

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19116

研究課題名(和文) 基底状態メカノクロミズムを示すフルオレニリデンアクリダンの研究

研究課題名(英文) Investigation for fluorenylidene-acridane that shows ground state mechanochromism

研究代表者

松尾 豊 (Matsuo, Yutaka)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任教授

研究者番号：00334243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：機械的な刺激にตอบสนองして吸収色を変えるフルオレニリデン-アクリダンを合成した。見た目の色が変わる機序を分子のコンフォメーション変化に由来するものと特定し、それらは固体のモルフォロジにより制御されることを明らかにした。また、折れ曲がり型とねじれ型の二種類のコンフォーマーについて、両方ともX線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。それにより、吸収色が電荷移動吸収のON, OFFにより変化していることを明確にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械的刺激や圧力により見た目の色が大きく変わる材料は世の中にあまりなく、押すと黄色から深い緑色に変わる分子を新たに創製した。感圧紙や歯科医で用いられる咬合紙では圧力があるとカプセルに封入された色素が外に出て色がつくが、この分子では分子の形状が変化して分子のみで大きく色が変わる。そしてこの時、電気の流れやすさも変わる。このような特異な性質を利用して、圧力センサーなどへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We synthesized Fluorenylidene-acridanes that changes their absorption colors by mechanical stimuli. We elucidated that the mechanism of this appearance change is based on conformational change of the molecules, which can be controlled by morphological change in the solid. We also achieved X-ray single crystal structures determination of both folded and twisted conformers. This revealed that absorption color change was governed by switching charge transfer absorption.

研究分野：材料化学, 有機化学, 物理化学

キーワード：アクリダン フルオレン アクリジニウム クロミズム メカノクロミズム 有機半導体 色素 刺激応答性材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光電変換機能、発光機能、電荷輸送機能などはたらしきをもつ有機化合物は、今世紀に入り有機エレクトロニクスデバイスの進展を支える物質群として、益々研究が活発になっている。電気を通す有機化合物は有機半導体として我が国で1954年に発見され、その研究の流れで物質の機能研究が重層的に行われ、有機ELディスプレイ、有機薄膜太陽電池などが世界で実現している。このように新しい、あるいは優れた機能を有する有機化合物、とりわけ電気を流す有機半導体となる電子共役系化合物や、光吸収や発光に特徴的な物性を示す有機化合物は、新しいデバイスや産業の創出に繋がる我が国で重要な研究対象である。

申請者らは有機薄膜太陽電池に用いる長波長光吸収が可能な電子ドナー材料を開発する過程で、5 共役系と7 共役系を連結したフルオレニリデン-アクリダンを設計・合成した。この結晶は薄い黄色、砕いて粉にすると濃い緑色(量が多いときは見た目に黒色)へ変化する新しい物質を発見した(図1)。通常の有機化合物は粉のときにうすい色、結晶になると見た目に濃い色になる。これは固体中、分子のフロンティア軌道エネルギー(HOMO, LUMO準位)が関連し、固体としてのHOMO-LUMOエネルギー差が分子単独に比べて縮小するためである。この常識に反する新しい現象を見いだした。また、機械的な刺激により色がドラスティックに変わる物質も非常にまれである。機械的な刺激により発光色が変化するという物質の研究は多い。しかし、今回の化合物は、機械的な刺激により吸収色が変化するものである。発光色の変化、すなわち励起状態のメカノクロミズムは広く研究されているが、吸収色の変化、つまり基底状態でのメカノクロミズムの研究はこれまでにほとんどなかった。これは外部刺激による励起状態の変化に比べ、基底状態の変化は鋭敏に起こらないためである。

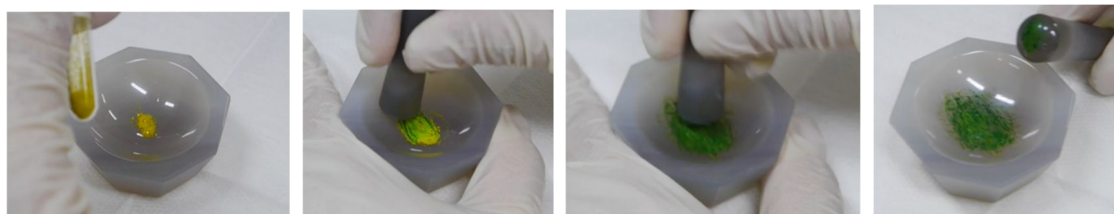


図1. 機械的刺激により深色化する基底状態メカノクロミズム現象

2. 研究の目的

この新しい基底状態メカノクロミズムと粉にして色が濃くなる他にない性質をもつ物質・フルオレニリデン-アクリダン(図2)について、新しい機能の背後にあるサイエンスを深く追求し、機能物質として実用化可能性を検討することを目的とする。この基底状態のメカノクロミズムはフルオレニリデン-アクリダンのコンフォーマー変化で説明され、結晶中でパッキングフォースにより folded コンフォーマーのみとなり、結晶を砕くとアモルファス領域において folded コンフォーマーと有効共役長が長く電荷移動遷移による長波長光吸収が可能な twisted コンフォーマーの間で平衡が起こるためと現在考えている。固体中のコンフォーマー間の平衡について、その学術基盤を確立することも目的とする。

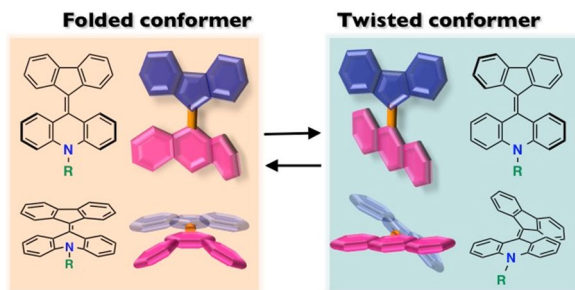


図 2. フルオレニリデン-アクリダンの分子構造と Folded 及び Twisted コンフォーマー

3. 研究の方法

本研究では、フルオレニリデン-アクリダンの特異な基底状態メカノクロミズムおよび機械的刺激に対する深色効果について、その背景にある学術基盤を確立し、系統的な合成を行って材料に幅を持たせ、力学/光学/電子情報を変換するデバイスなど、1つの情報から2つの異なる種類の情報を出力する新しいデバイスを創出する応用研究へ進展させることを目的とする。合成化学と有機エレクトロニクスデバイス開発の双方の視点から研究を進展させる、次に挙げる研究を計画している。

(1) フルオレニリデン-アクリダン誘導体の系統的合成

現在のところ、フルオレニリデン-アクリダンは下記の図3のスキームにより合成される。窒素原子上に置換基を置けることが特長であり、メチル基やアルキル基をこれまでに導入している。

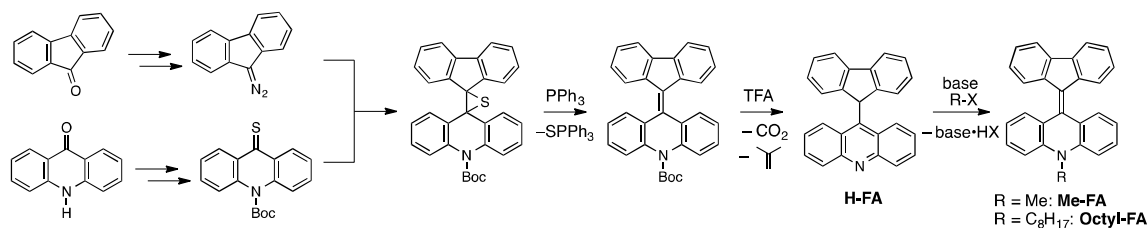


図 3. フルオレニリデン-アクリダン誘導体の合成ルート

本研究では、まずは単純なアプローチであるが、folded と twisted のコンフォーマーがどちらに偏るかは電子共役系の電子状態と置換基の立体障害により制御されうることから、窒素原子上に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等の置換基を導入した誘導体を系統的に合成する。得られた化合物について、光吸収特性、発光特性、電気化学特性、電荷移動特性、熱物性等を評価する。X線結晶構造解析により構造を明らかにし、基底状態のメカノクロミズム挙動を評価し現在のフルオレニリデン-アクリダン(図3のMe-FA)と比較する。

図4に、各種フルオレニリデンアクリダン誘導体の合成ルートを示す。アルキル基の導入については方法論が確立しており、脱離基としては TfO⁻ が有用である。すでに合成済の Me, Octyl 誘導体以外に、Et, ⁿBu, ⁱPr, CH₂SiMe₃ などのアルキル基を検討する。アリール基の導入法は未だ見つかっていない。一般的には、触媒と塩基存在下 ArBr との反応によりアミノ化を行うが、フルオレニリデン-アクリダンは求核性が低く反応しにくく、銅塩など酸化剤存在下で酸化され二量化することからより繊細な条件検討

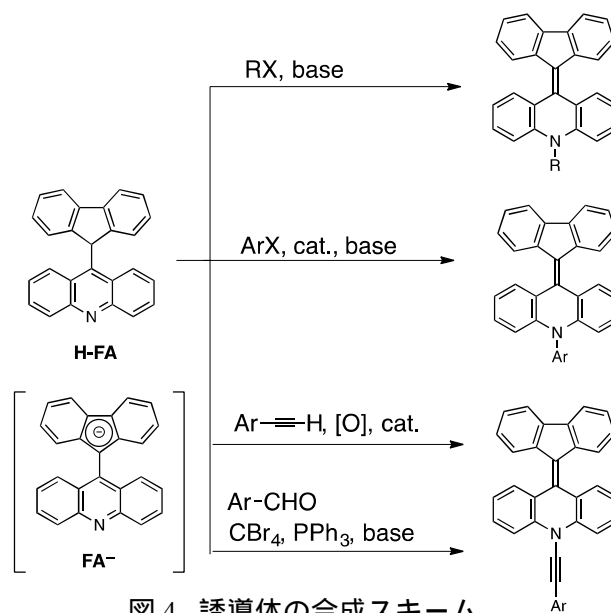


図 4. 誘導体の合成スキーム

が必要である。幸い、**H-FA** からの脱プロトン (FA^- , 図4) が可能なので、これを用いての反応性向上が見込める。アルキニル基導入についても同様に検討を行う。一般には2級アミンと末端アルキンとの酸化反応で合成するが、上述の通り **H-FA** は酸化されやすいため酸化条件の検討が必要である。アルキンの活性化に触媒ではなく等量の金属塩を使うことで酸化を回避できる可能性もある。

(2) 有機エレクトロニクスデバイスの作製と評価

有機半導体としての基本的な特性を評価するため、空間電荷制限電流に基づく電荷移動評価を行うとともに、系統的に合成したフルオレニリデン-アクリダン電子ドナーまたは電子アクセプターとして用いた有機薄膜太陽電池を作製し、エネルギー変換特性を調べる。アクセプター性を有する 5π 電子系とドナー性を有する 7π 電子系を連結した本系は可視から近赤外領域に強い電荷移動吸収を示すので、有機薄膜太陽電池の有機発電層材料としてそもそも有望である。また *twisted* コンフォーマーは電子移動度を示し、また電子を受容するとねじれ解消の安定化を受ける機序により電子親和性をもつことから、非フラレン電子アクセプターとして使える可能性がある。また、ペロブスカイト太陽電池の電荷輸送材料や両極性の有機電界効果トランジスタ、有機 EL 素子の電荷注入材料としての利用など、幅広く有機半導体としての可能性を検討する。

(3) 力学/光学/電子情報のスイッチング素子としての応用の探索

機械的な刺激により色が変わり電荷輸送特性が変わることから、機械的な情報(圧力など)を色と電子的な情報へと変換するデバイスの構築が可能かどうか検討する。具体的には色が変化するタッチセンサーが作れないか検討する。また、現状では、元の *folded* コンフォーマーに戻すためには溶媒蒸気に曝すことが必要であるので、熱などにより *folded* コンフォーマーに結晶化できないか検討する。

4. 研究成果

フルオレニリデンアクリダンの N 上の置換基を変更し、アリール基を導入することに成功した。これまでの合成ルートでは、フルオレニルアクリジンから N 上に置換基を入れるプロセスを用いていたが、この方法ではアルキル基の導入にのみ成功しておりアリール基は導入できなかった。今回採用した方法では、事前に N 上にアリール基を導入したチオアクリドン合成し、これとジアゾフルオレノンとを反応させた後硫黄を引き抜くという合成経路とし、各種アリール基(フェニル, 4-ビフェニル, 4-ニトロフェニル, 4-ブロモフェニル, 4-フルオロフェニル, 4-アニシル)を N 上に持つフルオレニリデンアクリダン合成することに成功した (図5)。

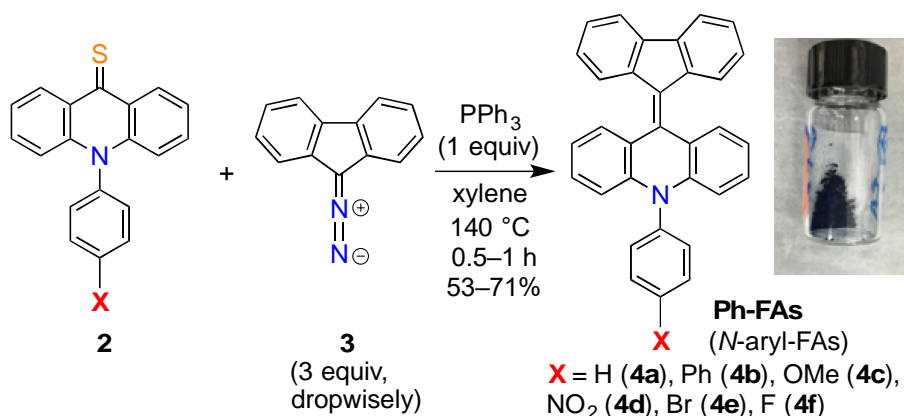


図5 フルオレニリデンアクリダン誘導体の合成

これらの分子は各種スペクトル測定によりキャラクタリゼーションを行った。ビフェニル及びニトロフェニルを持つものについては単結晶 X 線結晶構造解析にも成功し、特にニトロフェニル体については、多形が存在することがわかった。この結晶多形は分子のコンフォーマーの違いであり、フルオレニリデンアクリダン特有の屈曲体および交差体のそれぞれの構造を確認した (図 6)。

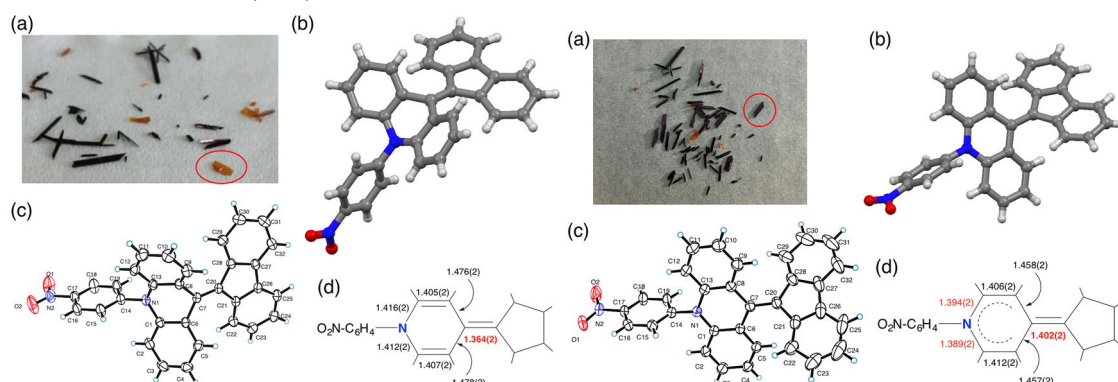


図 6 folded と twisted コンフォーマー

このことは、overcrowded alkenes (混み合いすぎたアルケン) である Bis(tricyclic) Aromatic Enes (二重結合の両側に三環芳香族基がある化合物) において、一つの化合物から屈曲体と交差体の両方の構造の X 線構造解析に成功した、初めての例である。以前合成した N 上メチル基のフルオレニリデンアクリダンについては、銀塩を用いた酸化により一電子酸化された陽イオン塩が得られた。中性のものとは濃い緑色を呈し、おそらく交差体のコンフォーマーをとっているものと考えられる。得られた 4-ニトロフェニルフルオレニリデンアクリダンは機械的刺激もしくは溶媒蒸気に曝すことにより緑色へ変化し、熱をかけることで再び黄色になることを確認した (図 7)。

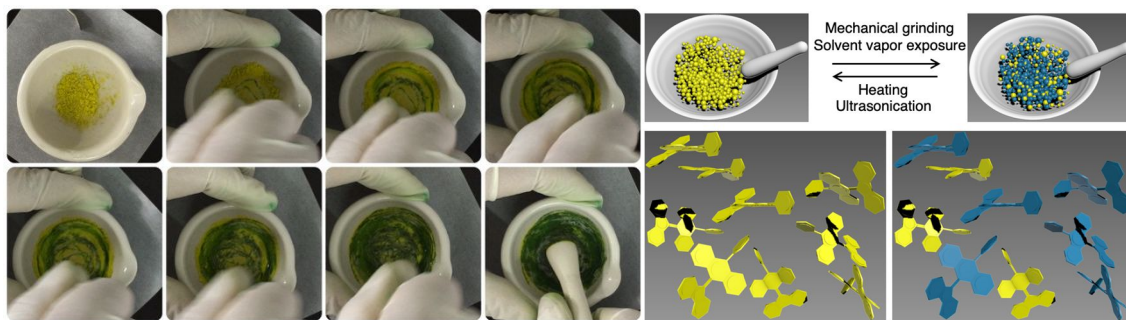


図 7 メカノクロミズムの様子と模式図

フルオレニリデン-アクリダンおよび類縁体のコンフォーマー変化について軌道計算を行い、folded と twisted コンフォーマーのどちらが優位かを系統的に検討した。また、デバイスを作製し、電子移動度およびホール移動度の測定を行うことでフルオレニリデンアクリダンの持つ物理化学的な特性も解明できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Yutaka Matsuo, Ya Wang, Hiroshi Ueno, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada
Mechanochromism, Twisted/Folded Structures Determination, and Derivatization of N-Phenyl Fluorenylidene-Acridane
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, in press. [DOI: 10.1002/anie.201902636] 査読有

Yutaka Matsuo, Chu-Guo Yu, Takafumi Nakagawa, Hiroshi Okada, Hiroshi Ueno, Tian-Ge Sun, Yu-Wu Zhong
Reduced Knoevenagel Reaction of Acetetracenylen-1,2-dione with Acceptor Units for Luminescent Tetracene Derivatives
J. Org. Chem. **2019**, *84*, 2339-2345. [DOI: 10.1021/acs.joc.8b03083] 査読有
Tsuyoshi Suzuki, Hiroshi Okada, Takafumi Nakagawa, Kazuki Komatsu, Chikako Fujimoto, Hiroyuki Kagi, Yutaka Matsuo
A Fluorenylidene-Acridane That Becomes Dark in Color upon Grinding - Ground State Mechanochromism by Conformational Change *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 475-482. [DOI: 10.1039/c7sc03567e] 査読有
Jinjia Xu, Atsuro Takai, Alisa Bannaron, Takafumi Nakagawa, Yutaka Matsuo, Manabu Sugimoto, Yoshitaka Matsushita, Masayuki Takeuchi
A Helically-Twisted Ladder Based on 9,90-Bifluorenylidene: Synthesis, Characterization, and Charge Transport Properties *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 780-784. [DOI: 10.1039/c7qm00583k] 査読有

〔学会発表〕(計4件)

Yutaka Matsuo, Ya Wang
Synthesis, Structures, and Ground State Mechanochromism of N-Phenyl Substituted Fluorenylidene-Acridane 日本化学会第98春季年会, 2018
松尾 豊, 王 亜, 中川 貴文, 岡田洋史, 上野 裕
フルオレニリデン-アクリダンの合成, 構造と基底状態メカノクロミズム, 日本化学会第98春季年会, 2018
松尾 豊, 王 亜, 上野 裕, 中川 貴文, 岡田洋史
N-フェニル置換フルオレニリデン-アクリダンの合成, 構造と基底状態メカノクロミズム, 第29回基礎有機化学討論会 2018
Yutaka Matsuo, Tsuyoshi Suzuki, Ya Wang, Hiroshi Okada, Takafumi Nakagawa
Fluorenylidene-acridane, A Molecule That Becomes Dark Color When Its Crystals Are Ground, 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 2017)(国際学会), 2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

東大工学部プレスリリース
力を加えると大きく色が変わる分子を発見 ~新規の機能性材料への応用に期待~
https://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_201711161635263335245369.html

ホームページ等

<http://www.matsuo-lab.net>

6. 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。