に成功し、構造や光学的性質を明らかにした。

III フッ素の特徴を活かした機能性有機材料の開発

Functional organic materials based on fluorine element

吾郷友宏・久保和也・井上 僚
Agou, T., Kubo, K., Inoue, R.

フッ素は最大の電気陰性度を持つ一方で原子サイズは水素に次いで小さいことから、有機分子に C-

F 結合を導入することで、耐熱性、撥水撥油性、低誘電性といった様々な特性が得られる。我々は国内化学メーカーとの共同研究を通して多数の C-F 結合を含有したフッ素化低分子や高分子の合成法の開発と特性解明を進めている。この研究の中で、トリフルオロビニル基を水素化金属試薬で処理することで、ビニル位 C-F 結合を選択的に C-H 結合へ変換できることを見出した。本法は高度フッ素化された有機材料に対し反応活性なビニル基を導入できるため、フッ素化樹脂などの効率的合成法へ展開することが期待できる。

IV 低分子金属錯体を用いた新規 エレクトロクロミック材料開発

New electrochromic materials based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・吾郷友宏・井上僚
Kubo, K., Agou, T., Inoue, R.

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(II)、パラジウム(II)、金(III)の各イオンをもち、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ている。スピンコート法により 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ている。当該年度は、4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine と dddt (5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate) 配位子をもつ非対称型白金(II)およびパラジウム(II)を合成した。これらの錯体はいずれも、クロロホルム中では 620 nm 付近に、DMSO 中では 590 nm 付近に吸収帯を持ち青色の EC 材料として機能することを見出した。

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・井上僚
Kubo, K., Agou, T., Inoue, R.

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(BF₄⁻, ClO₄⁻, GaCl₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻) 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。また、これらの結晶はアニオンの種類に応じて、室温以下の温度領域で対称心の消滅を伴う構造相転移を示すことが分かった。伝導体としてだけでなく、強誘電体としても機能する可能性があることを見出した。現在、誘電率や磁化率測定を行い、物性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・井上僚
Kubo, K., Agou, T., Inoue, R.

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⁺ (*m*-XAni⁺, 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([Ni(dmit)₂])から構築される柔粘性結晶、(*m*-XAni⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁺の単結晶 X 線構造解析により、結晶内における *m*-XAni⁺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、キラル混合物の 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 二分子は、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*₂₁/*n* 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単斜晶系 *P*₂₁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。

VII 光学活性な 2-アザトリプチセンを基にした優れた円偏光 発光材料の開発

Synthesis and chiroptical properties of 2-azatripticene bearing polycyclic
aromatic hydrocarbon substituent

井上 僚・久保和也・吾郷友宏

Inoue, R., Kubo, K., Agou, T.

円偏光発光 (CPL) を示す光学活性な有機化合物は、OLED の効率向上や 3D ディスプレイ等の次世代エレクトロニクス材料として注目されている。CPL の効率は異方性因子 $g (= 2(I_L - I_R) / (I_L + I_R))$ (I_L and I_R = left- and right-handed CPL intensity) によって評価され、これまでに大きな g 値を有する材料の開発を目指し研究が進められてきた。中でも優れた発光特性を有するピレンとキラルユニットを組み合わせた化合物が、 10^{-2} を超える高い g 値でエキシマー発光性の CPL を示すことが知られている。

一方で我々は、配座的安定性と酸応答性を兼ね備えた新規キラルユニットとして、アザトリプチセン類に着目し、その合成法開拓と機能化に取り組んできた。本年は、3 位にナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などの多環芳香族炭化水素類を導入した 2-アザトリプチセン誘導体の合成と、そのキロプティカル特性に関して調査を行った。その結果、ピレニル基を有する化合物は希薄・高濃度溶液中では有意な CPL を示さない一方で、結晶状態では g 値が 10^{-2} を超える極めて効率的な青色の非エキシマー性 CPL を示すことが明らかとなった。

VIII 光学活性な 2, 6-ジアザトリプチセンの合成と物性

Chiral 2,6-diazatriptycene exhibiting acid-induced ternary circularly polarized luminescence switching and crystal morphology changes

井上 僚・久保和也・吾郷友宏

Inoue, R., Kubo, K., Agou, T.

二重に窒素原子がドーブされたトリプチセン誘導体である 2,6-ジアザトリプチセン **1** の合成に初めて成功した。これは分子骨格自体に内在的キラリティを有するトリプチセンの初の例であった。光学分割したエナンチオマーは、酸による円偏光発光のオン/オフおよび+/-の切り替えが可能な三段階のスイッチングを行うことが可能であった。密度汎関数理論計算により、これらの円偏光発光の変化がトリプチセン骨格内のスルースペース共役の変化によって引き起こされていることが示唆された。さらに、**1** およびその酸塩 (**1**·(TfOH) n) の単結晶 X 線構造解析により、ヘリンボーン配列、三量体クラスター、キラル多孔性チューブ、ならびに 2 次元の電荷分離配列といった多様な集合構造が明らかとなった。これらの結果は、イオン性水素結合および電子供与体-電子受容体間の π - π 相互作用を利用することで、N ドープされたキラルトリプチセンを基盤とした精密な分子集合制御が可能であることを示している。

IX 光学活性な ABCD ポルフィリンダイマーの合成と明るい円偏光発光材料の開発

Optically Active Cofacial ABCD-Pt(II)-Porphyrin Dimer Exhibits Bright Circularly Polarized Phosphorescence

井上 僚・久保和也・吾郷友宏

Inoue, R., Kubo, K., Agou, T.

キラリティを持つポルフィリンはこれまで光機能材料や触媒化学の領域において重要な学術的知見を残してきた。Pt ポルフィリンは、ソーラー帯による優れた光補修機能と効率的な三重項系間交差、室温りん光特性をもつ有用な材料であるが、屈強な平面性と Pt 原子がルイス塩基性であることから、キララル誘導が困難であった。我々が開発した白金テンプレート合成において簡便に合成が可能な、ABCD ヒドロキシポルフィリンは、Pd 触媒で官能基変換可能なトリフラート化を行うことができる。この ABCD ポルフィリン-OTf は、内在キラリティをもつポルフィリンの有用な前駆体である。今回我々は鈴木宮浦クロスカップリング反応により、外部キラリティを持たない（内在キラ型）光学活性 ABCD ポルフィリンの合成に成功した。得られた化合物は、ポルフィリンのソーラー帯、室温りん光特性、効果的なキララル誘導により、極めて明るい円偏光りん光($B_{cp} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 可視光励起では世界で最も明るい)を示すことがわった。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Kuroda, P. Yang (茨城大院理工), M. Nakamura (茨城大院理工), R. Hyakutake (茨城大院理工), H. Fukumoto (茨城大院理工), T. Oshiki (岡大院工), Y. Nishina (岡田院工), K. Masada (筑波大院理), T. Sasamori (筑波大院理), Y. Mizuhata (京大化研), K. Kubo, R. Inoue, T. Agou, “Control of the Electronic and Optical Properties of Aminoxy Radicals via Boron Complexation” *Dalton Trans.*, **54**, 951-956 (2025).
- I-2 黒田拓真、百武梨紗 (茨城大院理工)、中村鞠香 (茨城大院理工)、福元博基 (茨城大院理工)、久保和也、吾郷友宏：アミノキシラジカルの性質におよぼすホウ素の分子内配位の効果、第 34 回基礎有機化学討論会、札幌、9 月 11-13 日 (2024)。
- I-3 黒田拓真、百武梨紗 (茨城大院理工)、中村鞠香 (茨城大院理工)、福元博基 (茨城大院理工)、井上 僚、久保和也、吾郷友宏：共役拡張したアミノキシラジカルホウ素錯体の合成と性質、日本化学会第 105 回春季年会、千里山、3 月 26-29 日 (2025)。
- I-4 T. Kuroda, M. Nakamura (茨城大院理工), R. Hyakutake (茨城大院理工), H. Fukumoto (茨城大院理工), K. Kubo, T. Agou, “Synthesis and properties of π -extended aminoxy boron complexes with near-infrared absorption and multistep redox properties” ISMEC2024, Tsukuba, May 11 (2024)。
- III-1 吾郷友宏、馬場智也、井上大輔 (東ソー・ファインケム)：パーフルオロアルキレン基を有する芳香族化合物の製造方法、特開 2025-100292 (P2025-100292A)、出願日令和 6 年 5 月 24 日、公開日令和 7 年 7 月 3 日。
- IV-1 Yuna Kim (宇都宮大工), Alagan Jeevika (宇都宮大工), Tomoya Suwa (宇都宮大工), Kazuya Kubo and Ken-ichi Iimura (宇都宮大工), “Asymmetric Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystal with Enhanced Ionic Conductivity in Low-Temperature Smectic Phases” *Crystals* **2024**, *14*, 1053 (13 pages)。
- IV-2 久保和也：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、価値創造シンポジウム 2024、姫路、9 月 26 日 (2024)。
- IV-3 久保和也、キムユナ (宇都宮大工)、堀葵：“エレクトロクロミックデバイス” 特許第 7651163 号、令和 7 年 3 月 17 日。
- IV-4 Kazuya Kubo, Aoi Hori, Sonomi Arata, Yuna Kim (宇都宮大工), Keishiro Tahara (香川大

- 総合理工), Norihisa Hoshino(東北大多元研), Kiyonori Takahashi(北大電子研), Shun Dekura(東北大多元研), Tomoyuki Akutagawa(東北大多元研), Takayoshi Nakamura(北大電子研), Jun-ichi Yamada and Tomohiro Agou: Multicolor Electrochromic Properties Exhibited by Unsymmetrical Metal-Dithiolene Complexes with Organic π -Conjugated Moieties Including Sulfur Atoms, ISMEC2024, Tsukuba, May 11 (2024).
- V-1 Satomi Mochizuki, Kiyonori Takahashi(北大電子研), Shun Dekura(東北大多元研), Tomoyuki Akutagawa(東北大多元研), Takayoshi Nakamura(北大電子研), Tomohiro Agou and Kazuya Kubo : Synthesis of Single Crystals Constructed by Oxidized Unsymmetrical Palladium(II) Complex composed of a π -Conjugate System Containing Sulfur Atoms, ISMEC2024, Tsukuba, May 11 (2024).
- V-2 望月理美, 田原圭志朗 (香川大総合理工), 出倉駿 (東北大多元研), 高橋仁徳 (北大電子研), 井上僚, 芥川智行 (東北大多元研), 中村貴義 (北大電子研), 森健彦 (東工大物質理工), 吾郷友宏, 久保和也: 電解酸化法により得られた非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体結晶における分子配列と電子状態への対アニオン効果, 分子科学討論会 2024, 京都, 9月19日 (2024) .
- V-3 望月理美, 久保和也: 電解酸化による非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体の結晶作製と結晶-結晶構造相転移に関する考察, 物質デバイス共同研究拠点コアラボ研究拠点発表会 2023, 札幌, 1月14日 (2024) .
- V-4 望月理美, 出倉駿 (東北大多元研), 高橋仁徳 (北大電子研), 田原圭志朗 (香川大総合理工), 中村唯我 (JASRI), 井上僚, 松本一彦 (京大院エネルギー科学), 芥川智行 (東北大多元研), 中村貴義 (北大電子研), 森健彦 (東工大物質理工), 吾郷友宏, 久保和也: 電解酸化により得られる非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体結晶が示す電気抵抗の温度変化と分子配列の相関, 化学系学協会北海道支部 2025 年冬季研究発表会, 札幌, 1月22日 (2025) .
- V-4 望月理美, 出倉駿 (東北大多元研), 高橋仁徳 (北大電子研), 田原圭志朗 (香川大総合理工), 中村唯我 (JASRI), 井上僚, 松本一彦 (京大院エネルギー科学), 芥川智行 (東北大多元研), 中村貴義 (北大電子研), 森健彦 (東工大物質理工), 吾郷友宏, 久保和也: 非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体の電解酸化によって得られる分子性結晶の構造相転移, 日本化学会第105回春季年会, 大阪, 3月26日 (2025) .
- VII-1 橋本有裕、井上 僚、久保和也、吾郷友宏: 多環芳香族炭化水素類を有する光学活性 2-アザトリプチセンの合成と光学特性, 日本化学会第 105 回春季年会, 千里山, 3月26-29日 (2025).
- VIII-1 青木敦士 (関西学院院理工)、井上 僚、森崎泰弘 (関西学院院理工): 2,6-ジアザトリプチセンの合成と酸による円偏光発光スイッチング, 日本化学会第 105 回春季年会, 千里山, 3月26-29日 (2025).
- VIII-2 青木敦士 (関西学院院理工)、井上 僚、森崎泰弘 (関西学院院理工): 2,6-および 2,7-ジアザトリプチセンの合成と物性, 第 34 回基礎有機化学討論会, 札幌, 9月11-13日 (2024).
- IX-1 R. Inoue, M. Kobayashi (関西学院院理工), Y. Morisaki (関西学院院理工), "Optically Active Cofacial ABCD-Pt(II)-Porphyrin Dimer Exhibits Bright Circularly Polarized Phosphorescence" *Chem. Commun.*, 61, 957-960 (2025).
- IX-2 R. Inoue, I. Yamada (関西学院院理工), M. Yokoyama (関西学院院理工), Y. Morisaki (関西学院院理工), "Stereoselective Synthesis of AB-5,15-Porphyrinquinone Platinum(II)

Complexes" *Asian. J. Org. Chem.*, 13, e202400375 (2024).

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

黒田拓真：アミノキシラジカルホウ素錯体を基盤とした光機能性開殻分子材料の開発

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金 基盤研究（C）2024~2026 年度

研究課題 ホウ素の元素特性を活用した安定ラジカル化合物の開発と機能開拓

研究代表者 吾郷友宏

研究分担者 福元博基（茨城大院理工）、笹森貴裕（筑波大院理）

2. 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

3. 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 安田琢磨（九大院工）

研究分担者 吾郷友宏

4. 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

5. 学術相談 出光興産株式会社

研究課題 有機 EL 材料開発に関する学術相談

研究代表者 吾郷友宏

6. 公益財団法人岩谷直治記念財団 第 50 回岩谷科学技術研究助成

研究課題 安定な開殻有機化合物を活用した近赤外光吸収材料の開発

研究代表者 吾郷友宏

7. 公益財団法人東京化成化学振興財団 2024 年度研究助成

研究課題 安定開殻分子とホウ素の融合による近赤外吸収色素の開発

研究代表者 吾郷友宏

8. 公益財団法人小笠原敏晶記念財団 2023 年度一般研究助成

研究課題 ペルフルオロアルキレン鎖間にはたらくフルオラス相互作用を活用したフルオロエラストマー材料の開発

研究代表者 吾郷友宏

9. 公益財団法人天野工業技術研究所 2024 年度研究助成

研究課題 安定な開殻電子状態化学種を活用した近赤外応答色素材料の開発

研究代表者 吾郷友宏

10. 公益財団法人池谷科学技術振興財団 第31回研究助成
研究課題 ホウ素の特徴を活かした光機能性開殻化合物の開発
研究代表者 吾郷友宏
11. 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和6年度)展開研究B 課題番号:20244016
研究課題 構造対称性制御による新規分子性エレクトロニクス開発
研究代表者 久保和也
12. 公益財団法人天野工業技術研究所研究助成(後期)
研究課題 非対称型分子軌道に基づく液晶性金属錯体エレクトロクロミック材料開発と赤外線吸収型熱電変換システムの構築
研究代表者 久保和也
13. 科学研究費補助金 若手研究 2022~2024年度
研究課題 白金をテンプレートとした非対称ポルフィリノイドの精密合成法開発と機能化
研究代表者 井上 僚