

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05457

研究課題名(和文) 多彩な発光色を示す凝集誘起発光分子の創製とメカノフルオロクロミック特性の解明

研究課題名(英文) Synthesis of aggregation-induced emission (AIE) molecules displaying various emission colors and elucidation of their mechanofluorochromic (MFC) properties

研究代表者

村岡 宏樹 (Muraoka, Hiroki)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：50546934

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)：本研究では、テトラ(2-チエニル)エチレン骨格を基軸とした蛍光分子の合成と発光特性評価を実施した。研究成果として、合成した蛍光分子が、1) 凝集に伴い分子内運動が抑制されることで発光強度が増加する凝集誘起発光(AIE)特性を有すること、2) 分子構造の違いに応じて多彩な固体発光を示すこと、3) 外部からの機械的刺激に反応して固体発光色が変化するメカノフルオロクロミズム(MFC)を示すことを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メカノフルオロクロミズム(MFC)特性を有する発光分子、すなわちMFC分子は、「センサー」や「メモリー」など機能性固体発光材料としての応用が期待され、注目されている。本研究では、テトラ(2-チエニル)エチレン骨格を基軸としたMFC分子ライブラリーを構築し、固体構造(分子配列と分子間相互作用)が寄与するMFC特性の発現と制御に必要な分子構造の電子的・構造的要因に関する知見を得た。本研究成果は、MFCメカニズムの解明とMFC分子設計のための重要な基礎データを提示し、将来のMFC材料開発へつながることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we designed and synthesized fluorescent molecules based on a tetra(2-thienyl)ethylene scaffold, and fully characterized their emission properties. As the research results, we demonstrated that the synthesized fluorescent molecules (i) possess aggregation-induced emission (AIE) characteristics (that is, the enhancement of emission due to restriction of intramolecular motion upon the formation of aggregates), (ii) display various solid-state emission colors depending on their molecular structures, (iii) exhibit mechanofluorochromism (MFC), referring to the change in solid-state emission color in response to external mechanical stimuli.

研究分野：有機光機能化学

キーワード：凝集誘起発光分子 固体構造 固体発光 分子間相互作用 メカノフルオロクロミズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メカノフルオロクロミズム (MFC: Mechanofluorochromism) は、磨砕などの外部からの機械的刺激に反応して固体発光色が変化する現象である。外部刺激によって固体状態の分子配列が崩れ、分子間相互作用の種類や強さが変化し、発光波長がシフトすることで発現する。MFC に関する研究は、分子の集合構造と蛍光特性の関係解明、センサーやメモリーなどへの応用可能な機能性固体発光材料の創製につながるため、基礎と応用の両面から活発に行われている。MFC は固体中の分子配列 (分子間相互作用) の変化が鍵プロセスとなるため、その発現には、固体中の分子配列 (分子間相互作用) の緻密な制御が必要とされる。しかしながら、固体中の分子配列を分子設計段階で正確に予測することは容易ではなく、現状においては MFC 分子の自由設計は困難である。そのため、分子配列の自在制御を実現するための分子の電子的・構造的要因を解明し、MFC の確実な発現と制御を可能とする分子設計指針の確立が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、凝集誘起発光 (AIE: Aggregation Induced Emission) 活性な基本骨格を軸として様々な官能基で構造修飾した AIE 分子シリーズの MFC 特性を系統立てて評価することで、MFC 分子ライブラリーを構築し、MFC の発現と制御を可能とする AIE 分子の構造設計指針を提案することを目的とした。立体的に混み合った構造をもつ AIE 分子は、AIE 効果によって固体蛍光性が約束される。また、分子の立体的嵩高さに起因して固体中での分子間相互作用が弱く、機械的刺激で容易に分子配列が崩れ、分子間相互作用の変化に基づいて MFC の発現が可能となると予想した。標的分子として、テトラ (2-チエニル) エチレン (TTE) を基本骨格として異なるアリール基で修飾した Ar-TTE シリーズを設計した。また、TTE 骨格内のチオフェン環を柔軟なエチレン鎖で架橋した EBTTE (ethylene bridged TTE) を独自に設計し、様々なアリール基で修飾した Ar-EBTTE シリーズをもう一つの標的とした。二つの AIE 分子シリーズを合成し、MFC 物性をスクリーニングすることで研究目的の達成を目指すこととした。

3. 研究の方法

標的分子の合成と固体構造解析

基本骨格となる TTE と EBTTE のチオフェン環上のアルファ位を選択的に官能基化した後、パラジウム触媒存在下、種々のアリールカップリング試薬をカップリングさせることによって、Ar-TTE 並びに Ar-EBTTE シリーズの合成を達成する。合成した標的分子については、単結晶作製後、単結晶 X 線構造解析によって結晶構造の詳細 (分子構造、分子配列、分子間相互作用) を明らかとする。

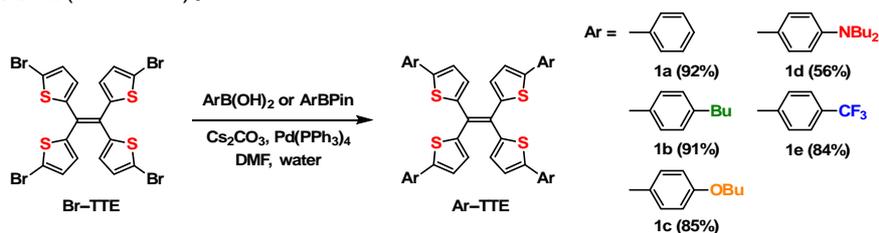
発光特性評価

まず初めに標的分子群の AIE 特性を評価する。具体的には、標的分子を親水性の有機溶媒に溶かし、貧溶媒として水を添加して凝集体を形成させ、凝集体形成に伴う発光スペクトル (発光ピーク強度、発光波長) と量子収率の変化を調査する。続いて、標的分子群の MFC 特性評価を行う。再結晶にて得た結晶性固体 (分子が規則的に配列した固体) を磨砕してアモルファス性固体 (分子が不規則に配列した固体) へと相転移させ、分子配列 (分子間相互作用) の変化に基づく発光スペクトル並びに量子収率の変化を調査する。また、結晶とアモルファス間の相転移による発光色変化 (MFC) を目視で確認する。さらに、アモルファス化した固体を加熱または溶媒蒸気に暴露することで、再結晶化による発光の復元が可能かを調査する。一連の標的分子群について、MFC の発現と可逆性の有無、MFC 特性と固体構造の相関について調べ、MFC の発現と制御に必要な分子の電子的・構造的要因を解明する。

4. 研究成果

(1) Ar-TTE シリーズの合成、固体構造解析、発光特性評価

TTE のチオフェン環上のアルファ位を選択的に臭素化することで鍵中間体 Br-TTE を合成した。引き続き、Pd 触媒と塩基存在下、Br-TTE と各種アリールボロン酸試薬をカップリングさせることによって、標的分子 1a-e の合成に成功した。これにより、Ar-TTE シリーズの系統的合成を達成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthetic routes of Ar-TTEs 1a-e

単結晶の作製に成功した4種の標的分子について結晶構造解析を行った(Figure 1)。いずれの分子も二つのアリールチエニル基がC=C二重結合に対して共平面構造を取り、残り二つのアリールチエニル基がC=C二重結合に対して直交する特異な共役構造を取ることを明らかとした。また、隣接したチオフェン間の硫黄原子間で分子内S-S相互作用の存在が認められた。C=C二重結合に対して直交した二つのアリールチエニル基が立体障害部位として分子同士の接近を制限するため、主として芳香環と芳香環の間の弱い分子間相互作用(CH-π相互作用、CH-S相互作用、π-π相互作用)が協働的に働くことによってパッキング構造を形成していることを確認した。さらに、ベンゼン環上の置換基が関与する分子間相互作用(アルキル基と芳香環の間のCH-π相互作用、トリフルオロメチル基間のF-F相互作用など)の形成が分子配列の制御に重要な役割を果たすことが示唆された。

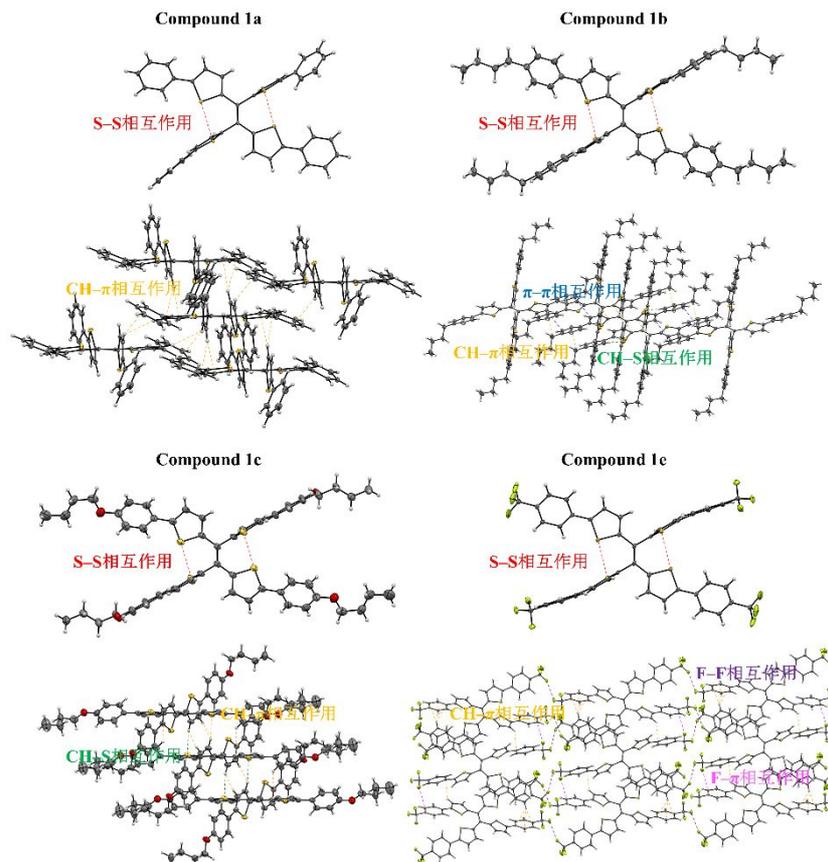


Figure 1. Crystal and packing structures of **1a**, **1b**, **1c**, and **1e**

続いて、一連の標的分子のAIE特性を評価として、各分子のTHF溶液に貧溶媒として水を混合して凝集体を形成させた際の発光スペクトルと量子収率測定を行った(Figure 2)。**1a**が溶液中で孤立分子状態にあるとき、すなわち凝集体形成前(水の割合0%)は明確な発光帯が観測されなかったが、凝集体形成後(水の割合65%)は振動構造をもつ発光帯(極大波長548 nm, 量子収率16%, 黄色発光)が観測された。従って、分子が凝集状態となることで、チエニル基とアリール基の分子内回転運動が制限され、無放射失活が抑制されることで発光性となることが証明された。水の割合を増加すると、振動構造に変化が生じ、極大発光波長が短波長側にシフトして発光色に変化が生じた(水の割合70%: 極大波長494 nm, 量子収率10%, 緑色発光; 75%: 極大波長493 nm, 量子収率0.06%, 水色発光)。この振動構造の変化は、水の割合の増加によって凝集体の粒子径が減少し、自己吸収が回避されたことで短波長側の発光ピーク強度が増加した結果と考えられる。また、水の割合を95%としたとき、振動構造をもつ発光帯が完全に消失して新たにブロードな発光帯(極大波長630 nm, 量子収率4%, 橙色発光)が出現した。水の割合が少ないときには、分子集合が遅く、分子が規則的に配列するが、水の割合が多いときには、分子凝集が速く、分子がランダムに配列する。従って、短波長側の振動構造をもつ発光帯は結晶性凝集体由来、長波長側のブロードな発光帯はアモルファス性凝集体由来と帰属した。**1b**, **1e**でも同様のAIE挙動が観測された。**1c**も類似のAIE挙動を示し、水の割合に応じて結晶性またはアモルファス性凝集体からの異なる発光帯が観測された(結晶性凝集体: 極大波長503 nm, 量子収率10%, 緑色発光; アモルファス性凝集体: 極大波長631 nm, 量子収率5%, 橙色発光)。**1d**では、凝集体形成前(水の割合0%)でも孤立分子由来のブロードな発光帯(極大波長631 nm, 量子収率<1%, 黄色発光)が観測された。ジブチルアミノ基の電子供与性共役効果によって、各ユニット間の単結合の二重結合性が増加し、分子内回転運動が抑制されたことに起因する。**1d**はアモルファス性凝集

体のみを形成し、長波長側にブロードな発光帯(極大波長 663 nm, 量子収率 3%, 赤色発光)のみが観測された。以上から、Ar-TTE シリーズが AIE 特性を有し、アリール基の違いによって分子の凝集性を制御できることを見出した。

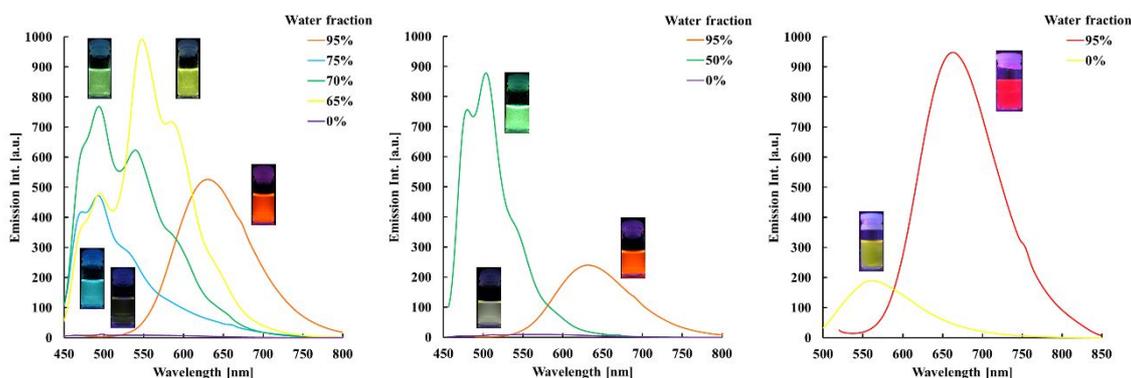


Figure 2. AIE behavior of **1a**, **1c**, and **1d** in THF/water mixtures with different water contents

最後に、一連の標的分子の MFC 特性評価として、各分子の結晶性固体を再結晶によって用意し、その機械的刺激(磨砕)に対する発光応答性を調査した (Table 1)。すべての分子の結晶性固体は可視領域に振動構造をもつ発光帯を示し、アリール基の違いに応じて緑色(**1c**)、黄色(**1a**, **1b**, **1d**)、橙色(**1e**)と多彩な発光が観察された。また、AIE 効果を反映して、すべての分子で溶液状態よりも結晶状態で量子収率の大幅な増加が認められた。**1a**, **1c**, **1d**, **1e** の結晶性固体を磨砕すると、結晶由来の発光帯が減少してブロードな発光帯が長波長側に新たに出現し、発光スペクトル変化を反映して固体発光色が劇的に変化した。磨砕前後の固体の DSC 測定から、磨砕によって分子が規則的に配列した安定な結晶状態から分子がランダムに配列した準安定なアモルファス状態へ変化していることが示された。また、磨砕後のアモルファス性固体を加熱または溶媒蒸気に暴露することで再結晶化でき、結晶性固体由来の発光の復元が可能であった。よって、**1a**, **1c**, **1d**, **1e** が結晶-アモルファス間の相転移に基づく可逆 MFC を示すことを実証した。一方、**1b** の結晶性固体は、磨砕によって発光スペクトルの振動構造が変化し、極大発光波長がレッドシフトしたが、アモルファス化に伴う長波長発光帯が出現せず、発光色の顕著な変化は見られなかった。**1b** の結晶構造解析の結果を踏まえると、複数の分子間相互作用(アルキル基の CH と芳香環の間の CH- 相互作用を含む)が協働して働くことで分子間の引力が強まり、機械的刺激に対する分子配列変化(アモルファス化)が阻害されたために MFC が発現しなかったと考察される。まとめとして、ベンゼン環上の置換基の電子的・立体的効果によって結晶中の単分子の電子状態と分子配列を制御でき、発光波長(発光色)を制御できるが、置換基によっては分子間相互作用を強化し、結晶状態を強く安定化するため、MFC の発現に不利となることを明らかとした。

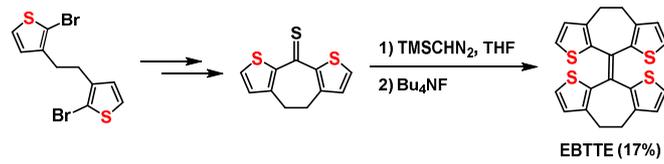
Table 1. MFC behavior of **1a-1f**

| Compound | Crystalline solid | | | Ground solid | | |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------|
| | $\lambda_{\max}^{\text{Em.}}$ [nm] | $\Phi^{\text{Em.}}$ [-] | Emission color | $\lambda_{\max}^{\text{Em.}}$ [nm] | $\Phi^{\text{Em.}}$ [-] | Emission color |
| 1a | 591 | 0.10 | | 634 | 0.05 | |
| 1b | 557 | 0.20 | | 594 | 0.09 | |
| 1c | 507 | 0.12 | | 635 | 0.06 | |
| 1d | 573 | 0.07 | | 682 | 0.05 | |
| 1e | 605 | 0.09 | | 633 | 0.04 | |

本研究遂行によって構築した「TTE 骨格を基軸とした MFC 分子ライブラリー」は、MFC 特性の発現と制御に必要な AIE 分子の電子的・構造的要因を解明するための一助となり、新たな分子設計のための有用な知見となると考えられる。

(2) Ar-EBTTE シリーズの合成、固体構造解析、発光特性評価

現在までに、基本骨格となる EBTTE の合成を達成し、固体構造と発光特性を明らかとした。1,2-ビス(2-ブロモ-3-チエニル)エタンから二段階の反応を経てチオン体を合成した。チオン体にトリメチルシリルジアゾメタンを反応させ、2-トリメチルシリル-1,3-ジチオランを発生させた後、テトラブチルアンモニウムフルオリドを作用させて脱シリル化し、逆環化反応を誘起することで EBTTE の合成を達成した (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthetic routes of EBTTE

単結晶を作製し、結晶構造解析を行った (Figure 3)。二つのジヒドロシクロヘプタジチオフェンユニットは、立体反発を避けるように C=C 二重結合に対してアンチ配座をとり、隣接したチオフェン間の硫黄原子間で分子内 S-S 相互作用の存在が認められた。また、弱い分子間相互作用 (CH \cdots 相互作用、CH-S 相互作用) によってパッキング構造を構築していた。

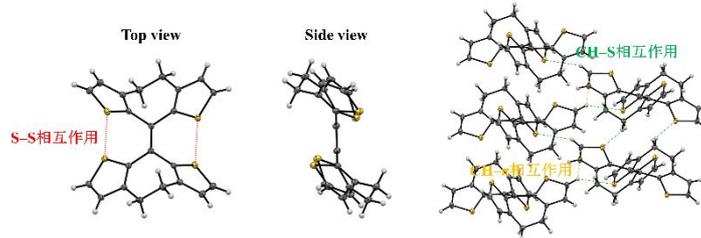


Figure 2. Crystal and packing structures of EBTTE

続いて、EBTTE の発光特性評価を実施した (Figure 3)。2-MeTHF 中での発光スペクトル測定を行った結果、室温下の溶液状態では発光帯が検出されなかったが、77K に冷却したガラス状態では明確な発光帯 (極大波長 466 nm, 水色発光) が観測された。ガラス状態で発光性となった結果は、ジヒドロシクロヘプタジチオフェンユニットの分子内振動運動が制限され、無放射失活が抑制されたことを意味する。次に再結晶にて得た結晶性固体の発光スペクトルと量子収率を測定した。振動構造をもつ発光帯 (極大波長 464 nm, 量子収率 1%, 水色発光) が観測され、結晶性固体が発光性であることを確認した。溶液中孤立分子状態では非発光性であったのに対し、分子が凝集した固体状態で発光性となった事実から、EBTTE が AIE 特性を有することが証明された。まとめとして、EBTTE が分子内振動運動の抑制を AIE 発現機構とする新たな AIE 活性基本骨格として誘導体開発に利用できることを見出した。

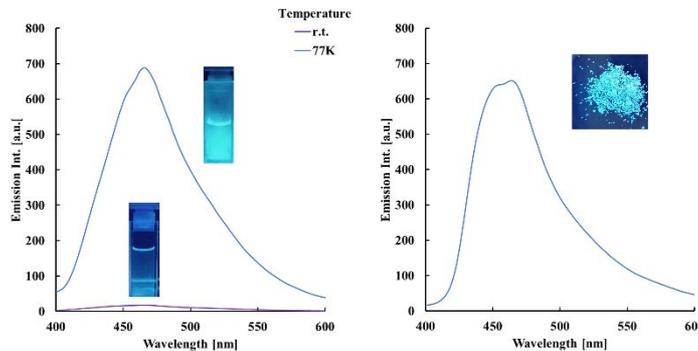


Figure 3. Emission spectra of EBTTE in 2-MeTHF solution at r.t. and 77K (left) and in solid state (right)

今後、EBTTE を種々のアリール基で修飾した Ar-EBTTE シリーズの合成と MFC 特性評価を通じて、MFC 特性と分子構造との関係を解明する新たな MFC 分子ライブラリーを構築することができれば、MFC の発現と制御に必要な分子の構造的要件に関してさらなる知見が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

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

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 村岡宏樹, 小川 智 | 4. 巻 79 |
| 2. 論文標題 含窒素複素芳香環をコアに有する星型(D-)3-A分子の合成と物性 | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 有機合成化学協会誌 | 6. 最初と最後の頁 859-870 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.79.859 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ayana Kasajima, Hiroki Muraoka |
| 2. 発表標題 Synthesis, Structural and Spectroscopic Characterization of AlEgen Using Tetrahydrotetrathienoheptafulvalene Skeleton |
| 3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuna Omura, Hiroki Muraoka |
| 2. 発表標題 Synthesis and luminescence properties of sterically-crowded star-shaped molecules with a pyrrole core |
| 3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 千葉 朗, 村岡宏樹, 小川 智 |
| 2. 発表標題 2-(3-ヒドロキシ-2-チエニル)ピリミジンを ESIPT 基本骨格に用いた新規発光性分子の合成と物性 |
| 3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 佐藤大貴, 村岡宏樹, 小川 智 |
| 2. 発表標題 ピリジンをアクセプターコアに用いた V 字型(D-)2-A 分子の合成と物性 |
| 3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 石屋真拓, 村岡宏樹, 小川 智 |
| 2. 発表標題 テトラジンコアを用いた(D-)2-A 分子の合成と物性、それらの逆電子要請型 Diels-Alder 反応を利用した多置換ピリダジン誘導体への変換 |
| 3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Daiki Sato, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa |
| 2. 発表標題 Synthesis and properties of V- and X-shaped D- -A molecules with a pyridine core |
| 3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Rou Chiba, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa |
| 2. 発表標題 Synthesis and characterization of a new type of light-emitting molecules with 2-(3-hydroxy-2-thienyl)pyrimidines as an ES IPT-capable structure |
| 3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masahiro Ishiya, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa |
| 2. 発表標題 Synthesis and properties of linear-shaped (D-)2-A molecules with an s-tetrazine core |
| 3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Atushi Mori, Syunnya Takamori, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa |
| 2. 発表標題 Synthesis and properties of star-shaped (D-)3-A molecules with a triazine core |
| 3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 乾 海斗, 村岡宏樹, 小川 智 |
| 2. 発表標題 ピリダジン環をコアに有するD- -A分子の合成と物性 |
| 3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山下愛結美, 村岡宏樹, 小川 智 |
| 2. 発表標題 アクセプター性アリアル基で修飾したスピロ型オリゴチオフエン誘導体の合成と物性 |
| 3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐々木実緒, 村岡宏樹, 小川 智 |
| 2. 発表標題 1,2-ビス(5-アリール-2-チエニル)-1,2-ジフェニルエチレン誘導体の合成と物性 |
| 3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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