

⑤

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2025年 5月 19日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東京大学生産技術研究所

職 名 助教

氏 名 和田 啓幹



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版 3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

低エネルギーな空軌道により可視光応答を示す新規亜鉛錯体の開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2024年4月 ~ 2025年3月

(3)本研究の目的

d ブロック元素を中心金属に有する錯体は、その d 軌道の電子遷移(吸収)に由来して、鮮やかな色に呈色する化合物を与える。しかしながら、12 族元素は例外的に、可視光応答性に乏しい元素として知られており、その典型である亜鉛(Zn)を中心金属に有する錯体は、教科書事実として可視光吸収を示さないことが知られている。すなわち、可視光吸収から生じる応答である発光や化学反応といった可視光機能という観点においては Zn 族元素のみが唯一取り残されてきた。そのような状況の中、我々は、Zn-Zn 間の相互作用を利用し、低エネルギーな σ 結合性の空軌道を形成する独自の分子設計によって、Zn の軌道を利用した可視光吸収性 Zn 二核錯体の創出に初めて成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 62, e202310571 (2023))。一方で、当該錯体は、複数の Zn を要するという、分子設計上の課題点を抱えていた。本研究においては、この相互作用の基軸である Zn の空軌道の利用に着目し、複数個の Zn 原子を必要とせずに可視光吸収を示す Zn 単核錯体の創出を目指す。特に、N へテロ環状カルベン(NHC)などのカルベン炭素の空軌道に注目し、 π 結合性の空軌道として低エネルギーな空軌道の形成に基づいた、可視光吸収性 Zn 単核錯体の創出を目指す。

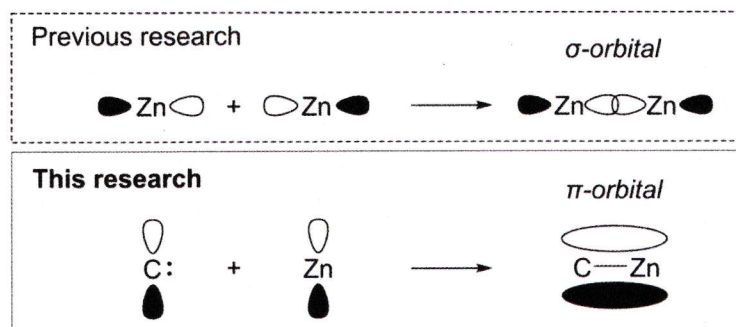


図. Zn の空軌道を利用した可視光吸収性錯体設計の模式図。

(上) Zn-Zn 間に低エネルギーな空軌道を有する (下) C-Zn 上に低エネルギーな空軌道を有する。

Zn は安価・低毒性な元素であるため、持続可能な社会の創生という点で Zn を用いた様々な機能材料の開発が重要なことは自明であるが、材料性能向上の観点においてもその開発は非常に意義深い。発光材料に着目すると、近年、照明やディスプレイに利用されている有機 EL など、電界発光デバイスにおいては、その高効率化・高耐久化・省電力化を目的に、りん光材料や TADF 材料と呼ばれるスピン反転を利用する分子材料が利用されている。しかし、りん光材料は Pt などの高価で資源の偏在する貴金属を必要とするという課題を有し、一方で、TADF 材料は主に H, C, N など安価な軽元素を基軸とした分子であるため、重原子効果が利用できず、発光速度向上に課題を抱えている。本研究で提案するように、Zn が励起状態の形成に関与する錯体においては、その重原子効果に基づきスピン反転を伴う遷移の高速化が期待できる。安価ながらも比較的重い元素である Zn の特長を利用することにより、単なる従来材料の代替でなく、性能面でも従来材料を凌駕する可視光機能材料の創出が期待できる。

また、上述の通り、Zn と可視光機能に関する先行例が乏しいため、Zn の軌道が可視光物性に与える影響は未解明であり、学術的にもその探究は重要課題である。当研究の推進は、その学術的基盤の構築にも資するものである。

⑤

(4) 本研究の概要

本研究では、Zn の空軌道の利用に着目し、Zn 単核錯体の可視光吸収を目指すことを述べた。我々の先行研究に基づくと、Zn 中心を低配位な環境に制御することが Zn の空軌道を利用可能にする方法であるとわかっている。そこで、本研究計画においては、低配位な Zn 中心の構築を前提に、①設計、②実合成・構造解析、③光物性評価、④応用という 4 段階のステップで研究を推進する。

① 設計：量子化学計算を用いたスクリーニング

・注目する Zn の空軌道は p 軌道であるため、N ヘテロ環状カルベン(NHC)や環状アルキルアミノカルベン(CAAC)のカルベン炭素上の空軌道と π 結合性の空軌道を形成することにより、Zn の空軌道のエネルギーを安定化させ、可視光吸収を起こすエネルギー準位を形成させる。(図 1)

・NHC や CAAC は非常に数多くの誘導体が知られているため、量子化学計算を用いてスクリーニングを行い、目的の可視光機能が期待される分子のみを実合成する。

② 実合成・構造解析

・補助配位子を有する Zn フルオレンを前駆体に NHC や CAAC 誘導体との配位子交換反応により、錯体合成を行う。

・構造の同定は主として単結晶 X 線構造解析により行い、目的の低配位な Zn 中心を有する錯体であるか解析する。

③ 光物性評価

・実験的には、UV-vis 吸収・蛍光・りん光スペクトル測定、発光量子収率・寿命測定を行うことにより、多角的に励起状態ダイナミクスの速度定数を決定することで光物性を評価する。

・理論的には、量子化学計算を用い、Zn 中心の発光特性への寄与を解析する。それを基に、次の設計へフィードバックする。

本研究では、この①～③を繰り返し行うことにより、効率的に目的の錯体の創出を行う。

④ 応用

本研究で創出する錯体は、可視光吸収・発光材料としてだけでなく、光化学反応への応用も期待できる。時間と予算の許す限り、光触媒反応等への応用を行い、Zn 錯体の光触媒としての性能検証を行う。

本研究計画においては、可視光応答の種類に応じて 3 段階の成果目標を設ける。

1. 可視光吸収の実現

上記設計において、可視光領域内(380 nm–780 nm)における可視光吸収を示す Zn 単核錯体を創出する。また、量子化学計算を併用してその帰属を行い、Zn 上の空軌道に由来することを明確にする。

2. 可視光発光の実現

1.において得られた Zn 錯体は原理的にも高エネルギーな可視光吸収・発光を得意とすると期待されるため、高エネルギーな青色から緑色領域における発光を目標とする。光物性測定により速度定数の算出も行い、相対論的な量子化学計算と合わせることで、Zn の軌道の寄与が発光の速度定数に与える影響を解析し、発光性 Zn 単核錯体の構築に必要な分子設計指針を確立する。

3. 可視光触媒反応の実現

1.において得られた錯体は、Zn の軌道が強く関与した励起状態を有する錯体であり、一般的な蛍光材料とは異なり、比較的長寿命な励起状態を有すると期待される。そのため、光励起状態を利用した光触媒反応に応用可能と期待される。本研究では、その有効性の実証を目的に、よく知られている異性化反応や光酸化還元反応への応用を検討する。

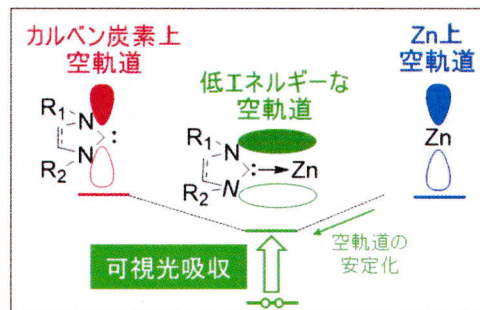


図 1. Zn の空軌道を利用する概念図

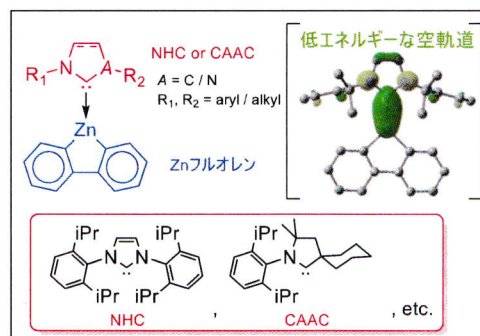
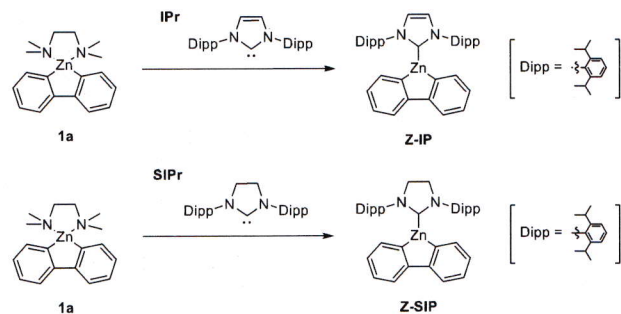


図 2. 合成検討する Zn 錯体の例

(5) 本研究の内容及び成果

(4)で述べた方針に従い、亜鉛中心が低配位、かつ、カルベンと空軌道相互作用を示すと期待される錯体 Z-IP および Z-SIP を設計し、その合成を行った。Z-IP および Z-SIP の合成は scheme 1 に示す通りである。1a は文献(M. Gast, J. Anton, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 4074 (2018))に準じて合成し、N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine と 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene (IPr) もしくは、1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene (SIPr) との配位子交換反応により錯体を得た。再結晶操作により単離精製した錯体は NMR、元素分析ならびに単結晶 X 線構造解析(図 1)により同定した。



Scheme 1. Zn 単核錯体 Z-IP および Z-SIP の合成

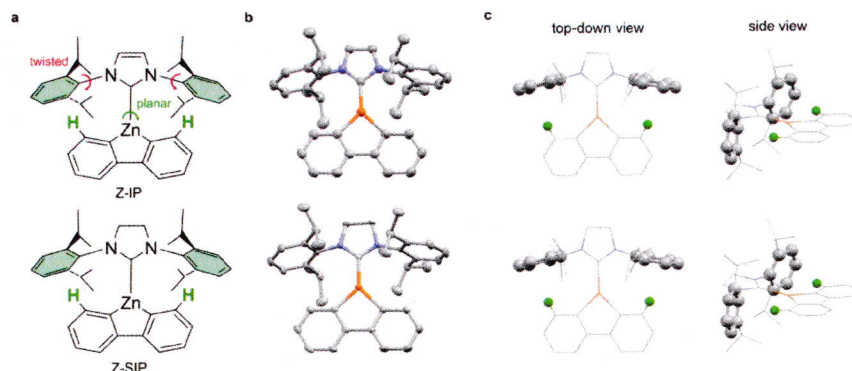


図 1. (a)Z-IP(上)および Z-SIP(下)の構造式、および(b)単結晶 X 線構造解析による分子構造。(c) top-down view および side view。原子は Zn(橙)、N(薄紫)、C(灰)で示しており、H(緑)は記載以外を省略。

合成した Z-IP および Z-SIP のトルエン溶液中における UV-vis 吸収スペクトル測定を行ったところ(図 2a)、実際に 450 nm から短波長側にかけて立ち上がる可視光吸収が観測された。

Z-IP は溶液中において弱い黄色発光を示した一方で、結晶(固体)状態においては、明るい緑色発光を示した。発光波長は 511 nm にピークトップを有し、溶液中よりも短波長に発光が観測された(図 2b)。また、固体における発光量子収率は、21%と比較的高く、発光寿命は 2 ms であった。一方で、Z-SIP は溶液中で非発光であり、固体状態でも弱い発光にとどまった。

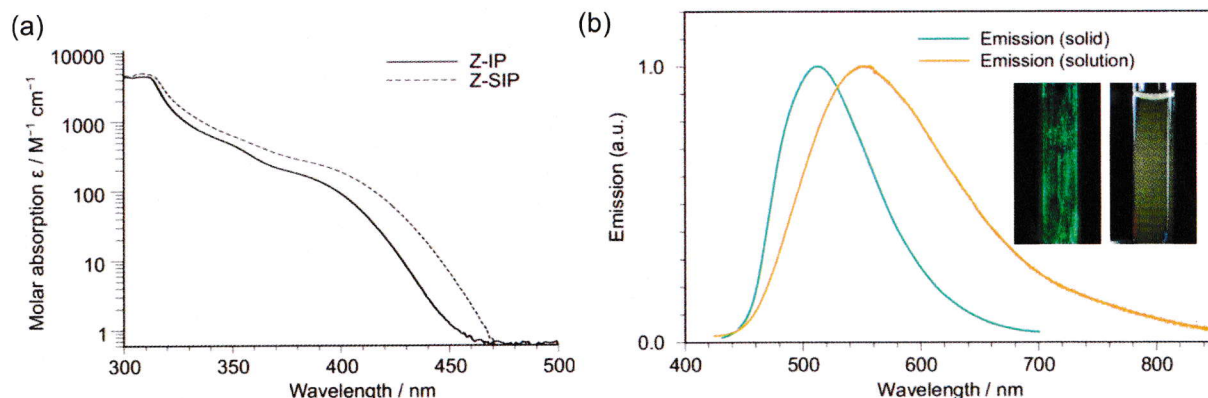


図 2. (a)Z-IP および Z-SIP の UV-vis 吸収スペクトル (b) Z-IP の固体および溶液中の発光スペクトル

Gaussian16 を用いた密度汎関数理論(DFT)計算の結果、図 3 のような Z-IP および Z-SIP の最低空軌道(LUMO)の分布が得られた。Z-IP および Z-SIP どちらの場合においても、C-Zn 上に LUMO の分布が見受けられた。時間依存 DFT(TD-DFT)計算の結果、最も長波長な吸収である基底状態(S_0)→最低一重項励起状態(S_1)の電子遷移はこの LUMO への電子遷移であり、その波長は 423 nm (Z-IP)および 430 nm (Z-SIP)と実験の吸収スペクトルをよく表していた。Z-IP の発光は固体中において比較的長寿命であったことから、蛍光ではなく、りん光発光と考えられた。そこで、ORCA 5.0.3 を用い、相対論効果を取り込んだ TD-DFT 計算を行ったところ、300 K におけるりん光の速度定数(k_{phos})は、 470 s^{-1} と算出され、実測とよい一致を示した。一方で、Zn 中心のスピ軌道相互作用(SOC)の寄与を意図的に除外した場合、 $k_{\text{phos}} = 0.3 \text{ s}^{-1}$ と大幅に速度定数が低下すると計算され、Zn 中心の寄与により、りん光発光が高速化していることが示された。

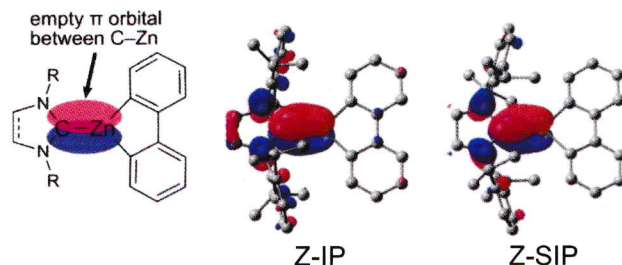


図 3. C-Zn 上に分布する低エネルギーな空軌道の模式図と Z-IP および Z-SIP の LUMO

Z-IP の長寿命な励起状態を利用し、光触媒反応への応用としてエネルギー移動型の反応であるスチルベンの異性化反応を検討した。Z-IP を 5mol%の触媒量存在下、450 nm の LED 光源の照射により、トランススチルベン(E)からシススチルベン(Z)へ E:Z = 36:64 の比率で異性化することが確認された。触媒なしの対照条件下では、Z 体が痕跡量であったことから、Z-IP が光触媒としても効果的に機能することがわかった。

(6)本研究の考察

本研究では、可視光応答を示す二種の Zn 単核錯体 Z-IP および Z-SIP の創出に成功した。単結晶 X 線構造解析に基づくと、設計どおり Zn 中心が低配位な三配位環境を有していることが明らかになった。また、UV-vis 吸収スペクトル測定および量子化学計算の結果、Z-IP および Z-SIP どちらの場合においても、可視光吸収を示し、その吸収は C-Zn 上に分布する低エネルギーな空軌道への電子遷移に由来することが明らかとなった。すなわち、Zn 中心を低配位な三配位環境に制御し、かつ適切なエネルギーマッチングを有する NHC 配位子を用いた分子設計により、Zn 単核錯体においても、Zn の空軌道を適切に活用した可視光吸収を達成できたと考えられる。

ここで、単結晶 X 線構造解析によって得られた構造は結晶(固体)状態の分子構造を反映するものであり、溶液中における構造情報は明示的ではない点に注意したい。C-Zn 結合は単結合であるため、回転の自由度を有し、NHC 平面と Zn フルオレン平面が同一平面ではなく、直交する構造も取りうる。しかしながら NMR 解析の結果、(5)の図 1b に緑色で示した H 原子の化学シフト値が 6.27 ppm(Z-IP)および 6.21 ppm(Z-SIP)と他の芳香族 H と比較して大きく高磁場側に現れていることから、Dipp による環電流効果を受ける構造が支配的であることがわかる。すなわち、溶液中においても X 線構造と同様に、NHC 平面と Zn フルオレン平面が同一平面となる構造が支配的であると考察される。Z-IP および Z-SIP が溶液中においても可視光吸収を示したのは、この平面構造が支配的で、C-Zn 上に結合性の空軌道が形成できたためと考察できる。

一方で、結晶中において Z-IP は効率的な発光を示した一方、Z-SIP は低効率であった。Z-IP と Z-SIP の構造の違いは NHC の五員環が C=C 結合か C-C 結合かという点のみである。この軽微な違いによって、高効率・低効率発光の差が生じたことから、さらなる効率的な発光性錯体の設計には結合の剛直性も加味した分子設計が重要であると示唆される。一方で、ORCA を用いた計算から、Zn 中心は SOC に影響を与えており、励起状態ダイナミクスに明確に関与することが示された。この結果は、Zn の軌道を利用した Zn 単核錯体が、分子設計の工夫によってさらに高性能化が期待できる、有望な系であることを示す結果である。

以上、本研究では、新規 Zn 単核錯体 Z-IP および Z-SIP の創出により、可視光吸収・可視光発光の実現ならびに、可視光触媒反応への応用可能性を実証した。低毒性・安価な Zn を利用した可視光機能材料の開発に向けて大きな知見を与えるものと期待される。

⑤

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし

(8)本研究の成果の公表先

原著論文(謝辞記載あり)

[1] 投稿中

総説(謝辞記載あり)

[1] Y. Wada, and Y. Sunada,

“Spotlight on Zinc: Exploring the Visible Light Responsiveness of Zinc Complexes”

ChemPlusChem 89, e202400306 (2024). DOI: 10.1002/cplu.202400306

学会発表

[1] 岩本 秀光、砂田 祐輔、和田 啓幹

“Structural and photophysical investigation of mononuclear Zn(II) complexes showing visible light absorption”

第 20 回有機金属化学および配位化学に関する日韓合同シンポジウム, ポスター発表

東北大学, 仙台, 2024.10.30.

[2] 和田 啓幹

“12 族元素の空軌道相互作用制御に基づく、金属錯体・クラスター分子の新物性開拓”

25-1 超分子研究会, 招待講演

東京理科大学, 新宿, 2025.05.16.

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。