研究テーマ 固相光応答着色性ボロニウム錯体の開発

所属 理学系

助教 吉野 惇郎
https://researchmap.jp/jyoshino

研究分野	有機典型元素化学、物理有機化学、合成有機化学
キーワード	フォトクロミズム、ホウ素、光応答性分子骨格、色素、調光材料、 光記憶材料、固体色

研究室URL： http://www.sci.u-toyama.ac.jp/study/research/04_yoshino.html

1. 研究のポイント

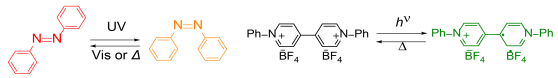
- 新規な光応答性分子骨格を開発する研究。
- 光応答性分子骨格において、構造の違いが性質に及ぼす影響を明らかにする研究。

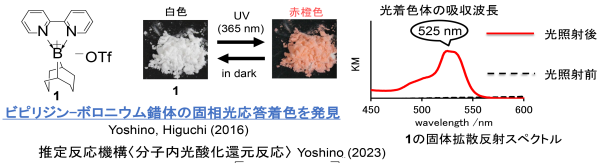
2. 研究概要

研究背景

光応答性化合物

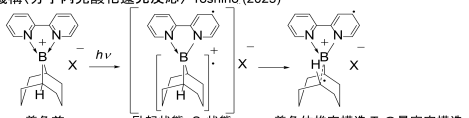
・光照射により色などの性質が変化　・調光材料、光記憶材料、光スイッチなどへの応用





ビピリジン–ボロニウム錯体の固相光応答着色を発見
Yoshino, Higuchi (2016)
1の固体拡散反射スペクトル

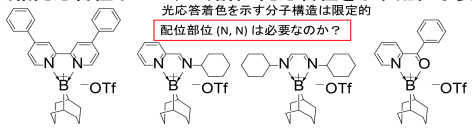
推定反応機構〈分子内光酸化還元反応〉Yoshino (2023)



固相光応答性ボロニウム錯体：光応答性を示す配位子要素の探索

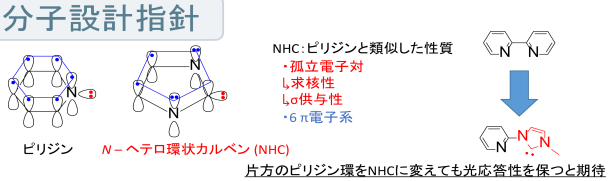
光応答着色を示す分子構造は限定的

配位部位 (N, N) は必要なのか？



1. Yoshino, J.; Sekikawa, T.; Hatta, N.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5489.
2. Yoshino, J.; Hirono, Y.; Akahane, R.; Higuchi, H.; Hayashi, N. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 1517.
3. Yoshino, J.; Hirono, Y.; Kaneda, A.; Hayashi, N. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 15017.

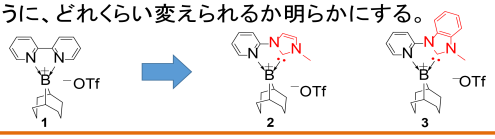
分子設計指針



片方のピリジン環をNHCに変えても光応答性を保つと期待

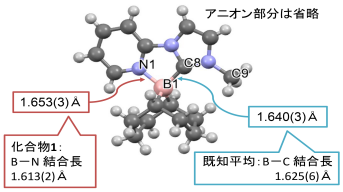
目的

・ボロニウム錯体における配位部位を窒素原子以外であるカルベン炭素原子に置き換えても固相光応答着色を示すか明らかにする。
・そのような配位子構造の変更により光着色体の吸収波長がどのように、どれくらい変えられるか明らかにする。



結果と考察

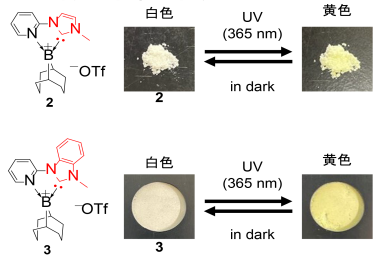
○2の単結晶X線構造解析



・NHCのカルベン炭素もピリジンの窒素原子同様にホウ素原子に配位
・ボラビシクロノナン部位とメチル基(C9)の立体反発 → N-B, C-B結合長の伸長

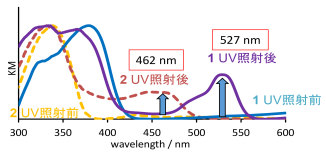
Triclinic, *P*1(#2), *a* = 6.5100(3) Å, *b* = 11.7770(6) Å, *c* = 13.1737(6) Å, *α* = 86.938(6)°, *β* = 87.012(6)°, *γ* = 77.151(5)°, *V* = 982.46(9) Å³, *Z* = 2, *T* = 173 K, D_c = 1.451 g cm⁻³, *R*1 = 0.0472 (*I* > 2 *σ*(*I*)), *wR*2 = 0.1535 (all data).

○ 固相光応答着色挙動

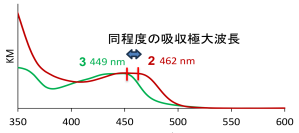


・配位部位が窒素原子ではなく炭素原子であるNHC-ピリジン型配位子でも固相光応答着色挙動を示すことがわかった

○ 光着色体の吸収波長



化合物1および2の固体拡散反射スペクトル



化合物2および3の固体拡散反射スペクトル(光照射後)

・NHC-ピリジン型配位子をもつ2および3では、ビピリジン配位子をもつ1と比べて、光着色体の吸収極大波長が65-78 nm短波長シフト

3. 成果と今後の展望

- 窒素–ホウ素配位構造以外にカルベン炭素–ホウ素配位構造を有するボロニウム錯体においても固相光応答着色挙動を示すことを明らかにした。
- 炭素–ホウ素配位構造を有するボロニウム錯体を用いることで、これまでに実現できていなかった、より短波長側に吸収をもつ光着色体を生じる固相光応答着色挙動を実現した。
- 本研究の成果は、より機能性を精密制御容易な光応答性化合物の分子設計の基盤として重要であり、今後調光材料や光記憶材料などの様々なスマート素材の開発に資するものと期待される。

富山大学研究者プロファイルPure URL：
https://u-toyama.elsevierpure.com/ja/persons/junro-yoshino/