

# 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2020年 5月 7日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都工芸繊維大学・分子化学系

職 名 准教授

氏 名 山田重之



## 【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書や請求書等

~~（※原本をお送り頂いた場合はご返送できませんので、必ずコピーをご提出ください。）~~

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

## 分子内エキシマー形成を利用した近紫外線-可視光変換分子の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2019年4月 ~ 2020年3月

(3) 本研究の目的

2011年の東日本大震災以来、原子力エネルギーに代わるエネルギー利用が強く求められ、そのような代替エネルギー源の探索が活発になっている。しかしながら、化石燃料の枯渇や原発問題、原油の価格変動による経済的な不安から、近年では再生可能エネルギーの活用が注目を集めている。再生可能エネルギーのなかでも、無尽蔵に降り注ぐ太陽エネルギーは原理的には“どこでも誰でもいつでも利用できる”エネルギーであるため、太陽電池材料の開発が広く展開されている。実際にこれまでに開発されてきた太陽電池材料として、結晶シリコンを利用した無機系太陽電池が知られている。しかし、それらの無機系材料では太陽光に含まれる近紫外線を発電に利用できないのが現状である。加えて、無機系材料を利用した太陽光発電の欠点となる『脆さ』や『重さ』も解決すべき重要な課題として知られている。

これらの発電に利用できていない近紫外線領域の“光”を太陽エネルギーとして活用できれば、さらに高効率な太陽光電池や太陽光発電の開発が可能となる(図1)。さらに無機系材料の解決すべき『脆さ』や『重さ』は、有機系材料の利用によって解決可能となる。すなわち、有機分子による近紫外線→可視光線変換材料は、これまで以上の光電変換効率を実現可能であるのに加えて、『より軽く、よりフレキシブル』な太陽光発電の創製が可能となる。

そこで本研究では、精密な分子設計に基づく高効率なエキシマー形成を可能とする新規な高ストークスシフト分子の合成と光学特性評価を精査し、波長変換材料としての有用性を明らかにすることを目的とした。

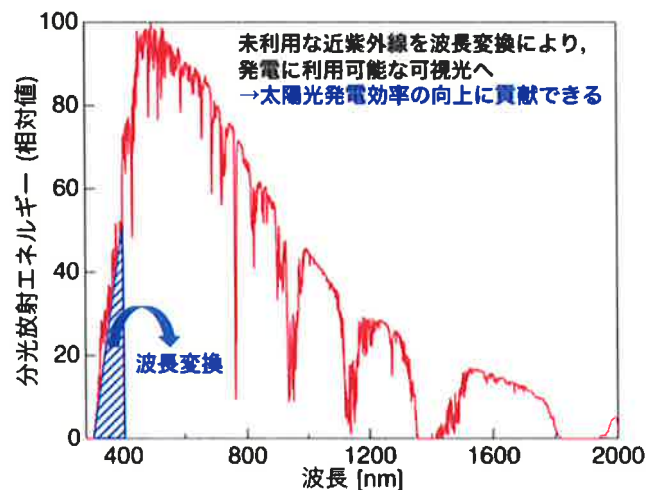


図1. 本研究のコンセプト

#### (4) 本研究の概要

##### 【研究計画】

本研究は、図2のスキームに従って遂行する。すなわち、

**①標的分子の合成**、**②基礎物性の評価**、**③フィードバック**を繰り返すことで、分子内エキシマー材料の迅速かつ効率的な探索を行う。

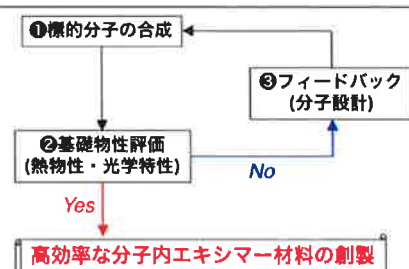


図2. 研究スキーム

##### 【研究体制】

本研究における研究体制を図3に示す。研究代表者である山田が研究総括として、研究全体を総合的に統括する。研究協力者として、大学院生1名を割り当て、本研究の目的達成に向けて分子合成と基礎物性の評価を担当する。計算科学的なフィードバックは山田が担当し、協力者(大学院生、学部学生)に合成法の指導を行いながら分子合成を展開する。このように**研究代表者と研究協力者はそれぞれ相互にいつでも議論できる環境にあるため、円滑な研究遂行が実現できる。**

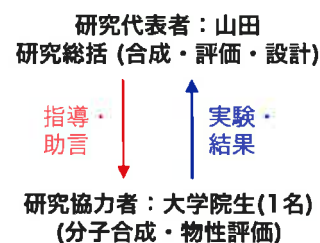


図3. 研究体制

##### 【研究方法】

上記の研究計画に則り、以下で研究遂行の方法を示す：

**①標的分子の合成** … 本研究では多フッ素化トラン構造をヘキサフルオロシクロペンテンで連結した屈曲型拡張 $\pi$ 共役分子(図4上)の合成を検討する。合成手法は、業績[1]ならびに申請者の過去の研究成果(*J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 125.)において確立しているため、**比較的にスムーズな合成が可能**となる。より簡便な $\pi$ 共役構造の構築によって高ストークスシフトが可能となれば効率的な材料創製に繋がる。そこで発光部位の多フッ素化芳香環を取り除くことで簡便な屈曲化合物(図4下)の合成が可能となるので、その合成も検討する。

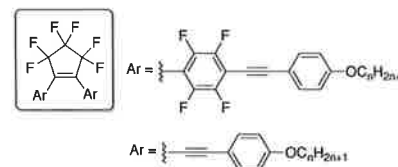


図4. 標的分子構造

**②基礎物性評価** … 合成した分子の光学特性を評価する。

**光学特性**：紫外可視吸光分析により分子の電子遷移特性を評価し、蛍光量子収率測定により発光特性を明らかにする。本研究で合成する分子は希薄溶液における分子内エキシマー蛍光だけでなく、固体効果に起因する固体蛍光発光にも期待できるため、多様な環境下における蛍光特性の評価を行う。

**③フィードバック** … 観察された物性に基づいて、さらに優れた特性を発現できるように量子化学計算(Gaussian 09)を用いて分子設計を実行する。**基底状態の安定構造探索だけでなく、時間分解(TD)DFT法による励起状態計算も実行し、基底状態と励起状態における構造に関する情報を得る。**

## (5) 本研究の内容及び成果

### 1. 標的分子 2 および 3 の合成

はじめに多フッ素化トラン構造をヘキサフルオロシクロペンテンで連結した屈曲型拡張  $\pi$  共役分子 2 および 3 の合成を行なった。合成スキームを図 5 に示す。

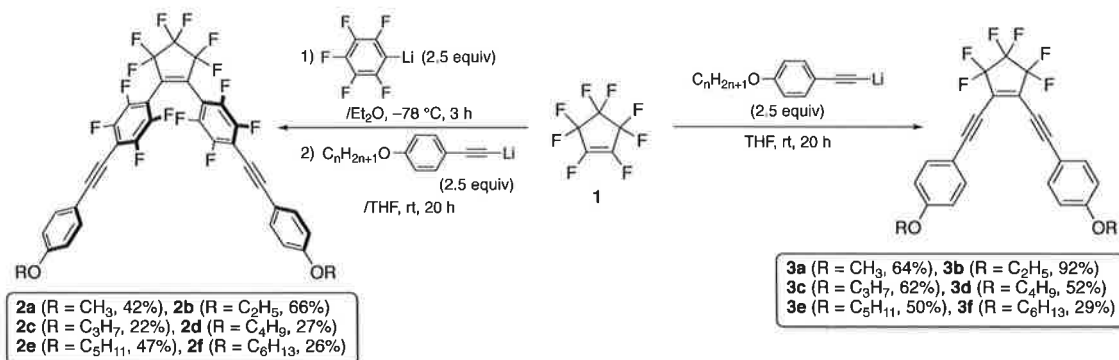


図 5. 標的分子 2 および 3 の合成スキーム

入手容易なオクタフルオロシクロペンテン (1) を出発物質として、各種有機リチウム試薬との求核的付加-脱離反応によって、標的分子 2 および 3 を合成した。すなわち、エーテル溶媒中、1 に 2.5 当量のペンタフルオロフェニルリチウムを作用させ、 $-78^\circ\text{C}$  で 3 時間攪拌したところ、対応するペルフルオロ(1,2-ジフェニルシクロペンテン) が 42% 単離収率で得られた。引き続き、THF 溶媒中、2.5 当量の 4-アルコキシフェニルエチニルリチウムを室温で 20 時間反応させた。その結果、芳香族求核置換反応が独占的に進行し、対応する種々のアルコキシ鎖長を有する標的分子 2a-f を 22%–66% 単離収率で得た。

一方、分子内のねじれた  $\pi$  共役構造を平面構造にするために、対応する分子 3a-f の合成も検討した。すなわち、1 と 4-アルコキシフェニルエチニルリチウムとの求核的付加-脱離反応は比較的円滑に進行し、対応する付加-脱離生成物 3a-f が 29%–92% 収率で生成した。

### 2. 屈曲 $\pi$ 共役分子 2a-f の光学測定

#### ◆ 希薄溶液中における光学特性

ねじれた $\pi$ 共役構造を有する 2a-f をジクロロメタンに溶解し (濃度:  $1.0 \times 10^{-5}$  M), UV-vis 吸光分析を行なった。UV-vis 吸光分析は日本分光社製の JASCO V-500 を用いて測定した。得られた結果を図 6a (左軸) に示す。得られた UV-vis 吸光スペクトルの結果より、さまざまなアルコキシ鎖長を有する 2a-f は、鎖長の変化に依存せず、いずれも同一の吸収バンド (258 nm および 334–337 nm) が観察された。観察された吸収極大波長 (334–337 nm) を励起波長としたときの 2a-f の発光特性を評価した (濃度:  $1.0 \times 10^{-6}$  M, 図 6a, 右軸)。2a-f のいずれも 560 nm 付近に発光極大を有する黄色発光を示した (図 6b)。プロポキシ (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) 鎖やペンチルオキシ (OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) 鎖を有する分子 2c および 2e では、短波長側 (約 414 nm) に小さな発光バンドも観察された。

#### ◆ 各種溶媒中における光学特性

観察された希薄溶液中の発光特性について、さらに詳細に調査するために、2 つの発光バンドを有する 2e を用いて、種々の溶媒極性を有する溶媒中での発光特性を検討した (図 7)。

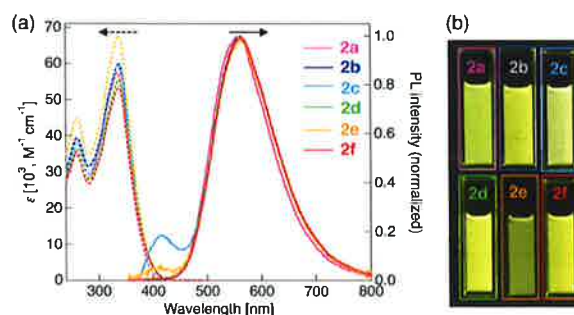


図 6. ジクロロメタン希薄溶液中における 2a-f の UV-vis および発光特性

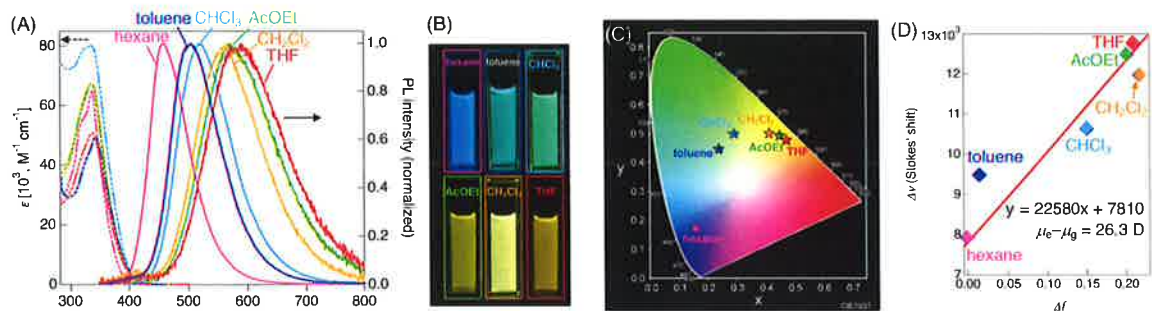


図 7. **2e** の各種溶媒中における光学特性変化

ヘキサンやトルエン、クロロホルムのように低極性溶媒を用いたところ、発光極大波長は 458–518 nm へとシフトし、それらの発光色は青色から緑色であった。酢酸エチルや THF のように、ジクロロメタンと類似の極性の溶媒中では、発光極大波長は 570–592 nm とジクロロメタン中の発光波長 (560 nm) に近い波長であり、その結果、同様の黄色発光を示すことが明らかになった。

ねじれたπ共役構造を有する **2e** は溶媒極性に依存して、青色からオレンジ色まで発光色を多彩に変化し (図 4C)、さらに高極性溶媒中では約 12,000 cm<sup>-1</sup> ものストークスシフトを示すことが明らかになった。各種溶媒の極性とストークスシフトとの相関を調査すると、比較的良好な線形性が観察され、その直線の傾きから基底状態と励起状態間の双極子モーメントの差が 26.3 デバイであることが明らかになった (図 7D)。これらの結果から、ねじれたπ共役構造を有する **2e** の最大発光バンドは分子内電荷移動に起因する CT 性発光ということが明らかになった。一方、短波長側の小さな発光バンドは局所励起状態からの直接遷移 (LE 遷移) に起因する発光だと推定している。

#### ◆ 固体状態での光学特性

ねじれたπ共役構造を有する **2a-f** の固体状態の発光特性を調査した (図 8)。**2a-f** はいずれも青色から黄色の発光色を有する発光を示した。希薄溶液中の UV-vis 吸収特性から、**2a-f** は分子間相互作用を考慮しない単一分子ではいずれも同一の電子特性を有することが示された。しかし、アルコキシ鎖長の変化によって、発光色が変化した

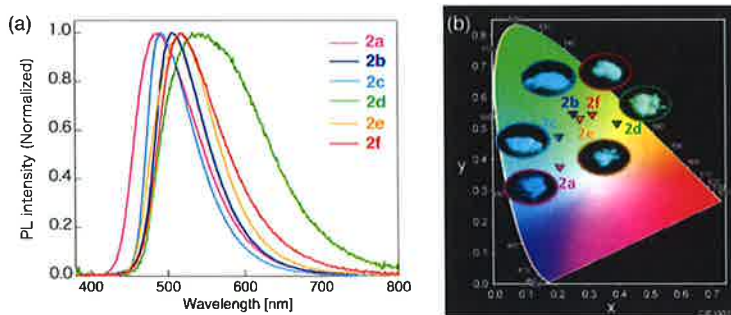


図 8. **2a-f** の固体状態での発光特性

というこの結果は、**2a-f** の固体状態での発光は分子間相互作用の影響を強く受け、その相互作用の変化、つまり固体状態における凝集構造の違いに依存して、多彩な発光を示すことが明らかになった。

### 3. 屈曲π共役分子 **3a-f** の光学測定

#### ◆ 希薄溶液中における光学特性

多フッ素化芳香環を取り除いたねじれた π 共役構造を有する **3a-f** をジクロロメタンに溶解し (濃度: 1.0×10<sup>-5</sup> M)、UV-vis 吸収分析を行なった。UV-vis 吸収分析は日本分光社製の JASCO V-500 を用いて測定した。得られた結果を図 9 (左軸) に示す。得られた UV-vis 吸収スペクトルの結果より、さまざまなアルコキシ鎖長を有する **3a-f** は、鎖長の変化に依存せず、いずれも類似の 2 種類の吸収バンド (254–267 nm および 378–381 nm) が観察された。いずれの化合物のπ-π\*遷移に帰属できる 350-nm を励起波長としたとき、**3a-f** はいずれ

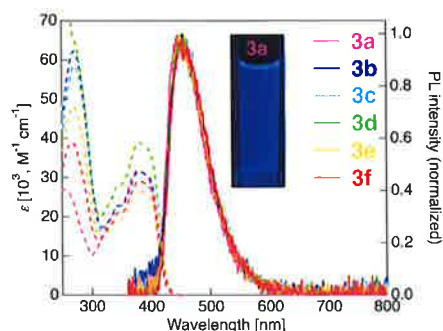


図 9. ジクロロメタン希薄溶液中における **3a-f** の UV-vis および発光特性

も青色の発光を示すことがわかった (濃度:  $1.0 \times 10^{-6}$  M, 図 9, 右軸)。3a-f のいずれも 450 nm 付近に発光極大を示した (図 9, inset)。

#### ◆ 各種溶媒中における光学特性

観察された希薄溶液中の発光特性について、さらに詳細に調査するために、メトキシ基を末端に有する 3a を用いて、種々の溶媒極性を有する溶媒中での発光特性を検討した。その結果を図 10 にまとめる。ヘキサンやトルエン, THF, 酢酸エチルのような低極性溶媒を用いたところ、発光極大波長は 402–449 nm の間にある青色発光であり、それらの波長は溶媒の極性に依存して変化することがわかった。一方、アセトンや DMF, アセトニトリルのような極性溶媒中では、発光極大波長は 469–472 nm にもつ幅広い発光バンド (薄緑色発光) となった。さらに、極性溶媒中では発光効率が大きく低下した。これは極性溶媒による励起状態安定化、続く三重項状態への項間交差による無輻射失活が原因だと推察している。

ねじれた $\pi$ 共役構造を有する 3a は溶媒極性に依存して、青色から薄緑色まで発光色が変化し (図 10C), さらに高極性溶媒中では約  $5,000 \text{ cm}^{-1}$  のストークスシフトを示した。各種溶媒の極性とストークスシフトとの相関を調査すると、比較的良好な線形性が観察され、その直線の傾きから基底状態と励起状態の間の双極子モーメントの差が 10.9 デバイであることが明らかになった (図 10D)。これらの結果から、ねじれた $\pi$ 共役構造を有する 3a の最大発光バンドは分子内電荷移動に起因する CT 性発光ということが明らかになった。

#### ◆ 固体状態での光学特性

ねじれた $\pi$ 共役構造を有する 3a-f の固体状態の発光特性を調査した (図 11)。3a-f はいずれも青色から黄緑色の発光色を有する発光を示した。希薄溶液中の UV-vis 吸収特性から、3a-f は分子間相互作用を考慮しない単一分子ではいずれも同一の電子特性を有することが示された。しかし、アルコキシ鎖長の変化によって、発光色が変化したというこの結果は、3a-f の固体

状態での発光は分子間相互作用の影響を強く受け、その相互作用の変化、つまり固体状態における凝集構造の違いに依存して、多彩な発光を示すことが明らかになった。

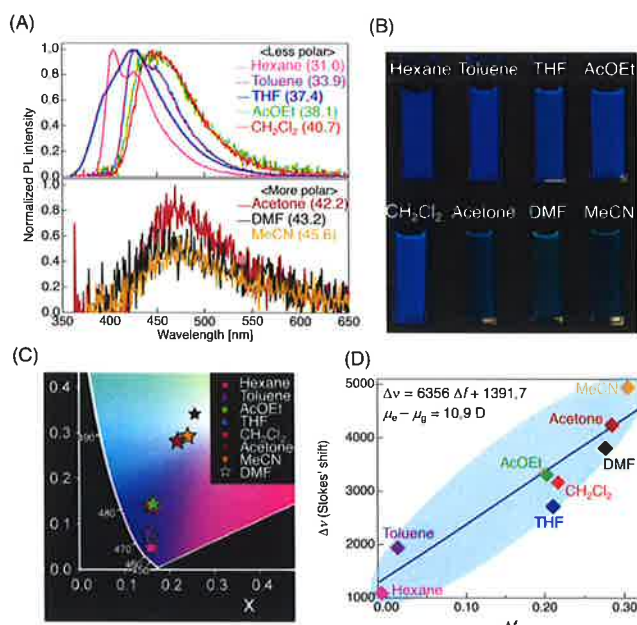


図 10. 3c の各種溶媒中における光学特性変化

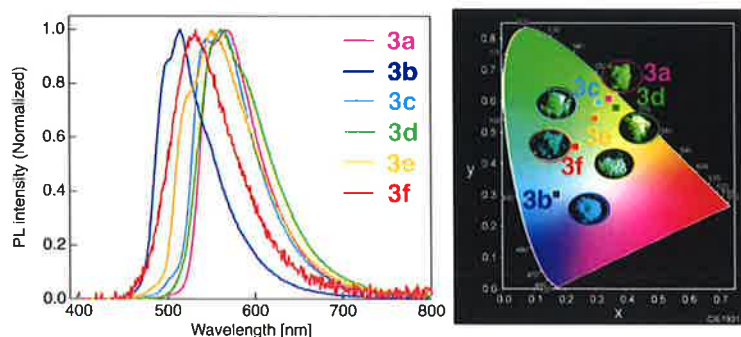


図 11. 3a-f の固体状態での発光特性

(6) 本研究の考察

本研究では近紫外線領域の光を可視光領域の光へと変換する波長変換分子の開発を目的とし、屈曲構造を有する $\pi$ 共役分子**2**および**3**を合成し、それらの光学特性の精査を行った。その結果、 $\pi$ 共役分子**2**では $12,000\text{ cm}^{-1}$ 程度のストークスシフトを示し、近紫外線(360 nm)を黄色(550–600 nm)の光へと変換することができた。一方、 $\pi$ 共役分子**3**では $5,000\text{ cm}^{-1}$ 程度のストークスシフトを示し、近紫外線(360 nm)を薄緑色(450–500 nm)の光へと変換することができた。

これらの分子**2**および**3**におけるストークスシフトの違いを明らかにするために、量子化学計算に基づく理論的アプローチを検討した。量子化学計算は Gaussian 09 (revision C.01) を用い、安定構造最適化には密度汎関数 (DFT) 理論を用いた。実際にはメトキシ基を有する**2a**および**3a**について、CAM-B3LYP 汎関数の 6-31G(d)基底関数系を用いて計算を行った。得られた**2a**および**3a**の安定構造、最高被占軌道 (HOMO)、最低空軌道 (LUMO) を図 12 に示す。

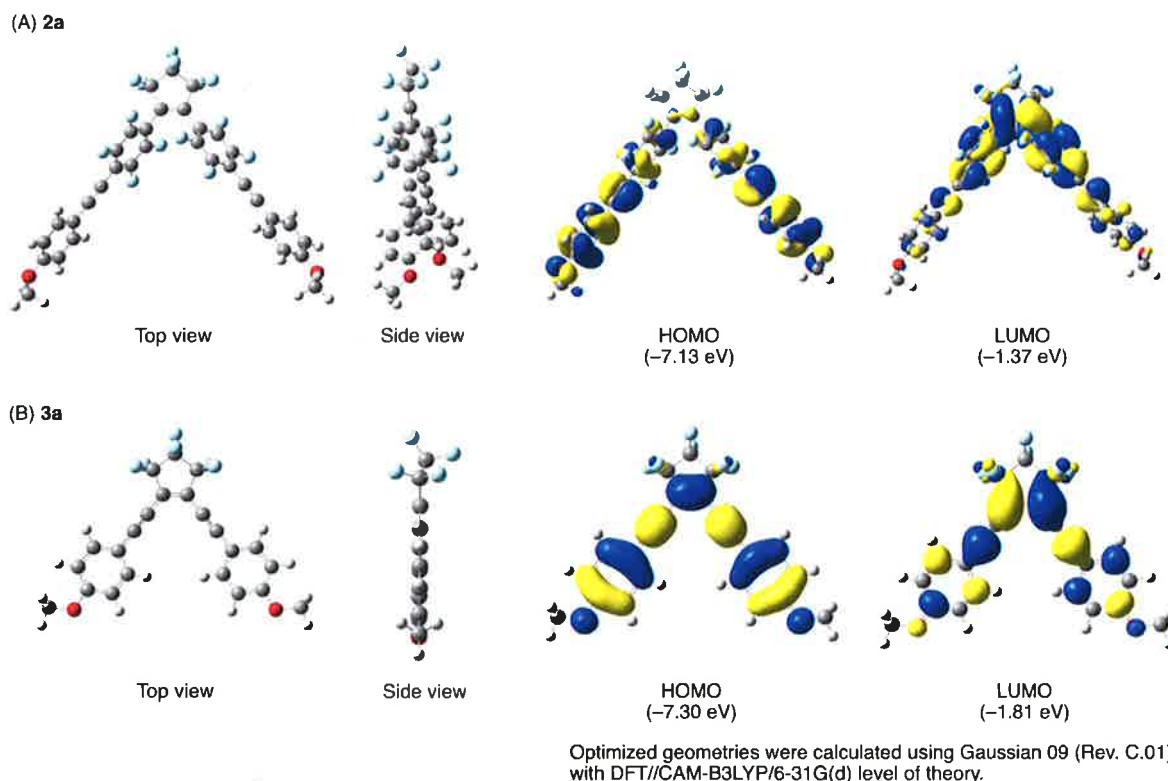


図 12. 屈曲分子 **2a** および **3a** の安定構造, HOMO, そして LUMO 図

**2a** および **3a** の安定構造を比較すると、前者は多フッ素化芳香族部位の存在により、2つのトラン構造とヘキサフルオロシクロペンテン屈曲コアがそれぞれねじれた構造を形成し、それに付随してトラン構造同士が向かい合う構造となっている。一方で後者は多フッ素化芳香族部位がないために、2つの芳香族部位とヘキサフルオロシクロペンテンコアが全て同一平面上に配列することが明らかとなった。この分子構造の違いにより、**2a**ではねじれ構造に起因する分子内電荷移動遷移が強くはたさず、低エネルギー光の放射、すなわち大きなストークスシフトを与える結果となった。一方、**3a**では電子を保有する分子軌道が $\pi$ 共役全体に非局在化するため、局所励起状態から高エネルギー光の放射が起こり、比較的小さいストークスシフトになったと考えられる。

以上の結果より、本研究において電子ドナー-アクセプター構造を有する屈曲分子の発光部位と屈曲コアをねじれた構造へとすることで分子内電荷移動遷移が強くはたさず、大きなストークスシフトを起こすことを明らかにした。この結果は新たな近紫外線→可視光変換分子の新規材料創製に有用な知見を与える結果だと確信している。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

該当なし

(8) 本研究の成果の公表先

【学術論文】

- ① **Shigeyuki Yamada**, Akito Nishizawa, Masato Morita, Takuya Hosokai, Yusuke Okabayashi, Tomohiro Agou, Takaaki Hosoya, Toshio Kubota, Tsutomu Konno, "Synthesis and characterization of bent fluorine-containing donor- $\pi$ -acceptor molecules as intense luminophore with large Stokes shifts" *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6911–6919.
- ② **Shigeyuki Yamada**, Akito Nishizawa, Tomohiro Agou, Toshio Kubota, Tsutomu Konno, "1,2-Disubstituted 3,3,4,4,5,5-Hexafluorocyclopentenes as Bent Light-Emitting p-Conjugated Luminophores" *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 870–877.

【学会発表】

- ① **山田重之**, 西澤彰人, 今野勉, "ヘキサフルオロシクロペンテンを屈曲コアとした拡張 $\pi$ 共役分子の新規合成とその光学特性評価" 日本化学会第 99 春季年会 (口頭発表, 3H1-46), 2019 年 3 月, 甲南大学(兵庫)
- ② **Shigeyuki Yamada**, Akito Nishizawa, Tsutomu Konno, "Hexafluorocyclopentene with Tolane Arms as Multi-color Luminophore with Large Stokes Shift" International Conference on Fluorine Chemistry 2019 (Poster, P-19), May 2019, Himeji, Japan
- ③ **Shigeyuki Yamada**, Akito Nishizawa, Tsutomu Konno, "Broad PL color-shift of bent-shaped  $\pi$ -conjugated luminophores with fluorinated tolanes" 19<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry (Poster, M-P11), August 2019, Warsaw, Poland **[優秀ポスター賞受賞]**
- ④ **山田重之**, 西澤彰人, 今野勉, "ヘキサフルオロシクロペンテンを屈曲コアとした発光分子の光学特性評価" 第 9 回フッ素化学若手の会 (ポスター, P-51), 2019 年 9 月, 福井
- ⑤ **山田重之**, 西澤彰人, 今野勉, "ヘキサフルオロシクロペンテンを屈曲コアとしたエンジン型発光分子の光学特性評価" 第 42 回フッ素化学討論会 (ポスター, P59), 2019 年 11 月, 神戸大学 (兵庫)

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。