

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 13 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05212

研究課題名(和文)多様な分子幾何をもつ熱刺激応答性の固体発光分子の効率合成と構造-特性相関の解明

研究課題名(英文)Efficient synthesis of thermal-stimulus responsive solid-state light-emitting molecules with various molecular geometries and evaluation of their structure-property relationship

研究代表者

山田 重之(Yamada, Shigeyuki)

京都工芸繊維大学・分子化学系・准教授

研究者番号：10612252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：熱に反応して発光挙動が変化する熱刺激応答性の固体発光材料は、スマートウィンドウや発光温度センサーとしての用途に期待される。本研究では容易に調製可能な直線状分子から、官能基変換によって円盤状や屈曲形状、分岐形状などの多様な幾何形状をもつ液晶分子への変換技術を確認する。すなわち、固体発光性フッ素化トランのコバルト触媒による[2+2+2]環化三量化反応によってヘキサアリアルベンゼンが二種の位置異性体として効率的に合成できることを見出した。また、熱物性および光学特性が芳香環上のフッ素原子や末端アルコキシ鎖長によって多彩に変化することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでカラムナー液晶として数多くの分子が開発されてきたが、その中でメソゲンとしてヘキサアリアルベンゼン骨格をもつものは限られている。本研究では、周辺位の6つの芳香環のうち、3つの芳香環の分子短軸にフッ素原子を導入することで強力な分子内スルースペース相互作用を誘起し、多様な光学挙動の発現に成功した。限られて基質において液晶性発現も達成できた。これらの成果はフッ素原子導入が鍵となり、フッ素系新材料創出の一端を担う成果である。またフォトクロミズム性の発現も観察され、UV照射で色調が変化するスマート材料としての応用にも期待でき、新材料の材料設計指針を提供できる成果である。

研究成果の概要(英文)：Thermally stimuli-responsive solid-state photoluminescence (PL) materials, whose luminescence behavior changes in response to heat, are expected to be used for smart windows and PL thermosensors. In this study, this researcher will establish a technology to convert easily prepared linear molecules into liquid-crystalline molecules with various geometries, such as disc-shaped, bent, and branched geometries, by converting functional groups. Namely, this researcher found that hexaarylbenzenes can be efficiently synthesized as two regiomers through the cobalt-catalyzed [2+2+2] cyclotrimerization reaction of solid state luminescent fluorinated tolane derivatives. It was also found that the thermophysical and photophysical properties varied depending on the fluorine atom on the aromatic ring and the length of the terminal alkoxy chain.

研究分野：有機機能分子化学

キーワード：フッ素 液晶 発光

### 1. 研究開始当初の背景

電場や熱をはじめとする外部刺激によって物質の色調が変化する材料として、スマートウィンドウが知られており、それは 2021 年までに 11 億ドル規模の市場へと劇的な成長が予想されていた (米国 NanoMarkets 社調べ)。スマートウィンドウの応用例として、透明ディスプレイや、自動車や住居での実用的な利用に期待がもたれている。外部刺激に応答する材料の一つとして、熱に応答して物質の発光特性が変化する熱刺激応答性の発光材料が注目を集めている。熱刺激応答性の発光材料は、熱の程度に応じて発光の ON⇌OFF や発光色の変化を制御できるスマートウィンドウ (Uchida *et al. Appl. Phys. Express* **2013**) や発光温度センサー (Uchiyama *et al. J. Chem. Educ.* **2006**) としての用途にも期待されている (図 1)。しかし、一般に発光分子は加熱とともに無輻射失活が促進され、発光強度が低下する傾向があり、加熱下で強く発光する分子開発は困難とされている。そのために加熱下でも発光現象を維持できる新たな固体発光分子の分子デザインと構造が特性におよぼす影響の解明が強く望まれている。

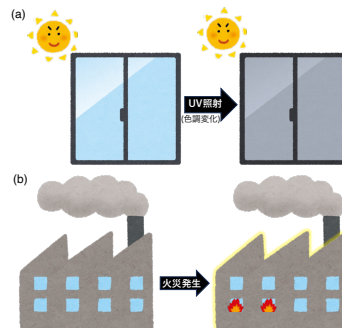


図 1. 研究の応用例。

固体状態で熱刺激応答性を示す発光分子は、工場などの火災検知器としての実用化にも期待ができるため、そのような熱刺激応答性の固体発光分子の開発は重要である (図 1b)。近年では、ランタノイド錯体を用いた希土類発光材料に関する報告もあるが (Hasegawa *et al. Chem. Eur. J.* **2018**), 希土類金属の希少性や開発コストが問題となることから、純有機分子による固体発光温度センサーの開発が望まれている。しかし、一般に固体状態で発光を示す分子開発は困難で、精密な分子デザインが求められる。本研究では、純有機分子で構成される、高効率・長寿命・高感度な熱刺激応答性発光分子が、いかに分子をデザインされ、いかなる光学特性・熱特性を示し、分子構造と特性との間に相関があるのか、の解明を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、高効率・高感度な熱刺激応答性の発光分子の実現に向けて、多様な分子幾何を有する液晶性と発光特性を併せもつ分子を設計した。これまで申請者はフッ素化トラン化合物が、結晶状態で強い青色のフォトルミネッセンス (PL) を示すことを見出しており、その C≡C の官能基変換によって簡便かつ効率的に多様な幾何分子へ変換できると着想した。

- (1) フッ素化トラン型直線状分子の遷移金属触媒による [2+2]環化三量化反応による円盤状分子の創製
- (2) フッ素化トラン型直線状分子をジエノフィルとした Diels-Alder 反応による屈曲分子の創製

上記の 2 点について精査し、新規な温度応答性発光分子の創製と分子設計指針の確立を目的とした (図 2)。

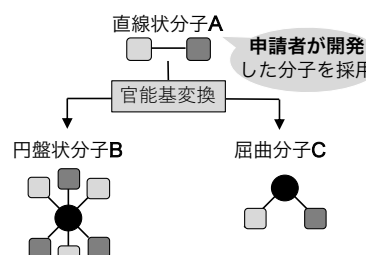


図 2. 研究コンセプト。

### 3. 研究の方法

これまで申請者はコンパクトな発光分子の創製を目指し、直線構造のジフェニルアセチレン (以下、トランと称す) を用いた機能分子開拓を精力的に展開してきた。トラン誘導体は古くからπ共役系に起因する電子材料としての応用が期待されてきたが、それらは *trans-bend* 型構造の非蛍光性励起状態を経由することから、蛍光材料としては注目されてこなかった。その *trans-bend* 構造への内部転換を抑制できれば、蛍光材料として利用できると考え、申請者はトランの一方のベンゼン環にフッ素原子の導入を着想した。その結果、生成したフッ素化トランは結晶状態で最大 0.96 もの蛍光量子収率 ( $\Phi_{PL}$ ) を示し、新たな固体発光材料としての有用性を明らかにしてきた。フッ素化トラン誘導体の合成的応用として、本研究では合成科学的手法により、円盤状分子や屈曲分子へ変換し、それらの液晶性ならびに光学特性を精査し、新たな温度応答性の蛍光分子の新規に探索することとした。

本研究では、標的分子の「分子合成」→「液晶性評価」→「光学特性評価」による、迅速な分子探索を目指した (図 3)。液晶性評価には、偏光顕微鏡 (POM) を用いた光学組織評価と示差走査熱量系 (DSC) を用いた相転移エネルギー評価を検討した。光学特性評価には、希薄溶液および結晶状態の吸収挙動と発光挙動を精査した。

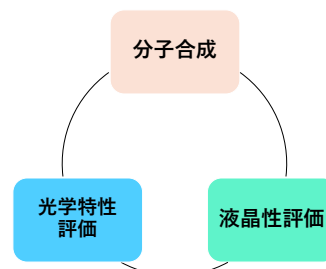


図 3. 研究方法。

### 4. 研究成果

- (1) フッ素化トラン型直線状分子の遷移金属触媒による [2+2]環化三量化反応による円盤状分子の創製

はじめに、直線状分子であるフッ素化トランを用いたコバルト触媒による[2+2+2]環化三量化反応によるフッ素化ヘキサアリアルベンゼン誘導体の合成と熱物性・光学特性評価を検討した。本研究で検討するヘキサアリアルベンゼンとして、周辺位芳香環にフッ素原子をもたない非フッ素化ヘキサアリアルベンゼン **1Aa** と **2Aa**, 周辺位芳香環が全てフッ素化された全フッ素化ヘキサアリアルベンゼン **1Ca** と **2Ca**, そして一部(3個)の芳香環のみがフッ素化された部分フッ素化ヘキサアリアルベンゼン **1Ba-f** と **2Ba-f** を設計し、合成評価を行なった (図4)。のちの合成項でも記載するが、本合成反応では2種の位置異性体 (1,2,4-置換体と1,3,5-置換体) が同時に得られることから、それぞれを分離、検討することとした。

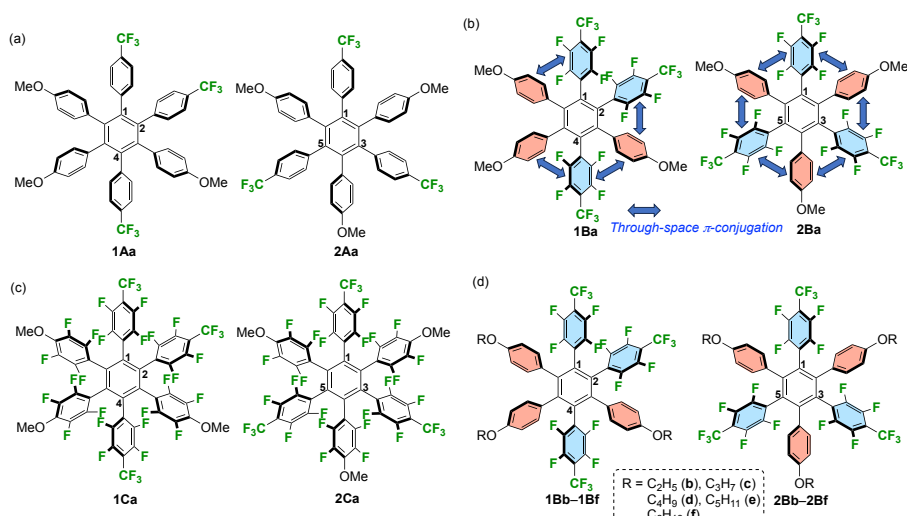


図4. 本研究で合成した非フッ素化/フッ素化ヘキサアリアルベンゼン誘導体.

#### 【分子合成】

ヘキサアリアルベンゼンの合成において、最も簡便かつ効率的な合成法として、遷移金属を触媒とした[2+2+2]環化三量化反応が挙げられる。なかでもコバルトは地中に豊富に存在する低毒性の金属資源であり、その有効利用は環境面でも重要である。本研究でも、コバルトを触媒としたフッ素化ヘキサアリアルベンゼンの合成に着手した。

表1および表2に、メトキシ基を有するフッ素化トラン **3B** を代表基質として採用し、コバルト触媒による[2+2+2]環化三量化反応の条件を検討した。その結果、ジコバルトオクタカルボニル ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) が最適な触媒であることが判明し、1,4-ジオキサン溶媒中、還流温度で反応させると、1,2,4-置換生成物 **1Ba** と1,3,5-置換生成物 **2Ba** がそれぞれ50%と35%で得られることがわかった。この際、反応はコバルトシクロペンテンを中間体として、3個目のアルキンが配位・挿入する時に2種の位置異性体が同時に生成することから、本反応は単一の合成ステップで2種の異性体を同時に生成する効率反応であることが明らかになった。最適条件を用いて、非フッ素化トラン、全フッ素化トラン、そして各種アルコキシ鎖を有する部分フッ素化トランを用いた[2+2+2]環化三量化反応を検討した。それぞれ位置異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離でき、いずれも中程度から良好な収率で生成することがわかった。得られた化合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーと再結晶により精製し、熱物性ならびに光学特性を調査するのに十分な純度であることを確認した。

#### 【熱物性評価】

非フッ素化ヘキサアリアルベンゼン **1Aa/2Aa** と全フッ素化ヘキサアリアルベンゼン **1Ca/2Ca** はいずれも液晶性を示さず、結晶-等方相転移のみが観察された。また、部分フッ素化ヘキサアリアルベンゼン **1Ba-f/2Ba-f** の相転移挙動を調査したところ、エトキシ鎖を有する1,2,4-置換体 **1Bb** のみ液晶性が観察された (図5)。すなわち、DSC測定により、降温過程のみで等方相-液晶相転移と液晶-結晶相転移が観察されるモノトロピック液晶であることが判明した。また、液晶

表1. 分子合成における条件検討(1).

| Entry | Catalyst   | Equiv. of Zn | Additive (Equiv.)      | Yield <sup>a</sup> /% of 1Ba + 2Ba | Recovery <sup>a</sup> /% of 3B |
|-------|--|--------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 1     | Co(dppb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 1.0          | —                      | None                               | 81                             |
| 2     | Co(dppp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 1.0          | —                      | None                               | 60                             |
| 3     | Co(dppe) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 1.0          | —                      | None                               | 71                             |
| 4     | Co(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1.0          | —                      | 4                                  | 72                             |
| 5     | Co(dppf) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 1.0          | —                      | 4                                  | 67                             |
| 6     | Co(dppp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 2.75         | —                      | None                               | 20                             |
| 7     | Co(dppp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 0.5          | —                      | None                               | 100                            |
| 8     | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>                  | 1.0          | ZnI <sub>2</sub> (0.1) | 12                                 | 82                             |
| 9     | Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>                  | 1.0          | ZnI <sub>2</sub> (0.2) | 19                                 | 57                             |

<sup>a</sup> Determined by <sup>19</sup>F NMR.

表2. 分子合成における条件検討(2).

| Entry | X/ mol% | Solvent            | Yield <sup>a</sup> /% of 1Ba | Yield <sup>a</sup> /% of 2Ba | Recovery <sup>a</sup> /% of 3B |
|-------|---------|--------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1     | 10      | 1,4-Dioxane        | 43                           | 23                           | 0                              |
| 2     | 20      | 1,4-Dioxane        | 50                           | 35                           | 0                              |
| 3     | 50      | 1,4-Dioxane        | 16                           | n.d.                         | n.d.                           |
| 4     | 100     | 1,4-Dioxane        | 16                           | n.d.                         | n.d.                           |
| 5     | 20      | Toluene            | 20                           | 4                            | 51                             |
| 6     | 20      | CH <sub>3</sub> CN | 0                            | 0                            | 91                             |
| 7     | 20      | THF                | 0                            | 0                            | 100                            |

<sup>a</sup> Determined by <sup>19</sup>F NMR.



状態において POM 観察の結果、樹状の光学組織が観察され、その結果よりカラムナー相の発現が示唆された。しかし、予想に反し、他のアルコキシ鎖および位置異性体では液晶相は観察されなかった。この結果は、メソゲンのフッ素原子やアルコキシ鎖長変化に応じて、結晶性が鋭敏に変化したために、ごく限られた基質のみで液晶相を発現したと予想される。

#### 【光学特性評価】

次に、各種フッ素化/非フッ素化ヘキサアリアルベンゼン誘導体を用い、ジクロロメタン希薄溶液 ( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) および結晶状態での光学特性を精査した。はじめに、非フッ素化誘導体 **1Aa/2Aa**、全フッ素化誘導体 **1Ca/2Ca**、そして部分フッ素化誘導体 **1Ba-f/2Ba-f** を用いて、ヘキサアリアルベンゼン構造中に導入されたフッ素原子の効果を明らかにすることとした (図 6)。

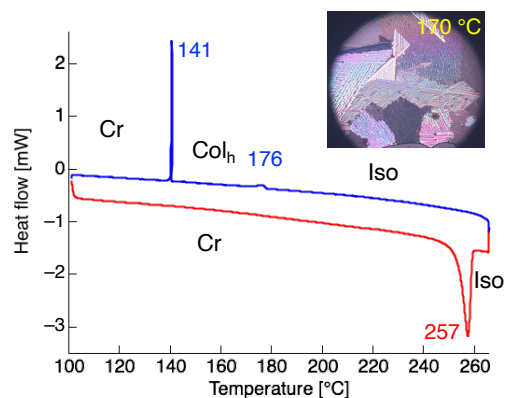


図 5. エトキシ置換 1,2,4-置換体 **1Bb** の DSC サーマグラム (第二昇温-降温過程) と POM 画像。

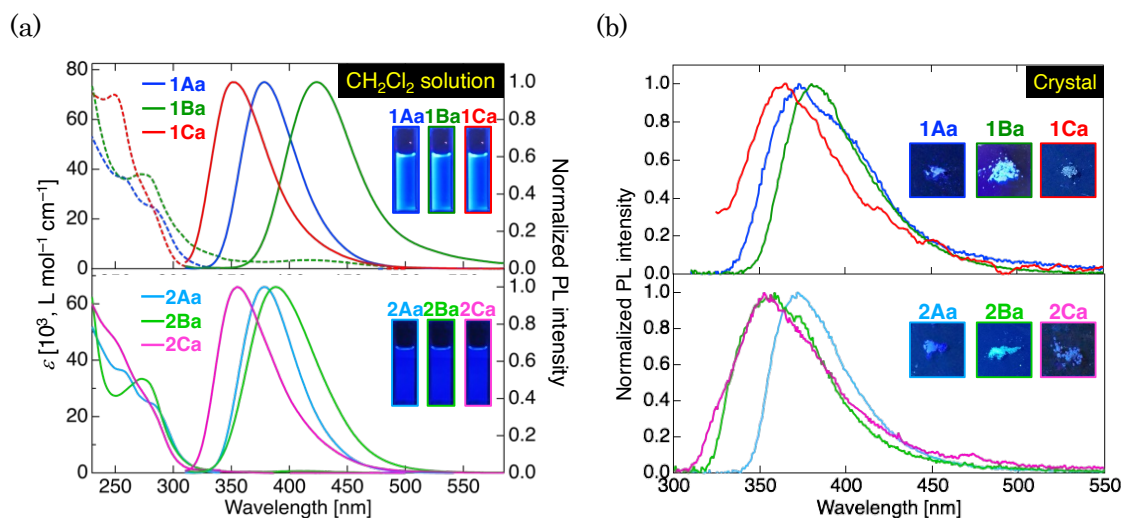


図 6. (a) 非フッ素化誘導体 **1Aa/2Aa**、部分フッ素化誘導体 **1Ba/2Ba**、そして全フッ素化誘導体 **1Ca/2Ca** のジクロロメタン溶媒中における吸収・発光スペクトル。 (b) 各誘導体の結晶状態における発光スペクトル。

非フッ素化誘導体の 1,2,4-異性体 **1Aa** と 1,3,5-異性体 **2Aa** はジクロロメタン溶媒中、同様の吸収挙動ならびに PL 挙動を示した。同様に、全フッ素化誘導体の **1Ca** と **2Ca** もまた、互いに同様の吸収および PL 特性を示すことが判明した。一方、興味深いことに、部分フッ素化誘導体の 1,2,4-異性体 **1Ba** は約 424 nm に極大発光波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) を示す水色蛍光を示したが、一方 1,3,5-異性体 **2Ba** の  $\lambda_{\text{PL}}$  は約 36 nm のブルーシフトを引き起こし、濃青色を示すことがわかった。特筆すべきことに、 $\Phi_{\text{PL}}$  は、**1A/2A** シリーズと **1C/2C** シリーズはともに 0.11~0.19 と低い  $\Phi_{\text{PL}}$  であったが、部分フッ素化された **1B/2B** シリーズの  $\Phi_{\text{PL}}$  はそれぞれ **1Ba** が 0.45 と **2Ba** が 0.37 と  $\Phi_{\text{PL}}$  が増大する結果となった。この結果は、電子豊富な芳香環と電子不足な芳香環が互いに隣り合うことで周辺位の芳香環間でスルースペース相互作用がはたらいたためだと推察している。

一方、結晶状態では、ヘキサアリアルベンゼン中のフッ素原子の導入数によって  $\lambda_{\text{PL}}$  が変化したが、1,2,4-異性体と 1,3,5-異性体間ではそれほど大きな相違は見られなかった (図 6b)。しかし、 $\Phi_{\text{PL}}$  について、**1Aa** や **1Ca** と比較して、**1Ba** の  $\Phi_{\text{PL}}$  は最も高く、0.48 であった。1,3,5-異性体については、**1Ab** と **1Bb** の  $\Phi_{\text{PL}}$  が 0.30~0.32 と中程度であったが、**1Cb** の  $\Phi_{\text{PL}}$  は最も低い 0.15 となった。 $\Phi_{\text{PL}}$  の変化は結晶状態の変化に起因し、結晶構造が明確になっていない現状では、これ以上考察できていない。しかし、部分フッ素化された **1Bb** の結晶構造解析から、分子間  $\text{H} \cdots \text{F}$  水素結合の形成が示唆され (図 7)、それらの分子間相互作用が分子運動による無輻射失活が抑制されたためだと推察している。

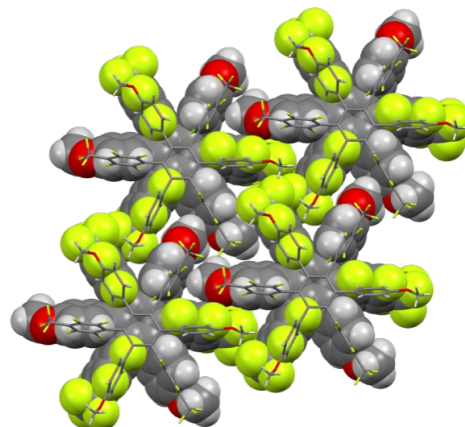


図 7. 化合物 **1Bb** の結晶中のパッキング構造。

次にアルコキシ鎖長の変化が光学特性に与える影響を明らかにするため、エトキシ基を有する **1Bb/2Bb** からヘキシルオキシ基を有する **1Bf/2Bf** までの部分フッ素化ヘキサアリアルベンゼン誘導体を合成し、ジクロロメタン溶液および結晶状態の PL スペクトルを検討した (図 8)。

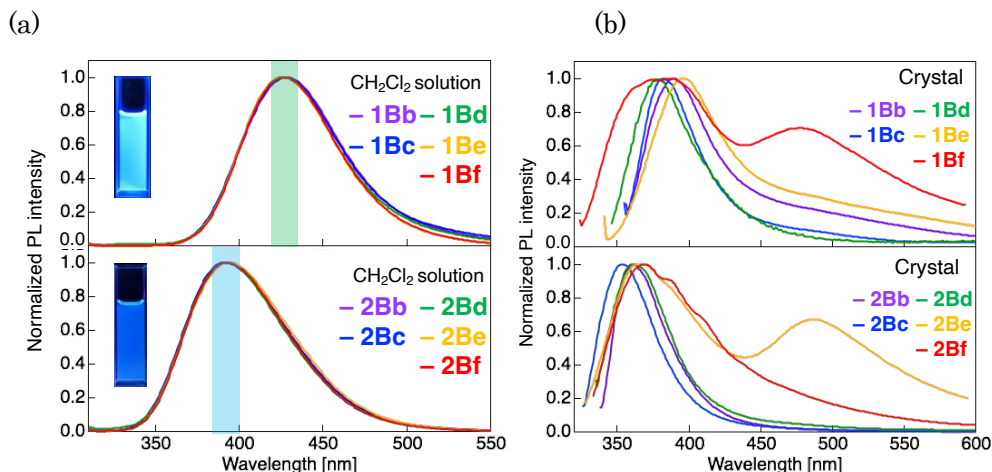


図 8. (a) 部分フッ素化誘導体 **1Bb-f/2Bb-f** のジクロロメタン溶媒中における吸収・発光スペクトルと (b) 結晶状態における発光スペクトル。

ジクロロメタン溶液状態において、1,2,4-異性体 **1Bb-f** は約 425 nm に  $\lambda_{PL}$  をもつ単一の PL バンドが観察され、1,3,5-異性体 **2Bb-f** の  $\lambda_{PL}$  は約 34 nm ブルーシフトした PL スペクトルが得られた。いずれもメトキシ置換 **1Ba/2Ba** と同様の PL 挙動であり、この結果は希薄溶液中ではアルコキシ鎖長が PL 挙動に影響を与えないことを示唆している。この位置異性体間の  $\lambda_{PL}$  の違いも分子内のスルースペース相互作用の寄与の大きさによるモノだと推察している。一方、結晶状態では比較的鎖長の長い **1Bd-f** および **2Bd-f** において、短波長側の PL バンドとともに、約 500 nm 付近にも PL バンドが観察された。結晶状態の PL 挙動を調査している時、興味深い現象が観察された：再結晶で得られた白色結晶に UV を照射したところ、照射部分が黄色に変化し、フォトクロミズム性の発現が観察された (図 9)。代表的に、ブチルオキシ鎖を有する 1,2,4-異性体 **1Bd** と 1,3,5-異性体 **2Bd** を用い、UV 照射前後の PL スペクトルを調査したところ、UV 照射とともに、短波長側の PL 強度は低下し、長波長側の PL 強度が増大することがわかった。さらに UV 照射前後の粉末 X 線回折測定より、UV 照射前後で異なる凝集構造へ変化していることも明らかになった (図 10)。この結果は、結晶状態でフォトクロミズムを示すことを示唆している。しかし、可視光照射や熱による逆反応は見られず、フォトクロミズムに関するさらなる調査は現在検討中である。

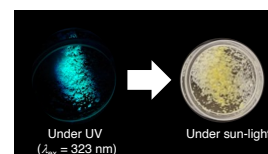


図 9. **1Bd** の UV 照射前後のサンプルの様子。

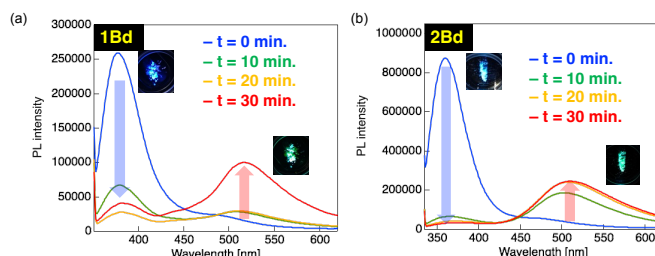
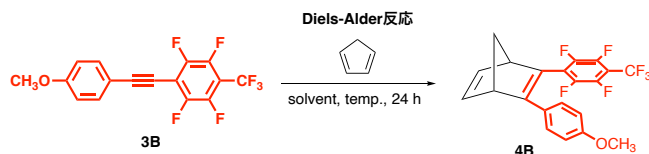


図 10. **1Bd/2Bd** の UV 照射に伴う PL スペクトル変化。

(2) フッ素化トラン型直線状分子をジェノフィルとした Diels-Alder 反応による屈曲分子の創製  
フッ素化トランの炭素-炭素三重結合の官能基化を基盤とした新規分子の創製を目指し、次に、Diels-Alder 反応についても検討を行なった。すなわち、シクロペンタジエンと親ジェンとしてフッ素化トラン **3B** との反応を検討した。その結果を表 3 にまとめる。これまでに反応溶媒と反応温度を種々検討したところ、反応溶媒の利用は効率的ではなく、反応溶媒を用いない条件が最高収率を与える結果となった (37% NMR 収率)。さらなる収率向上を目指し、反応温度の最適条件やシクロペンタジエンの当量数を再検討が必要である。今後、最適条件の探索ののち、種々のアルコキシ鎖をもつフッ素化トラン誘導体 **3B** を用いた Diels-Alder 反応を検討し、得られた生成物の熱物性ならびに光学特性を評価し、迅速な温度応答性蛍光分子の創製を目指す。

表 3. 化合物 **3B** とジェンとの Diels-Alder 反応における条件検討。



| Entry | solvent     | temp. (°C) | yield (%) of <b>4B</b> |
|-------|-------------|------------|------------------------|
| 1     | toluene     | 60         | 0                      |
| 2     | toluene     | 60 to 150  | 12                     |
| 3     | toluene     | 150        | 0                      |
| 4     | toluene     | 180        | 0                      |
| 5     | 1,4-dioxane | 150        | 0                      |
| 6     | none        | 150        | 37                     |

Yields were determined by  $^{19}\text{F}$  NMR.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Wang Yizhou, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu   | 4. 巻<br>266                   |
| 2. 論文標題<br>Effects of peripheral ring fluorination on the photophysical properties of hexaarylbenzenes | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Fluorine Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>110086 ~ 110086 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.jfluchem.2023.110086  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Wang Yizhou, Yamada Shigeyuki, Yasui Motohiro, Konno Tsutomu  | 4. 巻<br>16              |
| 2. 論文標題<br>Unsymmetrical and C3-Symmetrical Partially Fluorinated Hexaarylbenzenes: Effect of Terminal Alkoxy Chain Length on Photophysical and Thermophysical Behavior | 5. 発行年<br>2024年         |
| 3. 雑誌名<br>Symmetry  | 6. 最初と最後の頁<br>314 ~ 314 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.3390/sym16030314  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>王 逸舟, 山田重之*, 今野 勉          |
| 2. 発表標題<br>含フッ素ヘキサアリアルベンゼンのフォトクロミック特性 |
| 3. 学会等名<br>第45回フッ素化学討論会               |
| 4. 発表年<br>2022年 ~ 2023年               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>王 逸舟, 盛田雅人, 山田重之, 今野 勉       |
| 2. 発表標題<br>含フッ素ヘキサアリアルベンゼン誘導体の合成と発光特性評価 |
| 3. 学会等名<br>2021年光化学討論会                  |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>王 逸舟, 山田重之, 今野 勉                |
| 2. 発表標題<br>含フッ素ヘキサアリアルベンゼンの光学特性におけるフッ素導入効果 |
| 3. 学会等名<br>第44回フッ素化学討論会                    |
| 4. 発表年<br>2021年                            |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|