

基盤教育機構

キーワード

構造有機化学、有機合成、拡張 π 電子系、機能性有機材料、有機発光材料



教授 / 博士 (理学)

蔵田 浩之

Hiroyuki kurata

学歴

大阪大学理学部化学科 卒業、大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程 修了、大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程 修了

経歴

大阪大学助手、独ゲッティンゲン大学研究員、大阪大学助教、大阪大学講師

相談・講演・共同研究に応じられるテーマ

有機物質 (低分子化合物) の合成や性質に関する相談 / 「身の回りの化学物質」に関する講演

メールアドレス

kurata@fukui-ut.ac.jp



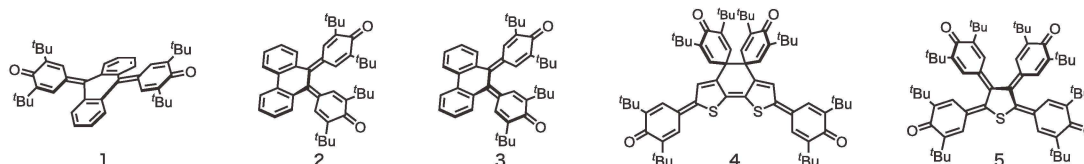
主な研究と特徴

「ベンゾ縮環に基づく非平面性拡張キノン系分子の合成と外部刺激応答性の評価」

拡張キノンとは、二つのカルボニル基が異なる環に付いたキノン類の総称であり、構造有機化学的には、キノン構造とピラジカル構造の2つの構造が内在する。その寄与の大小には挿入される π 電子スパーサーの構造、性質と共に分子の平面性が大きく影響するが、分子を非平面化させれば二つの構造間にエネルギー障壁が生じ、両構造を外部刺激によってスイッチングできるのではないかと考えた。そこで「ベンゾ縮環による非平面化」という概念を導入し、ジベンゾ縮環 p -ターフェノキノン類 (1) のキノン構造とピラジカル構造の光照射によるスイッチング機能を見出し、様々な非平面性拡張キノン類 (2, 3) を合成して、光や熱に対してスイッチング機能を有することを実証した。

またその過程で、ビス (スピロジエノン) 架橋ピチオフェンという新規構造を見出し、この構造が結合の切断-再結合に基づく外部刺激応答性を示すことを明らかにした (4)。チオフェン環の縮環様式の違いや置換基の種類によって多彩な応答性を示し、中でも一部の結晶が機械的外力によって色を大きく変化させるメカノクロミズムを示すことを見出した。

さらにチオフェン環の全てのCH部位にキノメチド構造を導入することで高度に非平面化した拡張キノン類 (5) も合成し、特異な酸化還元挙動やエレクトロクロミズムを示すことを明らかにした。



「縮環 π 電子系の特性を活かした発光性有機固体の創製」

一般に、発光性有機化合物は溶液中では発光するが、固体になると消光するものが多い。しかしながら近年、逆に固体状態でのみ発光する化合物が発見されている。この現象は分子の会合によって発現することから、Aggregation-Induced-Emission (AIE) と呼ばれ、有機ルミネッセンス化学の観点から注目を集めている。固体発光性の発現には結晶中における分子の配列が重要な役割を果たしており、母骨格が固体発光性を有していなくても、ベンゾ縮環などの分子修飾により結晶中の分子間に適切な相互作用を与えることができれば、新規な発光性有機固体が得られる可能性がある。各種発光性分子に様々な π 電子系が縮環した分子を系統的に合成し、生成した発光性有機固体の物性・機能の変化を解明することを目的とした研究を行っている。

ナフタレンの1,4-位にシアノスチルベン構造が置換した化合物 (6) は結晶多形を示し、結晶のすりつぶし、溶媒の接触、加熱等の外部刺激に応じて、発光特性の相互変換が可能な固体フルオロクロミズムを示すことが明らかとなった。特に加熱においては黄色→緑色→青色と発光色が変化した (図1)。

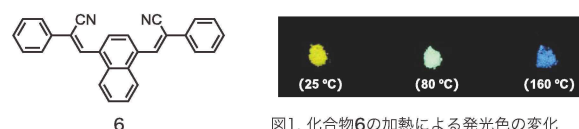
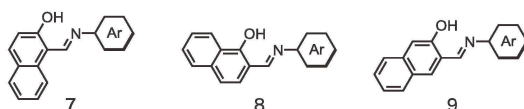


図1. 化合物6の加熱による発光色の変化

今後の展望

最近見出した研究成果として、ベンゾ縮環サリチリデンアニリンにおける、ベンゼン環の縮環位置の異なる3種の異性体7-9の顕著な固体発光性の違いが挙げられる。化合物7および8はいくつかの例外を除き、おおむね固体発光性を示したのに対し、9はあらゆる誘導体において固体発光が観測されなかった。結晶構造においては9に発光を阻害する要因は観測されず、9の消光は分子構造自身に起因し、ケト-エノール互変異性がその主たる要因と考えられる。



これまで固体発光性の発現については、主に結晶中での分子間相互作用に目が向けられがちであったが、今回得られた結果は、「分子内の構造変化」という、対照的な視点を必要とすることを示唆するものである。今後、ケト-エノール互変異性と固体発光の相関について、より詳細な研究を遂行していく予定である。

所属学会

公益財団法人 日本化学会 会員
公益財団法人 有機合成化学協会 会員
基礎有機化学会 会員
光化学協会 会員
American Chemical Society 会員

主要論文・著書

H. Kurata, T. Inoue, T. Suzuki, Y. Hirao, K. Matsumoto, T. Kubo, "Synthesis, Structure, and Properties of Quinone Methides Incorporating Thiophene and Bithiophene Derivatives: New Overcrowded Extended Quinonoid π -Systems" *Synlett*, **2016**, 27(14), 2133-2139.
K. Adachi, Y. Hirao, K. Matsumoto, T. Kubo, H. Kurata, "Synthesis of Sexithiophene-Bridged Cage Compound: A New Class of Three-Dimensionally Expanded Oligothiophenes", *Organic Letters* **2014**, 16(22), 5870-5873.
"Cross Conjugation - Modern Dendralene, Radialene and Fulvene Chemistry" (Ed. H. Hopf, M. S. Sherburn), Wiley-VCH, **2016**. 共著.