

ハロゲン化チエニルジケトンの 機械刺激に応答する室温りん光 機能

谷 洋介*
小村 真央

Mechanoresponsive Room-Temperature Phosphorescence of Halogenated Thienyl Diketones

Yosuke Tani* and Mao Komura

Phosphorescence is a unique luminescence property with a number of advantages that are complementary to those of fluorescence. However, achieving efficient room-temperature phosphorescence (RTP) using metal-free organic molecules is a challenging task owing to the spin-forbidden nature of phosphorescence. Extensive research in the last decade has revealed that decent RTP can be obtained from organic crystals based on the suppression of nonradiative decay. Nonetheless, once the rigid crystalline lattice is destroyed by applying mechanical stimuli, such RTP often disappears. We have recently developed heteroaromatic 1,2-diketones as a novel scaffold of organic RTP. Unlike conventional phosphors, the diketones exhibit efficient RTP in various noncrystalline states/environments. This article describes the RTP of halogenated thienyl diketone derivatives, focusing on their response to mechanical stimuli and the multiple and indispensable roles of halogens therein.

Key words: room-temperature phosphorescence, mechanoresponsive luminescence, 1,2-diketones, organic crystals, isostructural crystal, halogens, heavy atom effect

はじめに

りん光は、蛍光にはないユニークな機能を示しうる発光現象である¹⁾。例えば、有機電界発光(EL)素子においては内部量子収率の理論上限が100%と蛍光の4倍であり、生体イメージングにおいては自家蛍光に干渉されない像が得られる。さらに、酸素によって消光されるため酸素センサーとしても機能しうる。分子の周囲環境によって発光特性が変化しやすく、様々な刺激応答性も秘めている。しかし、有機分子の発光は通常蛍光であり、りん光を一般的なツールや機能とするために解決すべき課題は多い。

本稿でははじめに、りん光の光物理過程に関する基本事項と臭素などのハロゲン原子の役割について、近年の有機りん光材料開発の潮流を含めつつ、ごく簡単にまとめる。続いて、我々が最近開発してきた新しいりん光機能骨格チエニルジケトンについて、その刺激応答機能とハロゲン原子の役割を中心に紹介する。

1. りん光の基礎

りん光は、スピン反転を伴う発光である¹⁾。一般的な有機分子の場合、(1)光吸収による励起一重項への遷移、(2)励起三重項への項間交差(ISC)ののち、(3)励起三重項からの放射遷移に伴ってりん光が得られる(光励起の場合、図1)。このうち(2)と(3)の2つの過程はスピン反転を伴うため、量子化学的に禁制である。しかし、(2)は発光を伴わない無放射遷移であり、交差する一重項と三重項のエネルギー差が十分小さい場合には、有機分子でも効率よく進行しうる。りん光と同じく三重項励起状態が関与する熱活性化遅延蛍光では、禁制過程はこの無放射ISCのみであり、エネルギー差の制御が効果的である。一方、りん光を得るには、ISCだけでなく放射遷移におけるスピン禁制を緩和する必要があり、この点が大きな違いと言える。

スピン禁制は、重い(原子番号の大きな)原子が遷移に関与するとき緩和され、これを重原子効果と呼ぶ。一部のイリジウムや白金の錯体は高効率なりん光を示すことが知られており、これはそれら貴金属原子の大きな重原子効果によるところが大きい。しかし、貴金属は高価で資源の偏在が著しいことから、金属を含まない有機分子でりん光を実現することは重要である。

通常、軽元素で構成される有機分子に対し、重原子効

* 大阪大学大学院理学研究科化学専攻(560-0043 豊中市待兼山町1-1)

* Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560-0043, Japan)

果の増大を期待して導入されるのが、臭素、ヨウ素、セレン、テルルなどの重原子である²⁾。特にハロゲン(X)は安定な原子価が1なので、有機分子中に豊富に存在するC-H結合をC-X結合に置き換えるかたちで、分子の幾何学的構造を大きく変えずに導入できる。有機合成的にも導入が比較的容易なため、りん光を有利にするべく幅広く用いられてきた。ただし、ハロゲン原子の導入は電子状態にも影響するし、ハロゲンの電子が遷移に関与していないと重原子効果は十分に得られない。また、大きな重原子効果があっても、りん光量子収率 Φ_p の向上につながらないこともある。 Φ_p はりん光の速度定数 k_p と無放射失活の速度定数 k_{nr}^T の相対的な大ききで決まるが、重原子効果は k_p と k_{nr}^T それぞれを異なる程度で増大させるためである(式1, 図1)：

$$\Phi_p = \Phi_{ISC} \frac{k_p}{k_p + k_{nr}^T} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 Φ_{ISC} はISCの量子収率である。以上の要素が絡み合うため、分子のどこに・いくつ・どのハロゲン原子を導入すると優れたりん光材料になるかは自明でなく、解決すべき重要な課題の1つと言える。

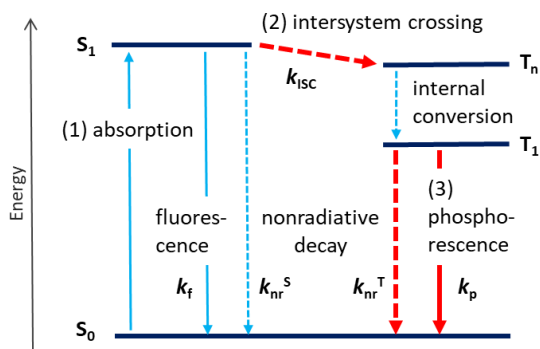


Fig. 1 Simplified Jablonski diagram. S₀, singlet ground state; S₁, first excited singlet state; T_n, higher triplet state; T₁, the lowest triplet state. Solid and broken arrows represent transitions with and without absorbing/emitting photons, respectively. Red bold arrows are spin-forbidden transitions.

高効率なりん光を得る(Φ_p を大きくする)には、スピン禁制を緩和し k_p を大きくするほかに、競合する k_{nr}^T を小さくするアプローチもある。古くからりん光は、試料溶液を液体窒素で冷却してガラス状態にすることで観測されてきたが、これは k_{nr}^T の抑制に基づいている。一方、一部の有機結晶が室温りん光(RTP)を示すことも1939年から報告されていたが、長らく注目されてこなかった³⁾。2010年にTangらがベンゾフェノン結晶などのRTPを報告⁴⁾して以降は、様々な有機結晶のRTPが活発に研究されてきた⁵⁾。それらの多くは、“強い分子間相互作用による分子運動の抑制”をRTP発現の理由として言及している。実際、結晶に対しスパチュラで

すりつぶすなどの機械刺激を加えアモルファス化させると、一般的にRTPは消えてしまう。この性質は機械刺激応答性としては有用であるものの、その応答様式はTurn-off型にはほぼ限定されている⁶⁾。なにより、結晶だけでなくアモルファスを含む様々な状態でRTPを示す有機分子の開発には、やはり k_p の向上が本質的に重要と言える。

このような背景のもと我々は、ハロゲン化ヘテロ芳香族1,2-ジケトン誘導体が、結晶だけでなくアモルファス固体状態や過冷却液体状態でもRTPを示すことを見出してきた⁷⁾。最も単純な芳香族1,2-ジケトンであるベンジル(1,2-ジフェニルエタン-1,2-ジオン)は、脱気溶液中で弱いRTPを示すことが古くから知られている⁸⁾。光化学の分野で長く研究されてきた分子の1つであり、溶液中では励起状態において配座変化を起こすことも明らかになっている⁹⁾。しかし、その誘導体・類縁体を含めても、アモルファスなど非結晶性の固体あるいは無溶媒液体状態でRTPを示すものはなかった。以下では、我々が開発したりん光機能骨格のなかでも、ベンジルのチオフェン類縁体であるチエニルジケトン(2,2'-テニル)誘導体に注目し、そのRTPおよび機械刺激応答性とハロゲン原子の役割について紹介する。

2. 金属を含まない有機分子の室温りん光メカノクロミズム

機械刺激によって発光色が変わり、別の刺激によって元に戻る現象を、発光メカノクロミズムという¹⁰⁾。通常は目に見えない力の履歴を可視化できること、またマクロスケールの力が分子レベルの変化を引き起こす機構への興味などから、盛んに研究されている。りん光が関与するものとしては、蛍光とりん光の二重発光を示す有機結晶の発光メカノクロミズムが報告されてきた⁶⁾。これらの結晶は機械刺激を受けてアモルファス化するとRTPが消え、その結果、蛍光との強度比が変化することで全体としての発光色が変わる。一方、RTPの発光色自体が変化するRTPメカノクロミズムは知られていなかった。

2.1 ブロモ化チエニルジケトン誘導体の室温りん光メカノクロミズム

我々は2019年、チオフェン環の3位に臭素、5位にトリイソプロピルシリル基を導入したチエニルジケトン誘導体1が、RTPの色変化に基づくメカノクロミズムを示すことを報告した(図2)^{7a)}。1のクロロホルム溶液にメタノールを加えることで作製した微結晶粉末は、室温大気下で緑色の発光を示した。これをメノウの乳棒と乳鉢ですりつぶすと、黄色発光に変化した。両状態の発光寿命はそれぞれ101および51 μ sでナノ秒レベルの短

寿命成分はみられず、ともにりん光であった。さらに、加熱や溶媒蒸気への曝露によって発光色は元の色に戻ったことから、この色変化は可逆性を有し、有機分子としては初めての RTP メカノクロミズムであることがわかった。粉末 X 線回折 (PXRD) の結果から、1 は機械刺激によってアモルファス化しており、このメカノクロミズムは結晶相転移ではなくアモルファス化に基づくことがわかった。ここで、機械刺激を加える前後の Φ_p はそれぞれ 4 および 10% で、アモルファス化によってむしろ高効率になったことがわかる。これは従来の有機 RTP とは真逆の傾向であり興味深い。そこで次に、各状態での RTP がなにに由来しているか明らかにすべく

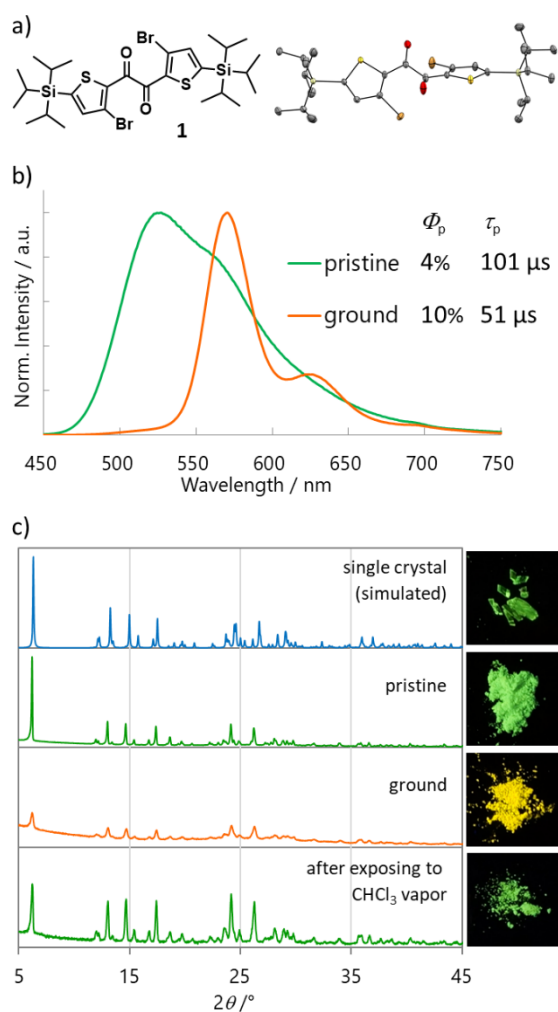


Fig. 2 (a) Chemical and crystal structure of 1. Hydrogen atoms are omitted, and the thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. (b) Steady-state photoluminescence spectra of 1. Excitation wavelength (λ_{ex}) was 380 nm. Φ_p , absolute phosphorescence quantum yield; τ_p , area-weighted mean phosphorescence lifetime. Φ_p and τ_p were determined at λ_{ex} = 365 and 370 nm for pristine and ground samples, respectively. (c) Powder X-ray diffraction profiles of 1. Photographic images were taken under UV light (365 nm).

さらなる実験を行った。

単結晶 X 線構造解析の結果、1 は 2 つのカルボニル基が約 110° ねじれた配座をとっていた (図 2a)。すなわち、緑色 RTP はこのねじれ配座に由来することがわかった。一方、アモルファス化後の黄色 RTP は、その発光スペクトルが溶液中のものと一致した。量子化学計算の結果、プロモ化チエニルジケトンには 3 つの安定配座 (回転異性体) が存在し、励起状態においては平面な配座 (TP) が他に比べ大きく安定であることがわかった (図 3)。これらのことなどから、1 の溶液中およびアモルファス固体状態における黄色 RTP は、平面配座に由来すると考えられる。なお、溶液中での 1 の発光配座が平面配座であることは、最近の研究によって実験的に確認することに成功している¹¹⁾。

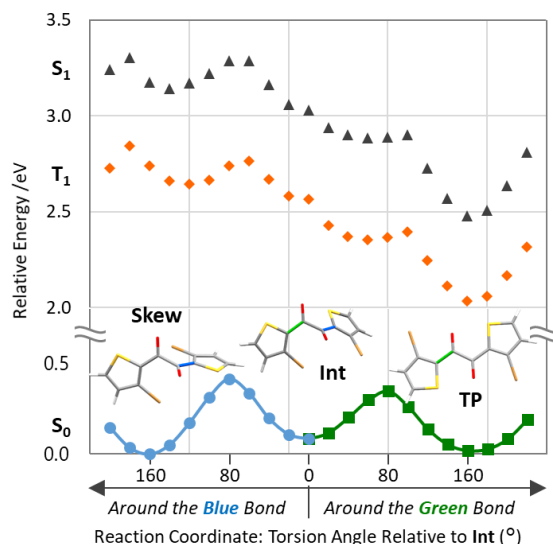


Fig. 3 Potential energy curve of 1-H (1 with H in place of the silyl groups) calculated at the B3LYP-D3/6-311G(d) level of theory. Energies for S₁ and T₁ were obtained by single-point calculations (vertical excitation).

結晶中ではねじれ配座である一方でアモルファス化後の RTP が平面配座に由来するのであれば、機械刺激によってなにが起こったのだろうか？ つまり、すべての分子の配座がねじれ配座から平面配座に変化したのか、一部だけ変化したのか、あるいは基底状態では配座は変化しておらず、光励起状態での配座変化が可能になったのか？

これを明らかにするため、まず固体の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、溶液のスペクトルとおおむね一致することがわかった (図 4a)。しかし、励起スペクトルは吸収スペクトルとは一致せず、より長波長側にピークがみられた。また、量子化学計算によってねじれ配座より平面配座は長波長側に吸収をもつことがわか

り、320 nm 付近の吸収はねじれ配座に、370 nm 付近のピークは平面配座に由来することが示唆された。以上の結果は、本メカノクロミズムではほとんどの分子がねじれ配座のまま残っており、わずかに平面配座の分子が生じていることを意味している。大多数のねじれ配座の分子はアモルファス状態では RTP を示さず、平面配座が励起されたときのみ効率よく RTP が生じていると考えられる。

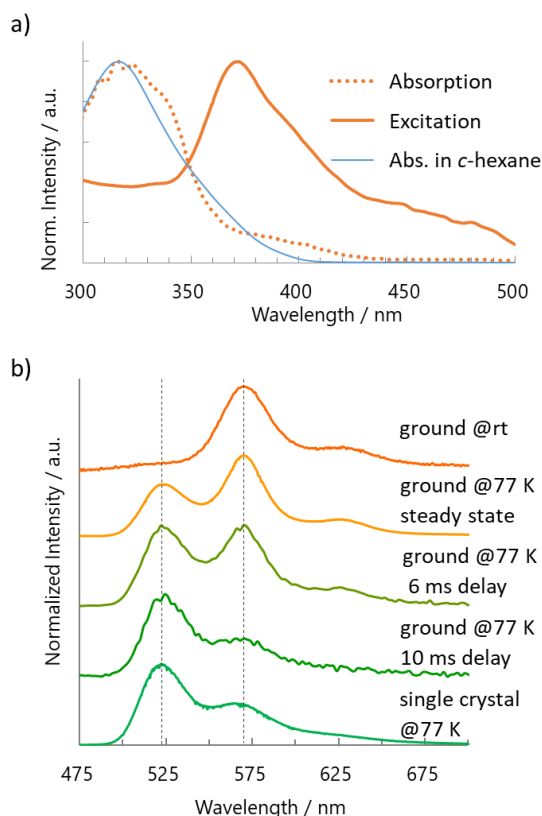


Fig. 4 (a) UV-vis absorption and excitation spectra of 1 ground solid and in cyclohexane. (b) Steady-state and gated photoluminescence spectra of 1 at room temperature or 77 K.

この描像は、発光スペクトルの低温測定によっても支持された(図 4b)。すなわち、アモルファス化した試料の定常発光スペクトルを 77 K で測定すると、短波長側に新たな発光が表れた。初期遅延を 6 ms かけると強度比が変化し、10 ms かけた場合のスペクトルは、結晶の 77 K での定常発光スペクトルとほとんど一致した。このことから、77 K で新たに現れた短波長側の発光はねじれ配座に由来するりん光であることがわかる。つまり、ねじれ配座はアモルファス固体中に確かに存在しているが、室温では熱失活のためりん光がみえないのだと理解できる。77 K ではねじれ配座の発光寿命が平面配座より長く、そのため、遅延時間を長くするとねじれ配座のりん光が強調されたものと考えられる。

以上の結果は、プロモ化チエニルジケトンが配座に

よって顕著に異なるりん光特性を有することを示している。平面配座の構造を実験的に明らかにすべく種々検討したところ、1 のシリル基を水素原子で置き換えた誘導体 1-H が、平面配座で結晶化することがわかった(図 5)。結晶構造において、カルボニル基の酸素原子と硫黄原子の距離は 2.707(2) Å と van der Waals 半径の和である 3.32 Å よりはるかに短く、また C1-S1-O1a の角度は 167.4° と直線に近いことから、カルコゲン結合の形成が強く示唆された¹²⁾。自然結合軌道(NBO)解析の結果からも、酸素原子の孤立電子対(lp)と S-C 結合の σ^* 軌道の間に相互作用が認められた[B3LYP-D3/6-311G(d) レベルの計算において 6.74 kcal/mol]。この分子内カルコゲン結合は、 k_{nr} の抑制に寄与していると考えられる。一方、酸素原子と酸素原子の距離も van der Waals 半径の和より短い、NBO 解析では両者の間に相互作用は認められなかった。いずれも孤立電子対を有しているため、電子反発があるものと考えられる。しかしこの近接は、 k_p の向上に大きく寄与していると考えられる。最近の研究で、平面配座は極めて大きな k_p を示すことがわかっており、続報にて詳細に議論する予定である。

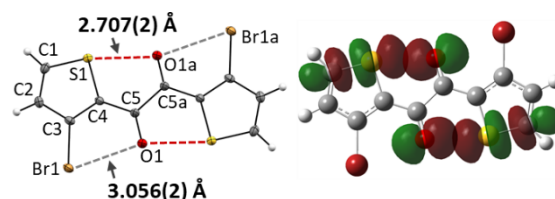


Fig. 5 (left) Crystal structure of 1-H. Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. (right) Natural bonding orbitals describing principal lp(O) $\rightarrow$ $\sigma^*(S-C)$ donor-acceptor interactions. Isovalue = 0.05.

なお本研究に関連して、ごく最近 Ma らは、4 位にアルコキシ基が置換した種々のベンジル誘導体を合成し、それらが RTP メカノクロミズムを示すことを報告した¹³⁾。単結晶 X 線構造解析の結果から、結晶中の分子はいずれもねじれ配座であるものの、アルキル鎖長によって二面角が少しずつ異なり、対応して結晶のりん光波長も異なることが示されている。また、アモルファス状態ではより平面的な配座が生じているだろうと考察されているが、 ϕ_p が大きく低下するとともにスペクトルがブロード化しており、チエニルジケトンのメカノクロミズムとは対照的である。これらのことから、配座変化に伴うりん光特性の変化はベンジル誘導体ではより緩やかで連続的であり、チエニルジケトンの平面配座のりん光は本骨格に特有のものであると思われる。

2.2 メカノクロミズムにおけるプロモ基の効果

1 の 2 つのプロモ基を水素原子に置換した誘導体 2 は、RTP は示すもののメカノクロミズムは示さなかつ

た(図 6a)。結晶は緑色りん光を示し、その発光極大は 537 nm と 1 の微結晶(522 nm)に比べ長波長であったが、これはすりつぶしても変化しなかった。単結晶 X 線構造解析の結果、2 は 1 に比べ平面性の高い配座をとっていることがわかった。どちらの分子もチオフェン環の硫黄原子とカルボニル基は *s-cis* の配置だが、2 つのカルボニル基のねじれ角に注目すると、1 は 109.5 (2)°, 2 は 152.9(1)° と大きく異なった(図 6b)。1 は臭素原子と遠位のカルボニル酸素との立体反発によってねじれ角が大きくなり、その結果、発光が短波長化したことがわかる。一方、1 の平面配座はチオフェン環の硫黄原子とカルボニル基は *s-trans* の配置で、2 つのカルボニル基のねじれ角は 180° である(図 5)。このねじれと平面の大きな立体構造の違いが、顕著なりん光特性の違いにつながり、メカノクロミズムが発現したと考えられる。逆に言えば、2 は結晶状態ですでに平面性の高い配座をとっていたために、メカノクロミズムを示さなかったと理解できるだろう。

以上のように、チエニルジケトンが RTP を示すためにプロモ基は不可欠ではない。これはベンジルと同様、カルボニル基に由来するスピン-軌道相互作用がある程度大きく、スピン禁制が緩和されているためと考えられる。しかし、プロモ基は立体配座の制御において重要な役割を果たしており、また前述のとおり、平面配座の高い RTP 効率に対しても寄与が考えられるなど、本メカノクロミズムの発現には大きく貢献していることがわかる。

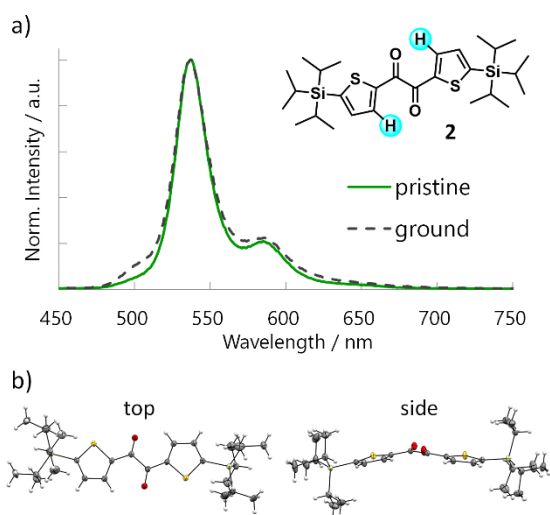


Fig. 6 (a) Steady-state photoluminescence spectra of 2 ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$). (b) Crystal structure of 2. Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level.

3. 非対称プロモ化チエニルジケトン誘導体の機械刺激に対する Turn-on りん光応答

有機結晶の RTP は一般に、機械刺激によって消える Turn-off 型の応答を示す⁶⁾。これに対し 1 は、ねじれ配座に由来する緑色 RTP は消える一方で、平面配座に由来する黄色 RTP が生じる。すなわち、Turn-off 型と Turn-on 型の 2 つの応答が並行して起こっていると言える。もしここでさらに、結晶のみをなんらかの方法で非発光性にできれば、従来とは真逆の性質である「機械刺激による Turn-on りん光」が実現できると期待される。刺激応答性をセンサーとして利用する場合、Turn-on 型の応答は外部刺激を受けた個所のみが発光するためコントラストが高く望ましい^{6,10)}。

我々は、1 のねじれ配座は“強い分子間相互作用による分子運動の抑制”があつて初めて RTP を示すのではないかと考えた⁵⁾。すなわち、結晶中の分子間相互作用を損なうような仕掛けができれば、結晶では光らない分子が得られると考えた。そこで、分子 1 の結晶中で $\text{Br} \cdots \text{H}$ 間に short contact がみられたことに注目し(後述)、プロモ基を水素原子で置換することにした。ただしすでに述べたとおり、2 つのプロモ基をともに置換した 2 は、結晶が RTP を示すうえに機械刺激にも応答しない。これは、なるべく空隙のない結晶構造をとろうとする最密充填原理¹⁴⁾がはたらき、2 が 1 と全く異なる結晶構造をとったためであり、分子設計に基づいて結晶構造を制御する難しさが表れている。そこで我々は、1 が C_2 対称であることに注目し、プロモ基を片方だけ水素原子で置換した非対称分子 3 を設計した(図 7a)^{7b)}。3 は、対応する 2 種類のアルデヒドの交差ベンゾイン縮合と続く酸化反応によって合成することができた¹⁵⁾。得られた 3 の結晶は発光を示さず、さらに、機械刺激を加えると黄色 RTP を示すようになった(図 7)。これは、金属を含まない有機分子で初めての、機械刺激による Turn-on 型 RTP 応答である。

単結晶 X 線構造解析の結果、3 は 1 と空間群や格子定数、分子配座がほぼ同じ、同形な結晶¹⁶⁾であることがわかった(図 8a–d)。しかし、対称分子 1 でみられた $\text{Br} \cdots \text{H}$ 間の short contact に対応する相互作用は 3 にはなく、臭素原子があつた位置には、水素原子との大きな van der Waals 半径の差(それぞれ 1.85, 1.20 Å)に由来する空隙がみられた。非対称分子 3 は結晶中で分子の向き(すなわち分子のどちら側に臭素がついているか)がディスオーダーして擬 C_2 対称になっており、これが最密充填原理に逆らう空隙をもった結晶構造を可能にしたと考えている¹⁷⁾。

両分子の結晶構造の違いは空隙の有無にほぼ局限して

いる。そこで、空隙の存在と結晶の非発光性を関連づける鍵となるであろう、結晶中の分子運動を評価した。温度を 123 K から 300 K まで変えて単結晶 X 線構造解析

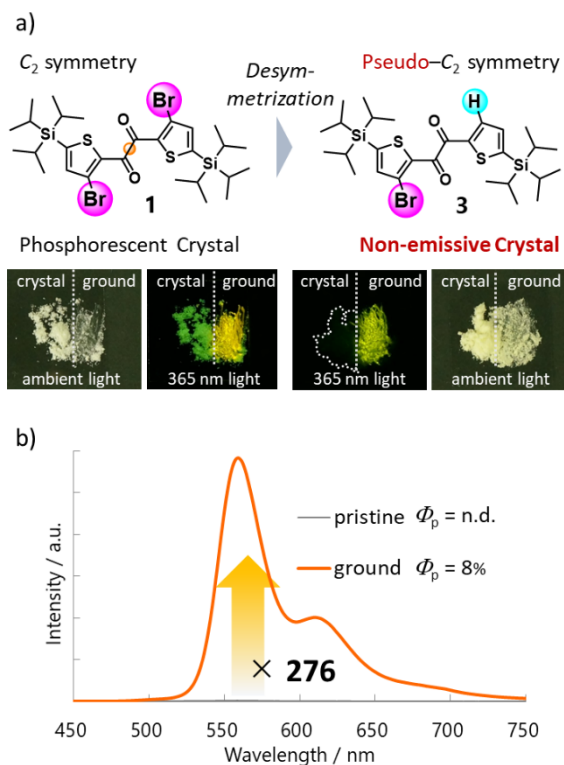


Fig. 7 (a) Concept, chemical structures, and photographic images of 1 and 3. (b) Steady-state photoluminescence spectra of 3 ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$).

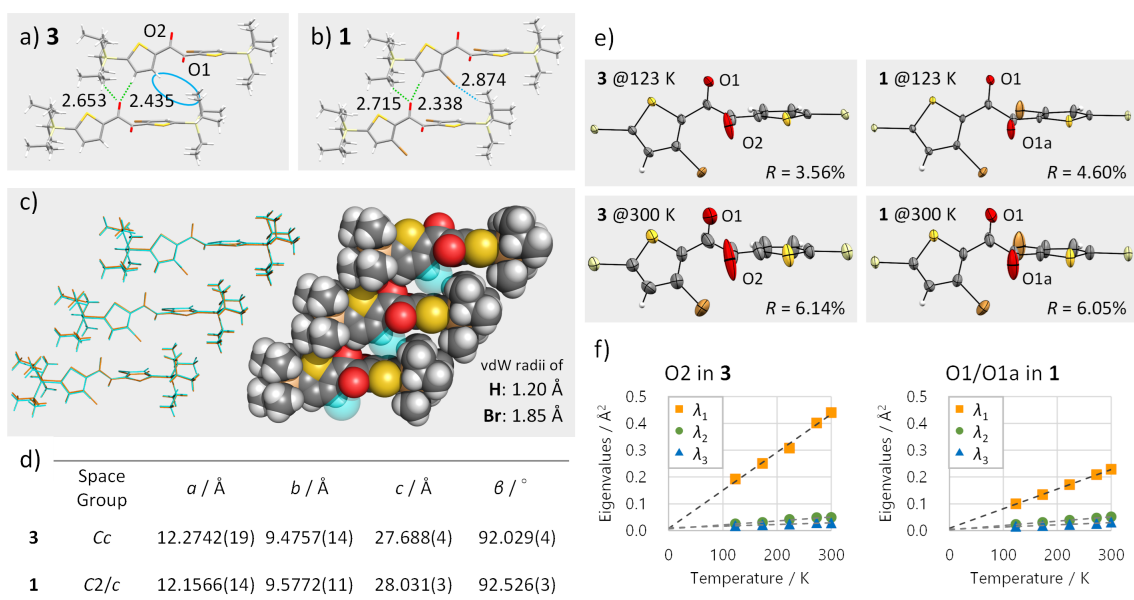


Fig. 8 Single-crystal X-ray structures of (a) 3 and (b) 1 at 123 K. The short-contacting pairs are shown with distances (Å). (c) Left: Overlaying 3 (cyan) and 1 (orange) crystal structures. Right: Space-filling model of 3 crystal structure. Disordered Br atoms are drawn as cyan spheres with 50% transparency. (d) Lattice parameters of 1 and 3. (e) ORTEP structures of 3 and 1 at 123 and 300 K. The isopropyl groups are omitted for clarity, and the thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. (f) Temperature dependence of the three eigenvalues (λ_1 - λ_3) for the ellipsoids of O2 in 3 and O1/O1a in 1.

を行ったところ、高温では特にカルボニル酸素の thermal ellipsoid が、非対称分子 3 で顕著に大きいことがわかった(図 8e)。異方性温度因子の温度依存性(傾き)¹⁸⁾は 3 で明らかに大きく、また 0 K に補外した切片がほぼ 0 であったことから、酸素原子の thermal ellipsoid は静的なディスオーダーではなく確かに分子運動の激しさを反映しており、空隙の存在は分子運動を活性化していることがわかった(図 8f)。

非対称分子 3 の結晶は、77 K では 66% という高い量子収率でりん光を示し、室温における非発光性は分子運動による熱失活が原因であることが示唆された。詳細は割愛するが、室温におけるりん光の速度定数 k_p と無放射失活の速度定数 k_{nr} を見積もると、非対称化によって k_{nr} が約 20 倍以上も大きくなっていった。これらのことから、分子 3 は結晶に生じた空隙が原因で非発光になったと言える。

結晶状態のりん光特性が大きく変化した一方で、3 の結晶に機械刺激を加えると、1 と同様に結晶のアモルファス化が進行し、黄色の RTP を示すようになった(図 7b)。溶液中の発光スペクトルとの比較や励起スペクトルの測定などから、この黄色 RTP も平面配座に由来することが強く示唆された。これらのことから、分子の非対称化は秩序だった結晶相に対して大きく影響していることがわかる。なお我々はごく最近、1 の 2 つの硫黄原子のうちの片方のみを酸素原子に置換する非対称化を施し、ここでも結晶状態では RTP を示さなくなるこ

とを報告している。ただしこの分子ではメカノクロミズムはみられず、代わりに過冷却液体状態で RTP を示すことがわかった^{7c)}。本稿の趣旨から外れるため割愛するが、アモルファスよりさらに柔軟な液体状態で RTP を示すことは興味深い。

4. ハロゲン交換による室温りん光と機械刺激応答性の変調

一般的に、メカノクロミズムなどの固体の刺激応答性を分子設計に基づいて変調することは容易ではない。これは、分子構造、結晶構造、発光特性が複雑な相互依存関係にあり、構造-物性相関の理解・予測が困難なためである。例えば、発光特性の変化を期待して分子に置換基を導入すると、結晶構造が変化してしまい、期待した発光特性が得られなかったり、刺激応答性が失われたりする。これはまさに 1 と 2 においてみられた現象である。一方、同形結晶を与えるような修飾を施した場合、分子構造の違いが結晶の発光特性や刺激応答性に直結すると期待される。ただし、結晶が同形になる分子は分子構造も酷似していることが多いため、物性の変化を生じよう設計することが重要になる¹⁹⁾。

我々は、有機りん光材料におけるハロゲン原子の役割に注目した。ハロゲンはその重原子効果によってりん光機能に強く影響する。一方、有機分子中の塩素、臭素、ヨウ素原子を別のハロゲン原子に置換する(ハロゲン交換)と、しばしば同形結晶が得られることが知られていた^{2a,2b,17,20)}。そこで、1 のプロモ基をクロロ基に変えると、同形結晶が得られ機械刺激への応答能は保ったまま、りん光機能やその応答性が変調できるのではないかと考えた^{7d)}。

まず、塩化銅(I)を用いたハロゲン交換反応によって、1 のプロモ基をクロロ基に変えた 4 を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、4 の結晶は期待どおり、1 の結晶と同形であることがわかった(図 9)。1,2-ジケトン配座を規定する 2 つのねじれ角、すなわち、2 つのカルボニル基のねじれ角 θ ($\angle \text{OCCO}$) と、カルボニル基とチオフェン環のねじれ角 ϕ ($\angle \text{OCCS}$) について詳細に比較すると、4 は 1 に対してそれぞれ $\theta = 114.0(1)^\circ$ vs. $109.5(2)^\circ$ 、 $\phi = -19.1(2)^\circ$ vs. $-17.2(3)^\circ$ であり、わずかながらともに 4 で大きい結果になった。これは、プロモ基がクロロ基に置換されたことで、遠位カルボニル酸素原子との立体反発が緩和されたためと考えられる。一方、2 の θ , ϕ はそれぞれ $152.9(1)$, $8.9(2)^\circ$ で、1 や 4 とは顕著な違いがあったことがわかる。

4 は、定性的には 1 と同様の RTP メカノクロミズムを示した(図 10a, b)。すなわち、発光色はすりつぶすことで緑から黄色に変化し、加熱すると元に戻った。いず

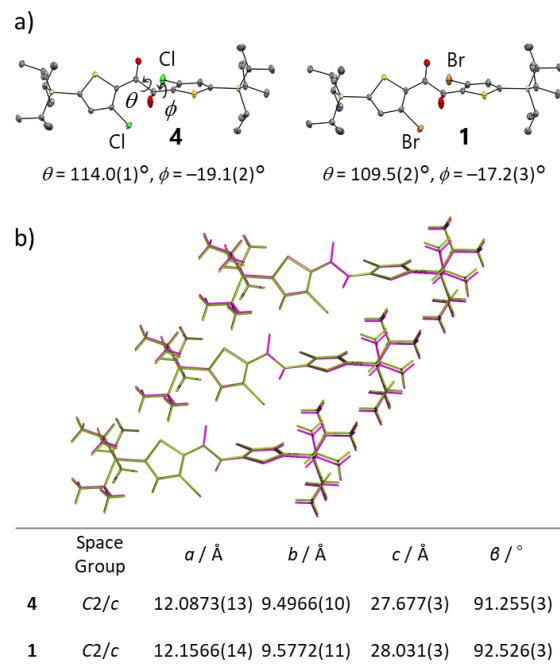


Fig. 9 (a) ORTEP structures of 4 and 1. Thermal ellipsoids are set at the 50% probability level. (b) Overlaying three successive molecules in the crystals of 4 (green) and 1 (magenta). Lattice constants of 4 and 1 are shown in the table.

れの発光もその寿命からりん光と判断でき、また、PXRD からこのメカノクロミズムも結晶のアモルファス化に由来することがわかった。しかし、4 はメノウの乳鉢と乳棒ですりつぶしたり、金属製のスパチュラでガラス基板にこすりつけたりしても、結晶に由来する発光がなかなか消え切らなかった(図 10c, d)。詳細は割愛するが、刺激応答性(ここでは、外部刺激に対する応答のしやすさ)を半定量的に比較したところ、4 は 1 に比べ機械刺激によって発光色が黄色に変化しにくく、熱刺激によって緑色に戻りやすいことがわかった。ハロゲン交換によって、機械刺激への応答能そのものは保ったまま、応答のしやすさを変調できたことになる。

この応答性の違いは、ハロゲン交換による Φ_p への影響が、配座によって異なったためと考えられる。1 から 4 へプロモ基をクロロ基にした結果、ねじれ配座をとる同形結晶の Φ_p は 3.9% から 1.7% へ半減するにとどまったのに対し、アモルファス化後の平面配座に由来したりん光については 10% から 1.4% へと大幅に低下した。 Φ_p の低下自体は重原子効果の減少から予想される結果だが、その程度が大きく異なることは注目に値する。我々はこれを、立体配座によって重原子効果の程度が異なったためだと考えている。すなわち、ねじれ配座より平面配座において重原子効果がより大きいのではないかと考え、現在さらに検討を進めている。

重原子効果が異性体間でどう変化するかが明らかにで

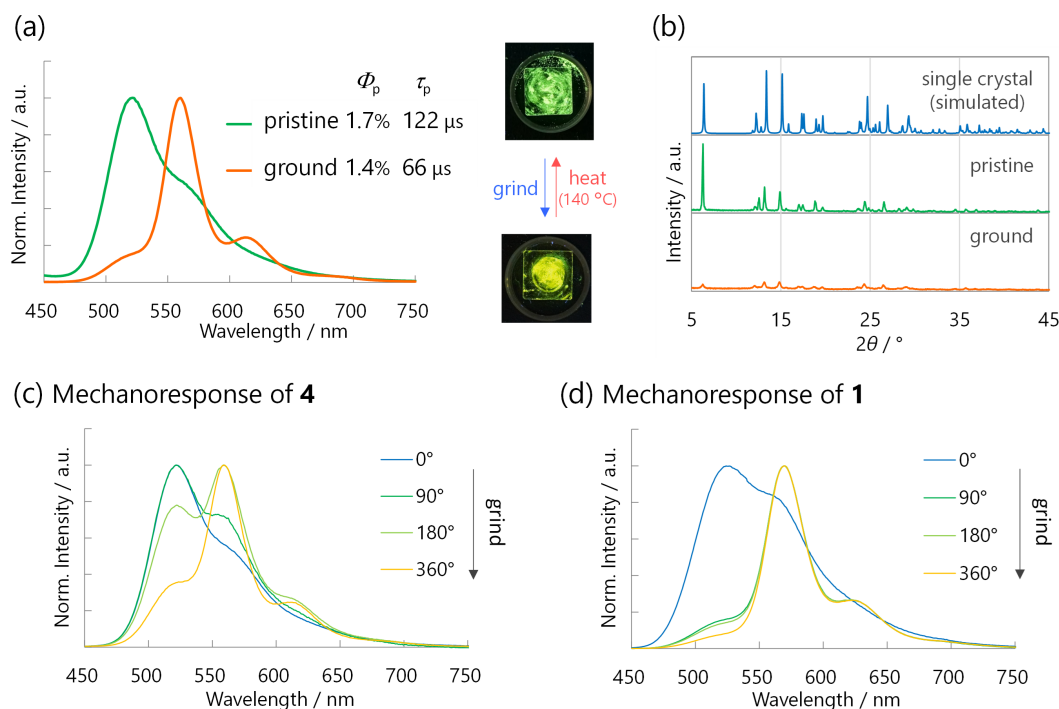


Fig. 10 (a) Steady-state photoluminescence spectra of **4**. λ_{ex} were 320 and 360 nm for pristine and ground samples, respectively. Φ_p and τ_p were determined at $\lambda_{\text{ex}} = 368$ nm. Photographic images were taken under UV light (365 nm). (b) Powder X-ray diffraction profiles of **4**. Steady-state photoluminescence spectra of **4** (c) and **1** (d). λ_{ex} was 320 nm.

されれば、導入した重原子のポテンシャルを最大限に引き出すことができ、有機りん光材料の有用な設計指針になると期待される。これまで、構造異性体、すなわち重原子の導入位置が Φ_p に及ぼす影響については様々な議論がされてきた²¹⁾。しかし、 Φ_p の向上が重原子効果によるのか、他の要素(例えば電子状態や分子間相互作用)によるのかは区別されていない例が多く、総合的なアウトプットとして Φ_p を指標にしているのが現状と言える。最近では、カルボニル基やスルホニル基などの酸素官能基とブロモ基との相乗効果がしばしば注目されている。例えば、酸素官能基のオルト位にブロモ基を導入すると、メタ位やパラ位に導入した場合より Φ_p が向上したという報告や²²⁾、分子間で両官能基が空間的に近接しているために Φ_p が向上したとする報告もある²³⁾。カルボニル酸素などの孤立電子対とハロゲン官能基との間には、ハロゲン結合と呼ばれる非共有結合性相互作用がはたらくため、 k_{nr}^T の抑制へも寄与が期待される。しかし、ハロゲン結合はスピン禁制遷移の促進に必ずしもつながらないとする論文もあり²⁴⁾、またハロゲン結合に関して一般的でない定義に基づいて議論している論文も散見されるため、注意が必要である^{22c,d)}。

おわりに

本稿では、我々が最近開発してきたヘテロ芳香族 1,2-ジケトン のりん光機能のなかでも、ハロゲン化チエニル

ジケトン誘導体の機械刺激応答性 RTP に注目して紹介した。本骨格はアモルファス状態でも RTP を示すため、従来の有機りん光材料では困難だった刺激応答性を実現することができた。このような特異なりん光機能は、立体配座に依りてりん光機能が大きく異なるために実現できたと考えられる。また、紹介したいずれの例でも、分子のハロゲン置換基を変更するだけで、固体の RTP および機械刺激応答性を様々に変化させることができた。複数の安定配座をもつチエニルジケトン骨格の重要性は言うまでもないが、骨格を維持したまま立体的および電子的な変調を加えることができる、ハロゲン原子の特徴が表れているとも言える。一方、ハロゲン原子の重原子効果を活用したりん光材料の分子設計はまだ確立されておらず、今後の研究で一層の発展が期待できる。そのためには、単に原子を置き換えて量子収率の変化を比較するだけではなく、立体的、空間的な効果や分子間相互作用を検証したり、重原子効果をより直接的に評価するなど、詳細で系統的な議論が重要と考えられる。

謝 辞 本稿で紹介した研究は、大阪大学大学院理学研究科物性有機化学研究室にて行ったものであり、所属学生諸氏の努力、洞察、創意工夫に深く感謝いたします。また、着任当初から自由に研究させてくださった小川琢治教授(2021 年ご退職)に深く御礼申し上げます。本研究の一部は、文部科学省、日本学術振興会、東燃ゼネラ

ル石油研究奨励・奨学財団，伊藤忠兵衛基金，泉科学技術振興財団，豊田理化学研究所，矢崎科学技術振興財団の支援を受けて遂行したものであり，関係諸機関に深く感謝いたします。

(2022 年 12 月 31 日受理)

文 献

- (a) N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, Sausalito, CA, 2009; (b) S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017); (c) Kenry, C. Chen, B. Liu, *Nat. Commun.*, **10**, 2111 (2019)
- (a) Z. He, W. Zhao, J. W. Y. Lam, Q. Peng, H. Ma, G. Liang, Z. Shuai, B. Z. Tang, *Nat. Commun.*, **8**, 416 (2017); (b) Y. Wen, H. Liu, S. Zhang, Y. Gao, Y. Yan, B. Yang, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 12502 (2019); (c) S. Goto, Y. Nitta, N. O. Decarli, L. E. de Sousa, P. Stachelek, N. Tohnai, S. Minakata, P. de Silva, P. Data, Y. Takeda, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 13942 (2021); (d) W. Shao, H. Jiang, R. Ansari, P. M. Zimmerman, J. Kim, *Chem. Sci.*, **13**, 789 (2022)
- (a) D. B. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 523 (1939); (b) C. S. Bilen, N. Harrison, D. J. Morantz, *Nature*, **271**, 235 (1978)
- W. Z. Yuan, X. Y. Shen, H. Zhao, J. W. Y. Lam, L. Tang, P. Lu, C. Wang, Y. Liu, Z. Wang, Q. Zheng, J. Z. Sun, Y. Ma, B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6090 (2010)
- (a) M. Baroncini, G. Bergamini, P. Ceroni, *Chem. Commun.*, **53**, 2081 (2017); (b) A. Forni, E. Lucenti, C. Botta, E. Cariati, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 4603 (2018)
- P. Xue, J. Ding, P. Wang, R. Lu, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 6688 (2016)
- (a) Y. Tani, M. Terasaki, M. Komura, T. Ogawa, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 11926 (2019); (b) Y. Tani, M. Komura, T. Ogawa, *Chem. Commun.*, **56**, 6810 (2020); (c) M. Komura, T. Ogawa, Y. Tani, *Chem. Sci.*, **43**, 14363 (2021); (d) Y. Takewaki, T. Ogawa, Y. Tani, *Front. Chem.*, **9**, 812593 (2022)
- L. Flamigni, F. Barigelli, S. Dellonte, G. Orlandi, *J. Photochem.*, **21**, 237 (1983)
- A. K. Singh, D. K. Palit, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 443 (2002)
- Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder, T. Kato, *Adv. Mater.*, **28**, 1073 (2016)
- Unpublished results.
- R. Gleiter, G. Haberhauer, D. B. Werz, F. Rominger, C. Bleiholder, *Chem. Rev.*, **118**, 2010 (2018)
- J. Song, L. Ma, S. Sun, H. Tian, X. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202206157 (2022)
- (a) A. I. Kitaigorodskii, *Acta Crystallogr.*, **18**, 585 (1965); (b) J. Bernstein, *Polymorphism in molecular crystals*, Oxford University Press, Oxford, 2002
- E. G. Delany, S. J. Connon, *Org. Biomol. Chem.*, **16**, 780 (2018)
- (a) A. Kálmán, L. Párkányi, G. Argay, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 1039 (1993); (b) L. Fábrián, A. Kálmán, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **55**, 1099 (1999)
- C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2222 (2006)
- (a) K. N. Trueblood, H.-B. Bürgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioni, H. H. Schulz, U. Shmueli, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **52**, 770 (1996); (b) S. Smeets, P. Parois, H.-B. Bürgi, M. Lutz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **67**, 53 (2011)
- T. Seki, N. Toyoshima, H. Ito, *Dalton Trans.*, **49**, 2073 (2020)
- (a) 小林啓二，林直人，固体有機化学，化学同人，2009; (b) A. Saidykhan, N. W. Fenwick, R. D. Bowen, R. Telford, C. C. Seaton, *CrystEngComm*, **23**, 7108 (2021)
- (a) J. J. Donkerbroek, J. J. Elzas, C. Gooijer, R. W. Frei, N. H. Velthorst, *Talanta*, **28**, 717 (1981); (b) Q. Liao, Q. Li, Z. Li, *ChemPhotoChem*, **5**, 694 (2021)
- (a) S. Sarkar, H. P. Hendrickson, D. Lee, F. DeVine, J. Jung, E. Geva, J. Kim, B. D. Dunietz, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 3771 (2017); (b) Y. Liu, G. Zhan, P. Fang, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 12547 (2017); (c) Z. Yang, C. Xu, W. Li, Z. Mao, X. Ge, Q. Huang, H. Deng, J. Zhao, F. L. Gu, Y. Zhang, Z. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 17451 (2020); (d) J. Chen, X. Chen, L. Cao, H. Deng, Z. Chi, B. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202200343 (2022)
- O. Bolton, K. Lee, H. J. Kim, K. Y. Lin, J. Kim, *Nat. Chem.*, **3**, 205 (2011)
- S. J. Ang, T. S. Chwee, M. W. Wong, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 12441 (2018)

PROFILE



谷 洋介 大阪大学大学院理学研究科化学専攻・助教 博士 (工学)
 [経歴] 2015 年京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士後期課程修了，2014-15 年日本学術振興会特別研究員 (DC2, PD)，2015 年 9 月より現職。[専門] 有機合成化学，機能材料化学，有機結晶，光化学。[連絡先] e-mail: y-tani@chem.sci.osaka-u.ac.jp



小村真央 大阪大学大学院理学研究科化学専攻・博士後期課程 2 年
 [経歴] 2019 年大阪大学理学部化学科卒業，2021 年大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程修了，2021 年大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程進学，2022 年より日本学術振興会特別研究員 (DC2)。[専門] 光化学，有機結晶。[連絡先] e-mail: komuram18@chem.sci.osaka-u.ac.jp