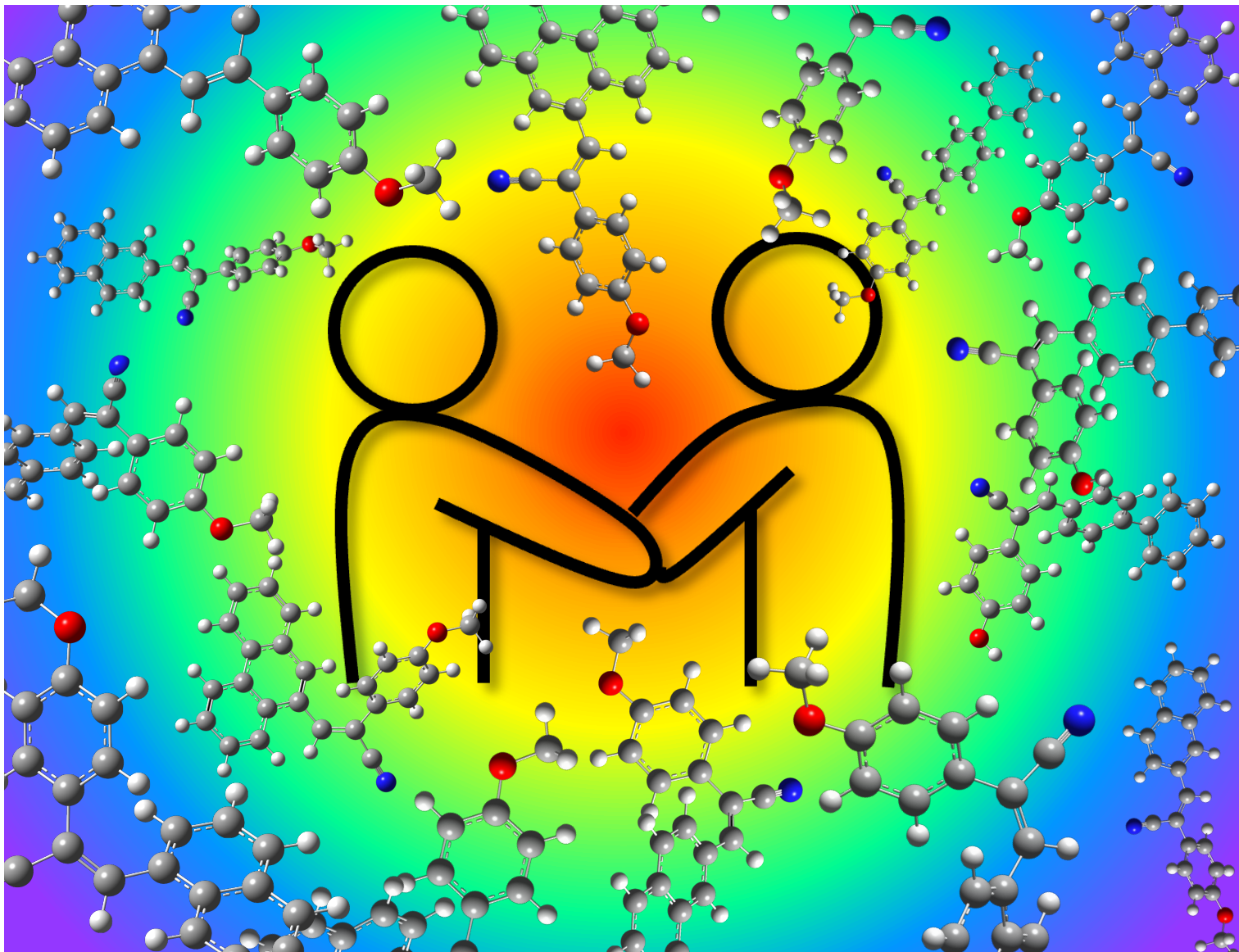


修士論文 2024年3月

Design and Solid-state Optical Properties of

アクリロニトリル系 π 共役分子の架橋構造デザインと
その固体光物性

Acrylonitrile-based π -Conjugated Molecules



高知工科大学大学院

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

工学研究科

Graduate School of Engineering

谷久保 泰樹

Hiroki Tanikubo

目次

Chapter 1. 序論

1. アクリロニトリル π 共役系分子	1
2. 光異性化 (転移)	1
3. クロミズム	1
4. メカノクロミズム	1
5. 本論文のアウトライン	2
6. 参考文献	2

Chapter 2. アリールアクリロニトリルの合成とその光反応性とメカノクロミズム

1. 導入	3
2. 結果と考察	3
2-1. 合成 : Synthesis	3
2-2. メカノクロミズム : Mechanochromism	3
2-3. 光反応性 : Photochemical reactivities	4
3. 実験項	5
4. 結論	6
5. 付録	6
6. 参考文献	6

Chapter 3. π 共役系分子のアルキル鎖架橋による機械的・熱的刺激応答性材料の設計開発

1. 導入	7
2. 結果と考察	7
2-1. 合成 : Synthesis	7
2-2. メカノクロミズム : Mechanochromism	7
2-3. 粉末 X 線解析測定 : Powder X-Ray diffraction (PXRD) analysis	8
2-4. サーモクロミズム : Thermochromism	8
2-5. アニール処理 : Annealing treatment	9
3. 実験項	9

4. 結論	10
5. 付録	10
6. 参考文献	10

Chapter 4. 総括

1. 総括	11
2. 研究業績	11
3. 謝辞	11

Chapter 1. 序論

概要: アリールアクリロニトリル分子は、多彩な機能を発現することが知られている。ここではその機能性と分子設計指針について示した。これに伴い、新規アリールアクリロニトリルの合成と物性調査を行う重要性を示した。

1. アクリロニトリル π 共役系分子

π 共役系分子は、その半導電性や光吸収、発光性など、機能性有機デバイスの獲得などに大きく寄与することが知られている¹⁾。従って、分子を設計する上で、 π 共役系構造のデザインを考慮することは重要である。しかし、 π 共役構造、特に平面性の高い剛直な骨格は有機溶媒への溶解性が低い。そこで、機能性と溶解性を両立させる、擬平面構造(ねじれた π 共役系)が有用なファクターとして注目されている²⁾。このねじれを発現させる骨格としてアクリロニトリル π 共役系に注目した (Figure 1-1)。この骨格は、擬平面構造を有することで、凝集誘起発光 (AIE)、凝集誘起増強発光 (AIEE)、メカノフルオロクロミズム (MFC) を示すことが多い。従って、この骨格を基盤として分子設計を行うことで、多彩な機能を発現する分子を得られることが期待できる³⁾。

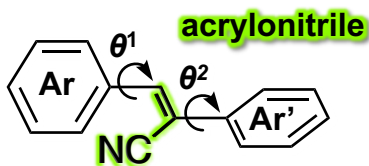


Figure 1-1. Chemical structure of aryl acrylonitrile π -conjugate molecule.

2. 光異性化 (転移)

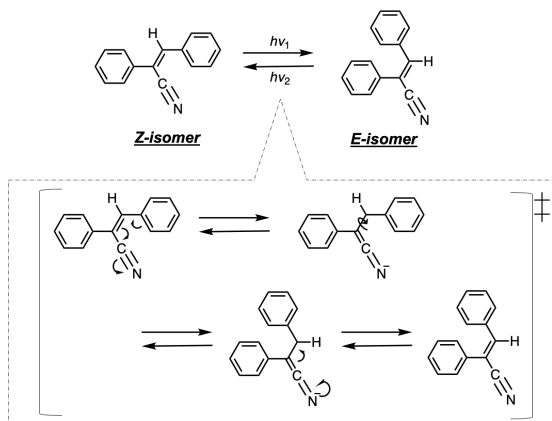


Figure 1-2. Photoisomerization of aryl-acrylonitrile.

光励起によって構造が変化する現象のうち、転移を含むものを光異性化とよぶ。中でも *E/Z* 異性化は、トポロジカルな変化による凝集体変化や、蛍光スイッチングが知られている⁴⁾。この現象は、炭素-炭素二重結合、イミン、アゾベンゼンなどで報告されている。中でもシアノスチルベン分子は、光異性化基としてよく用いられる。これは、異性化プロセスをキャンセルする二重結合を含む、すなわち *isomer* の固定化が可能であるため、自在なトポロジカル制御が可能だけでなく、シアノの寄与による会合誘起発光が可能で

ある。したがって、シアノスチルベン中の炭素-炭素二重結合の異性化は、蛍光スペクトルの変化をより明瞭にする事が期待される。

3. クロミズム

物質の発光特性は、主に分子配列、構造変化、分子間相互作用に依存する。したがって、分子間相互作用を変化させ、分子パッキングのコンフォメーション変化を可能にする刺激は、励起状態とエネルギー準位に影響を与える。発光強度と発光色のチューニングは、結晶性固体中の分子内および分子間に働く分子間力を変化させることで制御できる。このような相互作用の調節により、発光性化合物の興味深い光物性が発現することが期待される。クロミズムとは、外部刺激により分子の配列や構造が変化し、色固体や溶液などの発色や蛍光色、吸収、蛍光強度が多様に変化する現象である⁵⁾。これらは可逆的な例がしばしばあり、それぞれ機械的刺激、熱的刺激応答性センサーや記憶媒体などに応用されるケースがある。これらの機能を有する分子をクロミック分子と呼称する。クロミック分子の特徴として、構造変化可能な嵩高い分子が優位に働くことが多い。その転移においてねじれ π 共役系分子は、置換基の回転有余が存在するため、コンフォメーション変化がする確率が高く、クロミック分子として使用されることがある。そのため新規のアリールアクリロニトリル分子の合成と物性調査は、新しいクロミズム材料の開発に直結する。

4. メカノクロミズム

メカノクロミズムは、クロミズムの中でも、機械的刺激 (擦る) を印加することによって、固体、または液晶材料の発色や蛍光色、吸収、蛍光強度を切り替えることのできる現象のことを指す。これらは固体状態で密にパッキング、(主に *crystalline phase* で存在している) 分子が、機械的刺激によって分子の配列が変化することにより、分子間の相互作用が変化することに起因する (Figure 1-3)。

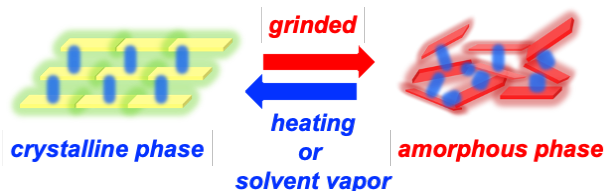


Figure 1-3. Schematic illustration of mechanochromism in the solid-state.

メカノクロミック分子を設計する上で、その分子のトポロジーや極性は、発光強度や発光ピークの変化の大きさに寄与を及ぼす。例えば、AIE 特性を有する分子はねじれ π 共役系骨格が優位に働き、溶液状態と比較して固体状態で強く発光する⁶⁾。これらは、分

子の凝集状態や、無輻射失活経路などが要因で発現するため、固体発光状態の変化を観察するメカノクロミズムに有用である。実際にどのような振る舞いをするのかモデル分子を用いて考える。(Figure 1-4)。AIE分子は固体で凝集することで強い発光を示すが、機械的刺激を印加することで、空間的な優位が無くなり、消光側に相互作用が偏る。従って、強度に大きな差異が生じることに よるため、メカノクロミック分子の分子設計として有用である。

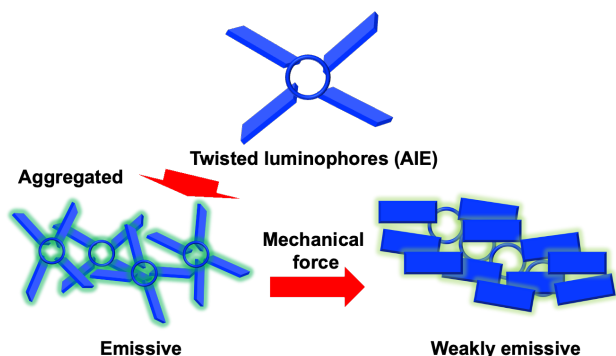


Figure 1-4. Schematic illustration of AIE molecules. Mechanochromism in the solid-state.

また、電子ドナー-アクセプター(DA)型分子もメカノクロミズムに優位に働くことが多い(Figure 1-5)。このタイプの分子は、結晶化後に結合の回転によって共役面を形成し、共役面の顕著な重なりによってD-Aカップリングに有利となり、発光を抑制する。結晶中では、分子は共平面に存在し、D-Aカップリングに有利であるため、発光は弱い。機械的刺激を印加すると、分子は単結合を介してねじれることにより、激しいD-Aカップリングと π - π 相互作用から解放される。すなわち、蛍光強度が増強するため機械的刺激を加える前後において発光強度の差異が大きくなる。

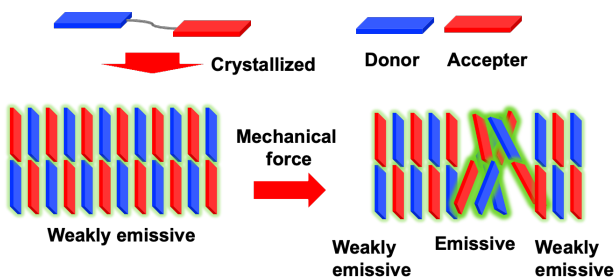


Figure 1-5. Schematic illustration of D-A molecules. Mechanochromism in the solid-state.

5. 本論文のアウトライン

体系的に合成したアリールアクリロニトリル骨格を調査することで、簡便なクロミズム分子の設計ルートの調査を行った。これにより、AIEとクロミズム発現に大きな寄与をもたらすことが期待される。Chapter 2では、新規ナフタレンアクリロニトリル π 共役系分子を合成し、物性と反応性の調査を行った。Chapter 3では、機能性ユニットのユニット間相互作用を効率よく発現させるため、二つのユニットを束縛し、一つの分子とした。Chapter 4では、本論文を総括した。

6. 参考文献

- (a) 山本隆一 π 共役高分子の電子・光機能とエレクトロニクス・光素子への応用、応用物理 **1994**, 第63巻 第10号. (b) Mikie, T.; Hayakawa, M.; Okamoto, K.; Iguchi, K.; Yashiro, S.; Koganezawa, T.; Sumiya, M.; Ishii, H.; Yamaguchi, S.; Fukazawa, A.; Osaka, I. Extended π -Electron Delocalization in Quinoid-Based Conjugated Polymers Boosts Intrachain Charge Carrier Transport. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8183–8193. (c) Hayashi, S.; Ishiwari, F.; Fukushima, T.; Tashiro, M.; Imamura, Y.; Katouda, M. Anisotropic Poisson's Effect and Deformation-induced Fluorescence Change of Elastic 9,10-Dibromoanthracene Single Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16195–16201. (d) Hayashi, S.; Yamamoto, S.; Takeuchi, D.; Ie, Y.; Takagi, K. Creating Elastic Organic Crystals of π -Conjugated Molecules with Bending Mechanofluorochromism and Flexible Optical Waveguide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17002–17008.
- Lou, J.-T. A.; Marks, J. T. A Twist on Nonlinear Optics: Understanding the Unique Response of π -Twisted Chromophores. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1428–1438. (b) Takeda, T.; Ozawa, M.; Akutagawa, T. Jumping Crystal of a Hydrogen-Bonded Organic Framework Induced by the Collective Molecular Motion of a Twisted π System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10345–10352. (c) Kang, H.; Facchetti, A.; Zhu, P.; Jiang, H.; Yang, Y.; Cariati, E.; Righetto, S. Ugo, R.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Stern, L. C.; Liu, Z.; Ho, S.-T.; Marks J. T. Exceptional Molecular Hyperpolarizabilities in Twisted π -Electron System Chromophores. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7922–7925.
- An, B.-K.; Gierschner, J.; Park, S. Y. π -Conjugated Cyanostilbene Derivatives: A Unique Self-Assembly Motif for Molecular Nanostructures with Enhanced Emission and Transport. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 544–554.
- (a) 杉森 彰 光化学 褒華房 **1998**. (b) Sun, X.; Liu Z.; Wang, Z.; Huo, M.; Zhang, H.-Y.; Li Y. Inclusion-Activated Reversible *E/Z* Isomerization of a Cyanostilbene Derivative Based on Cucurbit [8] uril under 365 nm Ultraviolet Irradiation. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 7658–7664. (c) Dünnebacke, T.; Kartha, K. K.; Wahl, J. M.; Albuquerque, R. Q.; Ferenández, G. Solvent-Controlled *E/Z* Isomerization vs. [2+2] Photocycloaddition Mediated by Supramolecular Polymerization. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10405–10413.
- 横山 泰. クロミズム — 外部刺激で物質の色が変わる現象 — 化学と教育 **2017**, 65 巻 8 号.
- Kachwal, V.; Laskar, I. R. Mechanofluorochromism with Aggregation-Induced Emission (AIE) Characteristics: A Perspective Applying Isotropic and Anisotropic Force. *Topics in Current Chemistry*, **2021**, *379*, 28.

Chapter 2. アリールアクリロニトリルの合成とその光反応性とメカノクロミズム

概要：多彩な機能発現を可能にする π 共役系分子構造のデザインはデバイスやセンサー開発において重要である。したがって、新規の π 共役系分子の合成法、分子集合体形成、そしてそれらの物性が調べられている。アリールアクリロニトリルを含む π 共役系分子は、その電子受容性、固体発光性、自己組織化挙動などから、多くの報告がなされている。このような骨格の一部は、凝集誘起発光 (AIE) や凝集誘起増強発光シフト (AIEES)、メカノフルオロクロミズム (MFC) を示すことが多い。そこで本研究では、アリールアクリロニトリル構造を有する π 共役系分子 α -(allyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile を合成し、光反応性とメカノクロミズムの評価を行なった。その結果、アリールにナフタレンを有する **2** は、固体状態において機械的刺激を印加した結果、発光色が 445 nm から 439 nm へとブルーシフトを起こした。一方、ビフェニルを有する **4** は固体状態において機械的刺激を印加した結果、487 nm から 458 nm へ大きくブルーシフトした。また **2** は、溶液状態において 365 nm の光を照射することで溶液が透明から黄色へ変化を示した。このような分子設計は、より実用的な光有機材料の設計につながる事が期待できた。

1. 導入

π 共役系分子構造のデザインは、薄い、軽い、曲げられるといったフレキシブル、ウェアラブルな有機デバイス開発や、センサー開発において重要である。したがって、新規の π 共役系分子の合成法、物性は、よく研究されている¹⁾。その中でも、アリールアクリロニトリルを用いた π 共役系分子は、自由度の高い様々な π 共役デザインの実現、シアノ由来の電子アクセプター性、多くの例で固体発光性を示すなどの特徴が魅力的である。加えて、*E/Z* 異性化によるカラーチューニングが報告されている²⁾。これは、*Z* 異性体と *E* 異性体では、発光状態やコンフォメーションの違いによる共役長、または形成する凝集体に変化による、分子同士の会合に変化によるものである。(Figure 2-1)。

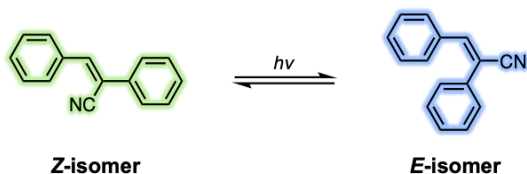


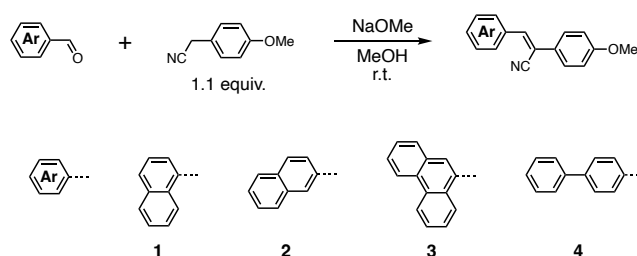
Figure 2-1 Photoisomerization of aryl-acrylonitrile.

溶液中での発光チューニングが可能なアリールアクリロニトリルを用いた π 共役系分子は、光異性化基としてよく用いられるが、異性化をキャンセルする二重結合を含むだけでなく、シアノが存在するため AIE の発現が魅力的である。これまでにこの構造に注目し、多彩な分子構造を設計し、凝集発光性を明らかにした³⁾。これらを組み合わせることで、外的刺激に応答するクロミック分子の開発を目標とした。ここでは、アリール骨格に多環芳香族化合物 (ナフタレン、フェナンスレン、ビフェニル)、電子供与基として機能するパラメトキシフェニルを有した新たなアリールアクリロニトリル π 共役系分子、 α -(allyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile を合成し、その物性評価を行った。

2. 結果と考察

2-1 合成 : Synthesis

4-methoxybenzyl cyanide と allyl carboxaldehyde を使い、塩基に 28% NaOMe/MeOH を用いたクネーフェナーゲル縮合を methanol 中で行い、 α -(allyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile をそれぞれ得た。構造は、¹H-NMR 測定と ¹³C-NMR 測定で帰属された。



Scheme 2-1. Synthesis of α -(allyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile.

2-2 メカノクロミズム : Mechanochromism

合成により獲得したアリールアクリロニトリル分子の固体粉末を、乳鉢上に入れ蛍光スペクトルの測定を行なった。その後、乳鉢を用いて 3 分間機械的刺激を印加した後、再度蛍光スペクトルの測定を行なった。(Figure 2-2)。1 は機械的刺激を印加する前は薄黄色であり、刺激を加えたのちに肉眼では発色の変化は確認できず、蛍光スペクトルのピークトップは 493 nm から 491 nm へと僅かなブルーシフトをしていた (Figure 2-2a)。2 は機械的刺激を印加する前後ともに白色であり、蛍光スペクトルのピークは 445 nm から 439 nm と 6 nm ブルーシフトした (Figure 2-2b)。3 は機械的刺激を印加する前は黄色であり、刺激を加えたのちに肉眼では発色の変化は確認できず、蛍光スペクトルのピークトップは 495 nm から 410 nm へと僅かなブルーシフトをしていた (Figure 2-2c)。一方で 4 は、機械的刺激を印加する前は薄黄色であったが、機械的刺激を印加したのちに青色発光へと変化した。蛍光スペクトルのピークは 487 nm から 458 nm と 29 nm と大きくブルーシフトした (Figure 2-2d)。これはビフェニルのローテーション部位が、他のアリールと比較して一つ多いため、機械的刺激を印加する前後と比較して分子の高さに大きな差異が生じ、分子間相互作用が大きく変化したためであると考えられた⁴⁾。ブルーシフトを示した **2**, **4** に対し CDCl₃ を乳鉢上に垂らし溶解させ、溶媒が揮発した後、それぞれの蛍光スペクトルを測定し可逆性の有無を調査したが、刺激を加えた状態のスペクトルと変化を示さなかった (Figure S2-9, 10)。

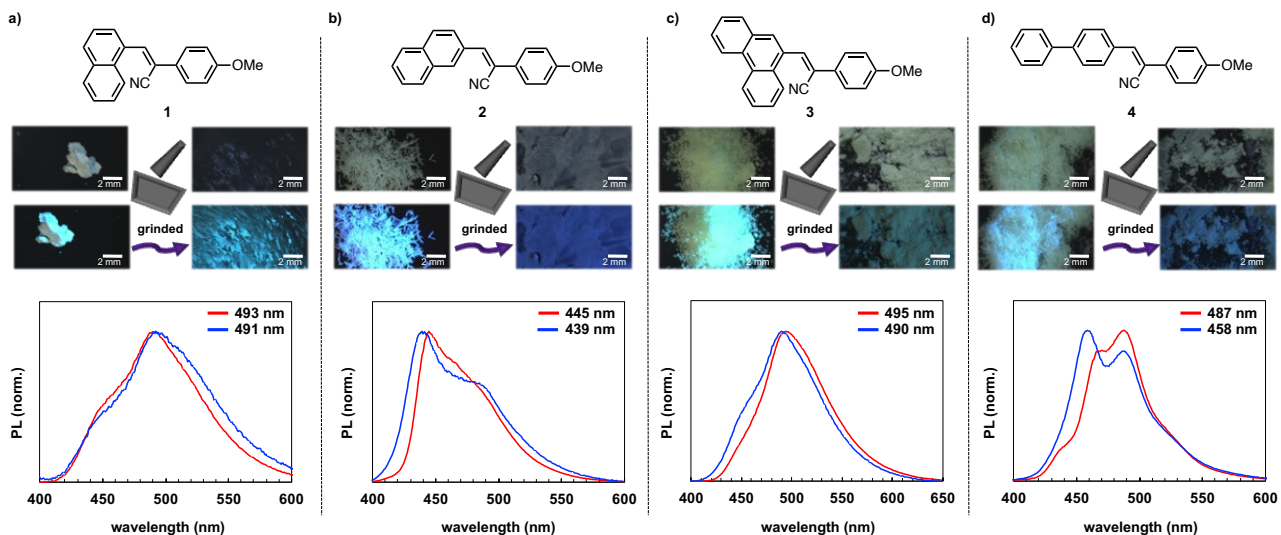


Figure 2-1. PL spectra measured for the solid state of **1** (a), **2** (b), **3** (c) and **4** (d) measured before and after grinding with photographs (top) taken before and after grinding as insets irradiation at 365 nm.

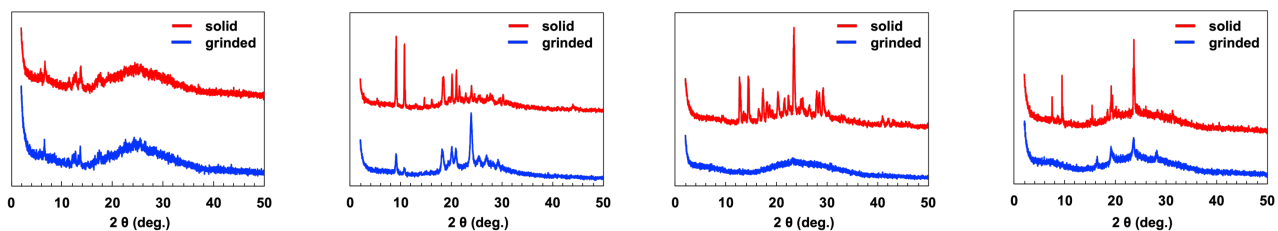


Figure 2-2. PXRD patterns measured for the solid state of **1**(a), **2** (b), **3** (c), and **4** (d) before and after grinding respectively.

また、前後の PXRD 測定を行った結果、機械的刺激を印加した後のピークが全体的に弱まっている様子を観察した (Figure 2-3)。すなわち、このメカノクロミズムは規則正しい配列をとっていたアリアルアクリロニトリルの分子間相互作用が、乳鉢越しに加えた機械的刺激によって配列が崩壊したからだと考えた。

2-3 光反応性：Photochemical reactivities

合成によって獲得した **2** 溶液 (in CHCl_3) に光源 (365 nm) を照射したところ、無色溶液から黄色溶液へと変化する様子を観測した (Figure 2-4)。また、光酸化の可能性を考え、同様の溶液に対し 5 分間アルゴンバブリングをしたのちに光源 (365 nm) 照射し溶液の色変化を確認したところ、同様に黄色に変化した (Figure S2-11)。したがって本現象は大気中の酸素による光酸化現象ではなく、**2** の光異性化によるものであることが示唆された。

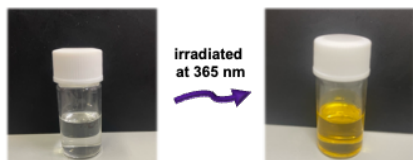


Figure 2-4. Photographs of **2** solution in CHCl_3 before and after UV irradiation at 365 nm.

したがって、溶液の吸収スペクトル測定によりその変化を追った。**2** 固体を CH_2Cl_2 に溶解し 1.0×10^{-4} M に調整した。その溶液を 0.2 cm 幅の二面ガラスセルに加え吸収スペクトルの測定を行った。次に

二面ガラスセルの上部から 365 nm のペンライトを照射した (Figure 2-5)。結果、光源照射前後で 280 nm の吸収帯が消失し、ピークが全体的に短波長側に吸収スペクトルが変化した。さらに、長波長側にかけて新たに 450 nm に吸収帯が観察されたことから、黄色に見える要因は発光ではなく吸収由来であることが明らかになった。400 nm 付近に等吸収点が見えることから本現象は、**2** 一分子の光異性化による一次反応であることが示唆された。

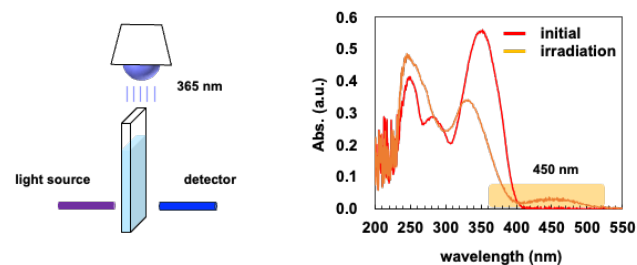


Figure 2-5. UV-vis absorb spectra of **2NA** solution in CH_2Cl_2 (1.0×10^{-4} M) measured irradiation before and after irradiation at 365 nm as insets.

続いて **2** 固体を CH_2Cl_2 に溶解し 1.0×10^{-3} M に調整し、蛍光スペクトル測定を行った。その溶液を枝付きセルに加え、365 nm のペンライトを照射した (Figure 2-6)。光源照射開始直後から、溶液界面付近から黄色に変化していき、一分後には全体が黄色に変色した。蛍光スペクトルを測定したところ、425 nm にあった発光バンドが二つの鋭い発光バンド (peak top 399, 420 nm) に変化した。また、変

色した溶液にアルミホイルを巻き、一晚 (12 時間) 静置したところ、イニシャルの無色溶液に戻っていた。しかし、溶液の蛍光スペクトルに変化は見られなかった (Figure 2-6)。

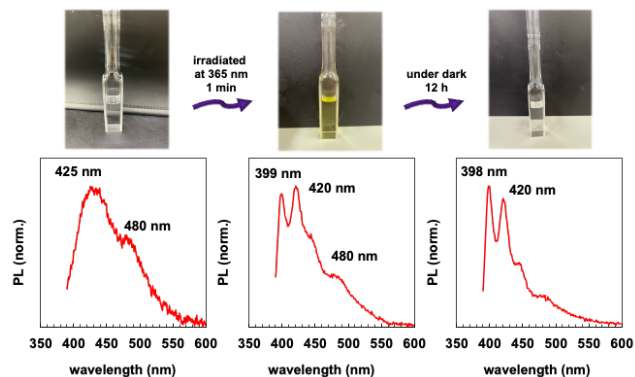


Figure 2-6. Photographs and PL spectra of **2** solution in CH_2Cl_2 irradiation at 365 nm.

次に溶液状態の光異性化を追うために、 ^1H NMR スペクトル測定を行った。NMR tube に **2** の CDCl_3 溶液を加え、光源照射前後の ^1H NMR スペクトルの変化を追った (Figure 2-7.) NMR tube を純水の入ったサンプル管にいれ、365 nm の光源を照射した (Figure 2-7)。結果、同様に無色溶液の界面から徐々に黄色溶液へと変化していく様子を観察した。また、黄色溶液に変化した状態の NMR tube をアルミホイルにくるみ、暗室にて 18 時間静置したところ、無色溶液に戻った。これらの ^1H NMR 測定を行ったところ、光源照射後において、メトキシ由来の 3.83 ppm 付近に新たに異性化体のメトキシ由来 (3.87 ppm) と考えられるシングレットを観測した。これらの積分値の合計を 3.0 としてそれぞれの積分比を算出したところ、光照射によって 63% 異性化が進行していることが示唆された。また、遮光後の異性化体の積分比が変化しないことから、今回の黄色変化は、異性化した isomer が液面から固体として析出し、時間をかけて溶解していくことで無色に戻ることが示唆された。

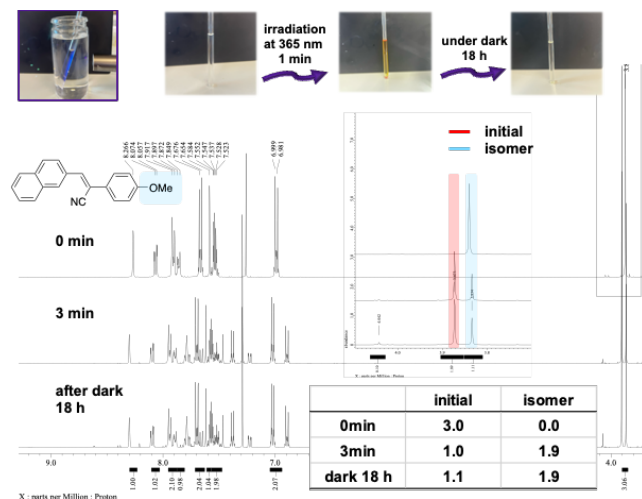


Figure 2-7. ^1H NMR spectra of **2** measured irradiation before, after and under dark with photographs taken before and after irradiation as insets.

3. 実験項

3-1 化学薬品：4-hydroxybenzylcyanide (TCI co.), 1-naphthalenecarboxaldehyde (TCI co) 2-naphthalenecarboxaldehyde. (Sigma-Aldrich), 9-phenanthrenecarboxaldehyde (Sigma-Aldrich), Biphenyl-4-carboxaldehyde (TCI co.), 28% NaOMe/MeOH (Wako co.) はそのまま使用した。MeOH, 精製水は蒸留せず、そのまま使用した。精製水はイオン交

換法 (ヤマト科学株式会社のピュアライン WL200) にて精製して得た。イオン交換樹脂カートリッジは、活性炭入り 2L イオン交換樹脂 (CPC-P) を用いた。採水は、導電率 0.06×10^{-4} S/m で行った。

3-2 測定装置： ^1H NMR、 ^{13}C NMR の測定には JEOL ECZ400S を使用した。TMS を含む重クロロホルムを溶媒に使い、重クロロホルムを内部標準に用いて使用した。紫外可視吸収スペクトルは、Flame-T ファイバー分光器と DH-mini タングステンハロゲン光源で測定した (オーシャンインサイト)。蛍光スペクトルおよび励起スペクトルは FP-8300 (日本分光) および F-4500 形分光光度計 (日立ハイテクサイエンス) で得た。単結晶 X 線構造解析のデータ収集は、Rigaku/R-Axis RAPID ($\text{CuK}\alpha\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) および Rigaku/XtaLAB Synergy-S/Cu ($\text{CuK}\alpha\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) 回折計を使用した (リガク)。DSC 分析は、島津製作所製 DSC-60 plus を用い、窒素中、室温から $0 \sim 250^\circ\text{C}$ まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した際に測定した。光学顕微鏡には島津製作所の STZ-171-TP/TLED を用いた。また、観察結果の写真は島津製作所の Motication 1080BMH および iPhone 12 pro を用いた。

3-3 計算手法：DFT 計算は Gaussian 03 suite を使用し、B3LYP/6-31G(d) および CAM-B3LYP/6-31G(d) 法による最適化で実施した。フロンティア軌道は GaussView プログラムにより作成した³⁾。

3-4 合成： α -(1-naphthalenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile (**1**) の合成は以下の手順に従って行った。一口フラスコ中、2-naphthalenecarboxaldehyde (0.5 mmol, 78 mg), 4-methoxybenzylcyanide **2** (0.75 mmol, 110 mg), MeOH (1.0 mL), 28% NaOMe/MeOH (0.2 mL) を加え、室温で攪拌した。1 時間後、析出した白色固体を吸引濾過 (MeOH 洗浄) にて回収し真空乾燥した。 ^1H NMR 測定の結果、目的物を無色固体 (68 mg, 0.24 mmol, 48% yield) で得た。

α -(1-naphthalenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile. White solid (68 mg, 0.24 mmol, 48% yield) $T_m = 106.2^\circ\text{C}$, $T_c = -^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.16 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.98 (t, $J = 4.0, 5.2$ Hz, 1H), 7.92 (t, $J = 7.6, 8.4$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.60-7.55 (m, 3H), 7.02 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 160.6, 138.1, 133.5, 131.5, 131.4, 130.4, 128.9, 127.5, 126.9, 126.8, 126.7, 126.3, 125.5, 123.4, 114.9, 114.5, 55.5.

α -(2-naphthalenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile (**2**) の合成は以下の手順に従って行った。一口フラスコ中、2-naphthalenecarboxaldehyde (0.5 mmol, 78 mg), 4-methoxybenzylcyanide **2** (0.75 mmol, 110 mg), MeOH (1.0 mL), 28% NaOMe/MeOH (0.2 mL) を加え、室温で攪拌した。1 時間後、析出した白色固体を吸引濾過 (MeOH 洗浄) にて回収し真空乾燥した。 ^1H NMR 測定の結果、目的物を無色固体 (68 mg, 0.24 mmol, 48% yield) で得た。

α -(2-naphthalenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile. Colorless solid (68 mg, 0.24 mmol, 48% yield) $T_m = 137.1^\circ\text{C}$, $T_c = 88.0^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.27 (s, 1H), 8.07 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz), 7.58 (s, 1H), 7.56-7.50 (m, 2H), 7.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 160.6, 134.0, 133.2, 131.6, 130.1, 128.8, 128.7, 127.8, 127.5, 127.4, 127.2, 126.8, 125.4, 118.4, 114.6, 111.3, 55.5.

α -(9-phenanthrenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile (**3**) の合成は以下の手順に従って行った。一口フラスコ中、9-phenanthrene carboxaldehyde (0.5 mmol, 103 mg), 4-methoxybenzylcyanide (0.75 mmol, 110 mg), MeOH (3.0 mL), 28% NaOMe/MeOH (0.3 mL) を加え、室温で攪拌した。1 時間後、析出した黄色固体を吸引濾過 (MeOH 洗浄) にて回収し真空乾燥した。 ^1H NMR 測定の結果、目的物を黄色固体 (133 mg, 0.40 mmol, 79% yield) で得た。

α -(9-phenanthrenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile. Yellow solid (68 mg, 0.24 mmol, 48% yield) $T_m = 187.2^\circ\text{C}$, $T_c = 117.8^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.02 (t, $J = 7.2, 6.8$ Hz, 2H), 7.76-7.69 (m, 4H), 7.66-7.63 (m, 2H), 7.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 160.8, 138.5, 131.2, 131.1, 130.6, 130.4, 129.6,

128.6, 128.0, 127.7, 127.2, 127.2, 127.1, 126.7, 124.5, 123.5, 122.7, 117.8, 115.4, 114.6, 55.6.

α -(*p*-biphenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile (**4**) の合成は以下の手順に従って行った。一口フラスコ中、biphenyl-4-carboxaldehyde (1.0 mmol, 182 mg)、4-methoxybenzylcyanide (1.1 mmol, 162 mg)、MeOH (1.0 mL)、28% NaOMe/MeOH (2.4 mL)を加え、室温で攪拌した。16時間後、固体の析出により攪拌が停止していたため、析出した薄黄色固体を吸引濾過 (MeOH 洗浄)にて回収し真空乾燥した。¹H NMR 測定の結果、目的物を薄黄色固体 (263 mg, 0.84 mmol, 84%)にて得た。

α -(*p*-biphenyl)-4-methoxybenzeneacrylonitrile. Light yellow solid (68 mg, 0.24 mmol, 48% yield) $T_m = 187.2$ °C, $T_c = 117.8$ °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H), 7.48-7.45 (m, 3H), 7.40-7.36 (m, 1H), 6.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 160.6, 142.9, 140.1, 139.7, 133.0, 129.7, 129.0, 128.0, 127.6, 127.4, 127.2, 118.4, 114.6, 111.0, 55.6.

4. 結論

本 Chapter では、新規アリーールアクリロニトリル系 π 共役系分子の合成に成功した。中でも **2, 4** は機械的刺激を印加する事で発光色がブルーシフトを示すメカノクロミズムを示した。加えて **2** は、光異性化により溶液の色が無色から黄色へと発色変化を示した。このような分子設計をさらに行うことで、より実用的な光有機材料の設計につなげることが期待できる。

5. 付録

Figure S2-1. ¹H NMR spectrum of **1** in CDCl₃.

Figure S2-2. ¹³C NMR spectrum of **1** in CDCl₃.

Figure S2-3. ¹H NMR spectrum of **2** in CDCl₃.

Figure S2-4. ¹³C NMR spectrum of **2** in CDCl₃.

Figure S2-5. ¹H NMR spectrum of **3** in CDCl₃.

Figure S2-6. ¹³C NMR spectrum of **3** in CDCl₃.

Figure S2-7. ¹H NMR spectrum of **4** in CDCl₃.

Figure S2-8. ¹³C NMR spectrum of **4** in CDCl₃.

Figure 2-9. PL spectra measured for the solid state of **2** measured before and after grinding with photographs taken before and after grinding as insets. (Ex. 365 nm)

Figure 2-10. PL spectra measured for the solid state of **4** measured before and after grinding with photographs taken before and after grinding as insets. (Ex. 365 nm)

Figure S2-11. Photographs of **2** solution in CHCl₃ and argon bubbling irradiation at 365 nm.

Figure S2-12. Results of DFT calculated by **1-Z** and **1-E** isomers.

Figure S2-13. Results of DFT calculated by **2-Z** and **2-E** isomers.

Figure S2-14. Results of DFT calculated by **3-Z** and **3-E** isomers.

Figure S2-15. Results of DFT calculated by **4-Z** and **4-E** isomers.

Figure S2-16. DSC analysis of **1**.

Figure S2-17. DSC analysis of **2**.

Figure S2-18. DSC analysis of **3**.

Figure S2-19. DSC analysis of **4**.

6. 参考文献

1. An, B.-K.; Gierschner, J.; Park, S. Y. π -Conjugated Cyanostilbene Derivatives: A Unique Self-Assembly Motif for Molecular Nanostructures with Enhanced Emission and Transport. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 544–554.
2. a) Szukalski, A.; Haupa, K.; Miniewicz, A.; Mysliwiec, J. Photoinduced Birefringence in PMMA Polymer Doped with Photoisomerizable Pyrazoline Derivative. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 10007–10014. b) Zhu, L.; Yen Ang, C.; Li, X.; Truc Nguyen, K.; Yu Tan, Si.; Ågren, H.; Zhao, Yanli. Luminescent Color Conversion on Cyanostilbene-Functionalized Quantum Dots via In-situ Photo-Tuning. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4020–4024. c) Xing, P.; Chen, H.; Baia, L.; Zhao, Y. Photo-Triggered Transformation from Vesicles to Branched Nanotubes Fabricated by a Cholesterol-Appended Cyanostilbene. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9309–9312. d) Wei, P.; Zhang, J.-X.; Zhao, Z.; Chen, Y.; He, X.; Chen, M.; Gong, J.; H.-Y. Sung, H.; D. Williams, I.; W. Y. Lam, J.; Zhong Tang, B. Multiple yet Controllable Photoswitching in a Single AIEgen System. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1966–1975.
3. (a) Hayashi, S.; Hirai, R.; Yamamoto, S.; Koizumi T. A Simple Route to Unsymmetric Cyano-substituted Oligo(*p*-phenylene-vinylene)s. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1003–1005. (b) Hayashi, S. Cyano-substituted Oligo(*p*-phenylene-vinylene)s having Linear and Branched Octyloxy Groups: Control of Aggregation and Emitting Properties via C8 Alkyl Chain Difference. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, *6*, 503–507.
4. (a) Xie, L.; Li, R.; Zheng, B.; Xie, Z.; Fang, X.; Dai, T.; Wang, X.; Li, L.; Wang, L.; Cuny, G. D.; Eriksen, J.; Tu, D.; Chen, Z.; Wang, X.; Chen, X.; Hu M. New Rofecoxib-Based Mechanochromic Luminescent Materials and Investigations on Their Aggregation-Induced Emission, Acidochromism, and LD-Specific Bioimaging *ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4*, 2723–2731. (b) Tanaka H., Mizuhata Y., Tokitoh N., Miyamoto R., Kanamori K., Kaji H. Multiple Stimuli-Responsive Supramolecular Organic Framework under Concomitant Emission Color Changes. *J. Phys. Chem. C.* **2023**, *127*, 20459.
5. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

Chapter 3. π 共役系分子のアルキル鎖架橋による機械的・熱的刺激応答性材料の設計開発

概要: π 共役系の小さい芳香環 (ナフタレン、フェナンスレンなど) で構成されるアクリロニトリルをアルキル鎖で架橋した分子を合成し、その分子構造とメカノフルオクロミズム (MFC) 機能の相関を議論することを目的とした。Knoevenagel 縮合により合成したリンカー分子の固体粉末蛍光スペクトルの測定を行なったところ、ユニットモノマーと同様の発光を示した。その後、機械的刺激を印加した結果、2-ナフタレンアクリロニトリルを架橋した分子は、436 nm から 486 nm へとレッドシフトした。蛍光スペクトルのトレースから、発光性ユニットのモノマー由来とダイマー由来と考えられる二つのバンドの存在が見て取れることから、 π 共役ユニットの距離が縮まることでメカノフルオクロミズム(MFC)を示すことが示唆された。また、ビフェニルアクリロニトリルを架橋した分子においても、蛍光スペクトルがレッドシフトを示した。この結果は、MFC 分子の新しい分子設計戦略の新たな指針となることが期待される。

1. 導入

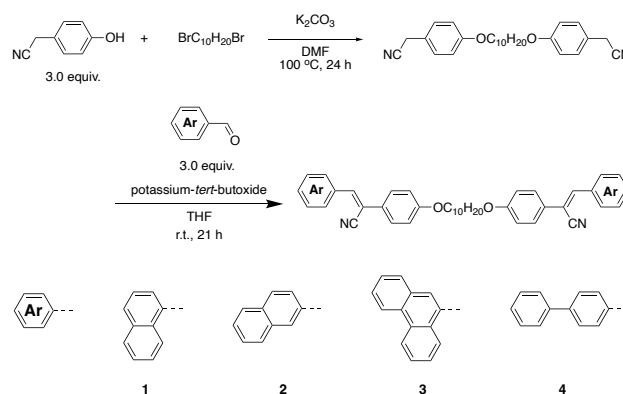
π 共役系分子は狭い HOMO-LUMO バンドギャップから、デバイスやセンサーなど、我々の生活に大きく寄与している。これらの機能の多くは、分子由来の剛直な骨格に大きく依存している。そのため π 共役系分子の設計指針の調査は、求めている機能性材料獲得へ最も大きな寄与を及ぼすため近年盛んに行われている。例えば近年機械的刺激に応答して発光色が変化するメカノフルオクロミック (MFC) 分子は、その刺激応答性から圧力センサーやセキュリティインクへの展開が期待され注目を浴びている¹⁾。Chapter 1 に示す通り、MFC を実現する分子設計として、凝集誘起発光 (AIE) を示すねじれた π 共役系化合物が注目されている²⁾。これらは化合物の三次元構造が機械的刺激によって二次元構造を取り、分子間でエキシマーを形成することによって発光バンドシフトを起すことに起因している。

一方、両端の機能性ユニット同士の距離物理的に束縛することでユニット同士の会合率を上げるリンカー分子戦略がある³⁾。この設計は、両端の機能性ユニット同士を、フレキシブルなオリゴマーを用いて物理的に束縛することで、ユニット同士の会合状態の形成を促進や、直線構造から環状構造への変化などのトポロジカル制御が期待できる。これを元に著者は、アントラセンアクリロニトリル誘導体同士をアルキル鎖で架橋したダイマー分子が、未架橋のモノマー分子と同様の共役長でありながら、機械的刺激を印加することによってレッドシフトの MFC を示す結果を報告している⁴⁾。これまでに数多くの MFC 型化合物が報告されているが、アルキル鎖で発色団を架橋する MFC デザインは、我々の知る限り新しい分子設計戦略である。アントラセン系に加えより共役系が小さい芳香環 (ナフタレン、フェナンスレン、ビフェニレン) で構成されるアリアルアクリロニトリルユニットをアルキル鎖で架橋したリンカー分子を合成し、その分子構造と MFC 機能の相関を議論することを目的とした

2. 結果と考察

2-1 合成: Synthesis

目的物のリンカー分子は二段階の合成で得られた。初めに、リンカーとして用いる 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane の合成を行った (Scheme 3-1)。4-hydroxybenzylcyanide と 1,10-dibromodecane を基質に用い、ウィリアムソンエーテル合成を dimethylformamide (DMF) 中に行い、収率 51% で得た。得られた化合物を用いてリンカー分子の合成を行った。基質にアリアルアルデヒドを用い、THF 中でクネーフェナーゲル縮合を行うことによって得た。これらは、¹H NMR にて帰属された。



Scheme 3-1. Synthesis of 1, 2, 3, and 4.

2-2 メカノクロミズム: Mechanochromism

合成により獲得したリンカー分子の固体粉末を、乳鉢に入れ蛍光スペクトルの測定を行なった。その後、乳棒を用いて 3 分間機械的刺激を印加した後、再度蛍光スペクトルの測定を行なった。それぞれの結果、**1** は機械的刺激を加える前は薄黄色であり、刺激を加えたのちに肉眼では発色の変化は確認できず、蛍光スペクトルのピークトップは 493 nm から 491 nm 僅かなブルーシフトをしていた。**3** は機械的刺激を印加する前後ともに薄黄色であり、蛍光スペクトルのピークは 490 nm と変化を示さなかった (Figure 3-1a, c)。一方で、**2** は機械的刺激を印加した結果、薄黄色から黄色へと変化した。蛍光スペクトルのピークは 436 nm から 486 nm へと 50 nm 大きくレッドシフトした (Figure 3-1b)。蛍光スペクトルのトレースを観察すると、438 nm の等方発光団由来と考えられる発光バンドと、486 nm の静的エキシマー状態由来と考えられる二つの遷移帯が存在することが見て取れた。このことから **2** は発光ユニット間の距離が機械的刺激を加えることで大きく縮まり、エキシマーを形成することで発光がレッドシフトする、MFC 分子であることが示唆された。続けて **4** の結果を見てみると、ピークトップ自体は 485 nm から 487 nm と大きな差異は見取れなかった (Figure 3-1d)。しかし、機械的刺激を加える以前の蛍光スペクトルのトレースからは、430 nm と 480 nm の二種類の発光バンドが見て取れる。これらは、刺激を加える前後において発光ユニット間ですでに 480 nm の発光バンドを示すエキシマー状態を形成していたために変化を起さなかったと考察した。また分子 **1, 2, 3** において、刺激を加える後、

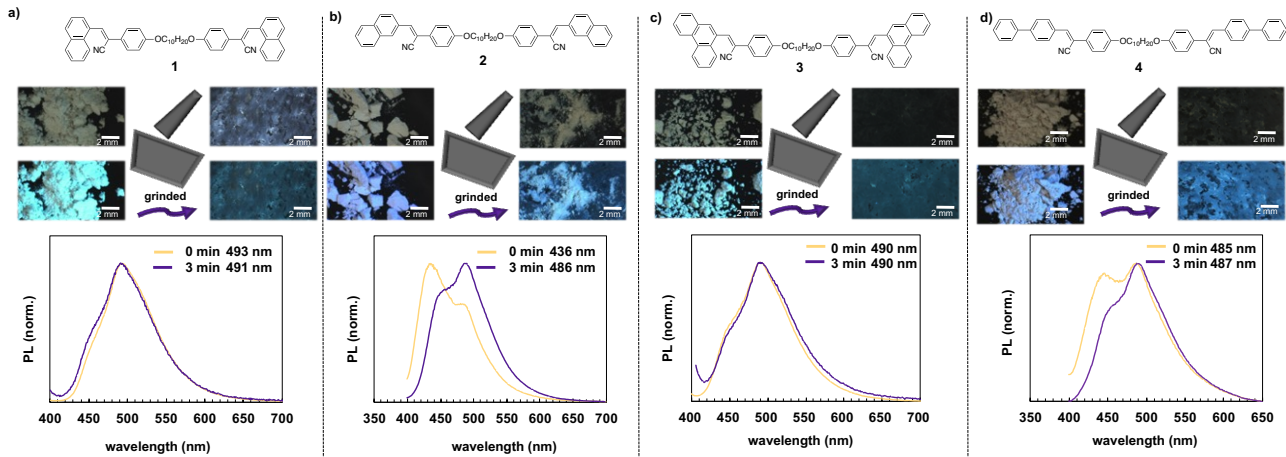


Figure 3-1. PL spectra measured for the solid state of **1** (a), **2** (b), **3** (c) and **4** (d) measured before and after grinding with photographs (top) taken before and after grinding as insets irradiation at 365 nm.

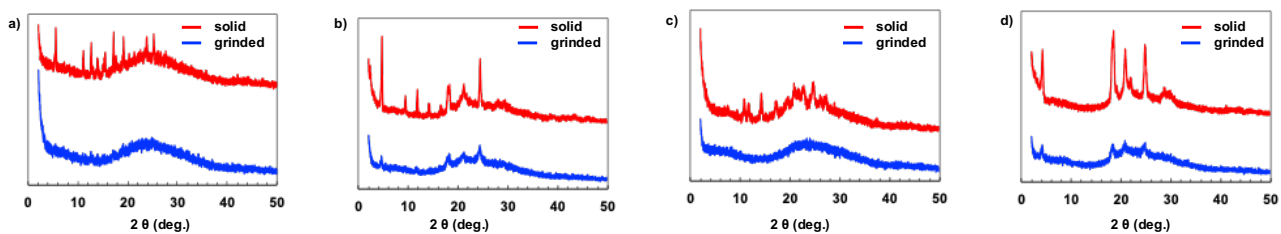


Figure 3-2. PXRD patterns measured for the solid state of **1**(a), **2** (b), **3** (c), and **4** (d) before and after grinding respectively.

CDCl₃に溶解させ ¹H-NMR 測定を行なった。結果、前後でのピークの変化は観察されなかったことから、アクリロニトリル部分の異性化ではないことが示唆された (Figure S3-7)。また、MFC を示した **2** の機械的刺激を加える前後の固体粉末をスライドガラスで挟み、蛍光励起スペクトルを測定した (Figure S3-8)。結果、励起波長は前後ともに 370 nm であった。しかし、機械的刺激を加えた後の蛍光励起スペクトルを観察したところ、加えた後の蛍光ピークが長波長側にシフトしている様子が観察された。これは、機械的刺激を加えることで **2** が静的エキシマーを形成したことで、バンドギャップ幅が狭まったことに由来すると考察した。

2-3 粉末 X 線回折測定: Powder X-ray diffraction (PXRD) analysis

機械的刺激を加える前後の固体粉末に対し PXRD 測定を行い、固体状態の観察を試みた。結果、全てのサンプルにおいて、機械的刺激を印加することで結晶性が低下している様子を観察した。このことから、機械的刺激を印加することで、晶質からアモルファス状態へ相転移していることが明らかとなった (Figure 3-2)。また MFC が起きた **2** をみると、低角度側のピーク (2θ = 11.8, 14.2 deg.) が比較的消失が早かった。これらをブラッグの公式を用いて Å 変換するとそれぞれ 9.37, 6.21 Å に相当する。しかし、これらの Å に相当する原子間距離が **2** には見当たらなかった。

2-4 サーモクロミズム: Thermochromism

2-3 で明らかになった **2** の機械的刺激による色調変化が、加熱によっても引き起こされるかの観察を行った。スライドガラス上に、**2** 固体粉末を乗せ、加熱ステージ上にて 30 °C から 200 °C の間、10 °C ずつ温度を昇温しながら蛍光像観察と蛍光スペクトル測定を行った。結果、200 °C の測定時に **2** が融解する様子を観察した。しかし、昇温過程において蛍光像に大きな変化は見られなかった (Figure 3-3)。それぞれの温度において蛍光スペクトル測定を行った結果、加熱していない状態 (30 °C) の蛍光スペクトルのピークを 436 nm、

180 °C の蛍光スペクトルのピークを 445 nm にて観測した、すなわち **2** は、9 nm レッドシフトするサーモクロミズムを発現する結果を得た。温度に対する蛍光ピークトップをプロットした結果、**2** は 150 °C 付近からピークトップがレッドシフトしている様子が明らかになった (Figure S3-9)。また、MFC 時に発現した 486 nm の蛍光ピークに焦点を置いたところ、加熱するにつれてモノマーユニット由来の 436 nm の蛍光ピークから相対的に強度が大きくなる様子が観察された。これらの結果より、**2** は加熱することによって分子の運動が活発化し、発光ユニット間でエキシマーを形成することで、レッドシフトを起こすと考えられた。

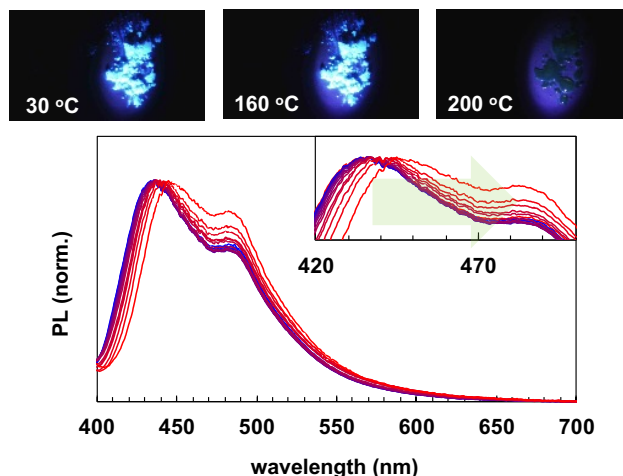


Figure 3-3. Photographs and normalized emission spectra of **2** through 30 °C -200 °C (Ex. 365 nm).

2の熱物性調査のため、0 °C から 250 °C の範囲で DSC 測定を行った (Figure S3-11)。結果、融点を 191.4 °C、結晶化温度を 169.6 °C にて観測した。これらの温度と熱的刺激による相関は見られなかった。

2-5 アニール処理 : Annealing treatment

前項の加熱処理を行った後の 2 をスライドガラスで挟み、200 °C まで再加熱したのちに室温になるまで放冷した。結果、元の薄黄色から、鮮明な光沢のある黄色にて観察された。その後、蛍光スペクトル測定を行った。結果、サーモクロミズムのシフトピーク付近の 449 nm、MFC のシフトピークである 489 nm、加えて新たに 536 nm に発光ピークを示した (Figure 3-4)。これらの結果から 2 は、モノマー発光、エキシマー発光、加えて熱制御による配向変化由来の三状態存在することが示唆された。

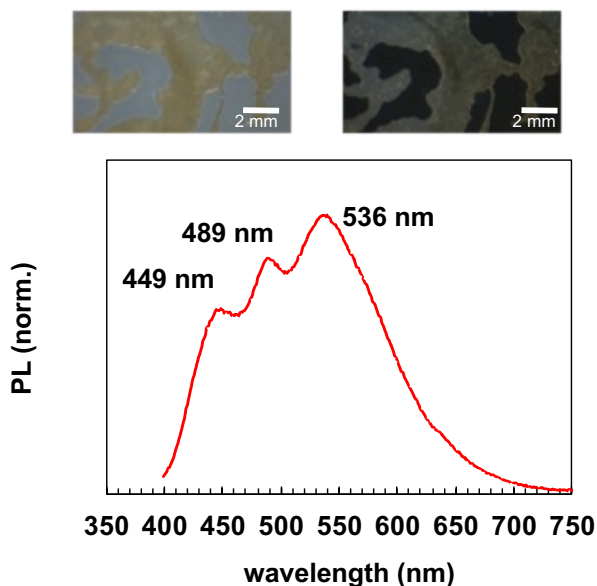


Figure 3-4. Photographs and normalized emission spectra of 2 annealed.

3. 実験項

3-1 化学薬品 : 1,10-Dibromodecane (TCI co.), 4-hydroxybenzylcyanide (TCI co.), 1-naphthalenecarboxaldehyde (TCI co) 2-naphthalenecarboxaldehyde (Sigma-Aldrich), 9-phenanthrenecarboxaldehyde (Sigma-Aldrich), Biphenyl-4-carboxaldehyde (TCI co.), potassium-*tert*-butoxide (Wako co), K₂CO₃ (Wako co.), DMF, THF, EtOH, MeOH, *n*-hexane はそのまま使用した。精製水はイオン交換法 (ヤマト科学株式会社のピュアライン WL200) にて精製して得た。イオン交換樹脂カートリッジは、活性炭入り 2L イオン交換樹脂 (CPC-P) を用いた。採水は、導電率 0.06×10⁻⁴ S/m で行った。

3-2 測定装置 : ¹H NMR、¹³C NMR の測定には JEOL ECZ400S を使用した。TMS を含む重クロロホルムを溶媒に使い、重クロロホルムを内部標準に用いて使用した。紫外可視吸収スペクトルは、Flame-T ファイバー分光器と DH-mini タングステンハロゲン光源で測定した (オーシャンインサイト)。蛍光スペクトルおよび励起スペクトルは FP-8300 (日本分光) および F-4500 形分光光度計 (日立ハイテクサイエンス) で得た。粉末 X 線測定 (XRD) は -150 °C で行った。構造は直接法 (SHELXT) で解き、SHELXL と OLEX2 結晶学ソフトウェアパッケージを使用して F2 上でフルマトリックス最小二乗法により精密化した。X 線回折 (XRD) パターンは、グラファイト単色化 Cu-Kα 線 (X 線波長 : 1.5418 Å) で Rigaku SmartLab 回折計を使用して測定された。DSC 分析は、島津製作所製 DSC-60 plus を使い、窒素中、室温から 0~250 °C まで 20 °C/min の昇温速度で加熱した際に測定した。加熱ステージには、Lambda Vision 社の小型加熱ステージ MS-TEMP/GRT600-K01 を用いた。攪

拌機器には、ASONE VOLTEGA パワースターラー VPS-160SD を用いた。

3-3 計算手法 : DFT 計算は Gaussian 03 suite を使用し、B3LYP/6-31G(d)法による最適化で実施した⁵⁾。フロンティア軌道は Gauss View プログラムより作成した。

3-4 合成 : 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane の合成は以下の手順に従って行った。一口フラスコ中、4-hydroxybenzylcyanide (8.7g, 66 mmol), 1,10-Dibromodecane (3.0 g, 33 mmol), K₂CO₃ (8292 mg, 60 mmol) をそれぞれ加え、DMF (50 mL) 中で 100 °C で加熱した。24 時間後、反応混合物を水に沈殿、吸引濾取、得た固体をジクロロメタンで溶かし TLC を行い、カラムクロマトグラフィー (SiO₂, dichloromethane) 処理した。結果、目的物を白色固体 (6869 mg, 17 mmol, 取率 51%) で得た。

1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane. White solid (885 mg, 1.9 mmol, 38%); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 3.96 (t, *J* = 6.4, 6.8 Hz, 4H), 3.67 (s, 4H), 1.81 (tt, *J* = 6.4, 7.2, 8.0 Hz, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.33 (m 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 159.0129.1, 121.6, 118.3, 115.2, 68.2, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.9.

1,10-Bis(*α*-(2-naphthyl)-4-methoxybenzeneacrylonitrile)decane の合成は以下の手順で行なった。一口フラスコ中、2-naphthalene carboxaldehyde (0.6 mmol, 94 mg), 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane (0.2 mmol, 80 mg), THF (6.0 mL), potassium-*tert*-butoxide (1.6 mmol, 180 mg) をそれぞれ加え、室温で攪拌した。21 時間後、混合溶液にメタノールを加え析出した薄黄色固体を吸引濾過 (MeOH 洗浄)、真空乾燥した。その後、混合物にクロロホルムを加え加熱し空冷した。析出した固体を吸引ろ取にて回収した。¹H NMR (50 °C) の結果、目的物を白色固体 (92 mg, 0.14 mmol, 23%) にて得た。

1,10-Bis(*α*-(2-naphthyl)-4-methoxybenzeneacrylonitrile)decane. White solid (92 mg, 0.14 mmol, 23%); *T*_m = 159.9 °C, *T*_c = 95.5 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ (ppm) 8.25 (s, 2H), 8.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.85 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.55 (s, 2H), 7.51 (m, 4H), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.01 (t, *J* = 6.4, 6.8 Hz, 4H), 1.81 (tt, *J* = 6.4, 6.8, 8.0 Hz, 4H), 1.56-1.43 (br, 16H).

1,10-Bis(*α*-(1-naphthyl)-4-methoxybenzeneacrylonitrile)decane の合成は以下の手順で行なった。一口フラスコ中、1-naphthalenecarboxaldehyde (0.6 mmol, 94 mg), 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane (0.2 mmol, 80 mg), THF (6.0 mL), potassium-*tert*-butoxide (1.6 mmol, 180 mg) をそれぞれ加え、室温で攪拌した。21 時間後、混合溶液に水を加え析出した固体を吸引濾過 (EtOH 洗浄)、真空乾燥した。混合物にメタノールを加え加熱し空冷した。析出した固体を吸引ろ取にて回収した。¹H NMR の結果、目的物を白色固体 (95 mg, 0.14 mmol, 70%) にて得た。

1,10-Bis(*α*-(1-naphthyl)-4-methoxybenzeneacrylonitrile)decane. White solid (95 mg, 0.14 mmol, 70%); *T*_m = 191.4 °C, *T*_c = 161.6 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.15 (s, 2H), 8.06 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.99 (m, 2H), 7.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.59-7.54 (m, 6H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.03 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.83 (tt, *J* = 6.8, 7.2 Hz, 4H), 1.50 (4H) 1.43-1.33 (br, 8H).

1,10-Bis(*α*-(9-phenanthrenyl)-4-octyloxybenzeneacrylonitrile)decane は以下の手順により合成を行った。一口フラスコ中、9-phenanthrenecarboxaldehyde (0.6 mmol, 123 mg), 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane (0.2 mmol, 80 mg), THF (6.0 mL), potassium-*tert*-butoxide (1.6 mmol, 180 mg) をそれぞれ加え、室温で攪拌した。21 時間後、混合溶液にメタノールを加え析出した薄黄色固体を吸引濾過 (EtOH 洗浄)、真空乾燥した。混合物にエタノールを加え加熱し空冷した。析出した固体を吸引ろ取にて回収した。結果、目的物を黄色固体 (87 mg, 0.11 mmol, 18%) にて得た。

1,10-Bis(*α*-(9-phenanthrenyl))-4-octyloxybenzeneacrylonitrile)decane

Yellow solid (87 mg, 0.11 mmol, 18%); $T_m = 191.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 140.4\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.77 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 8.70 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.99 (t, $J = 6.4, 7.6, 4\text{ Hz}$), 7.74 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 8H), 7.66 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H), 7.02 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H), 4.04 (t, $J = 6.8, 6.4\text{ Hz}$, 4H), 1.83 (tt, $J = 6.4, 6.8, 8.0\text{ Hz}$, 4H), 1.53-1.47 (br, 4H), 1.42-1.31 (br, 8H).

1,10-Bis(*α*-(*p*-biphenyl))-4-octyloxybenzeneacrylonitrile)decane は以下の手順により合成を行った。一口フラスコ中、Biphenyl-4-carboxaldehyde (0.9 mmol, 164 mg), 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane (0.2 mmol, 80 mg), THF (6.0 mL), potassium-*tert*-butoxide (1.6 mmol, 180 mg)をそれぞれ加え、室温で攪拌した。21 時間後、混合溶液にメタノールを加え析出した薄黄色固体を吸引濾過 (EtOH 洗浄)、真空乾燥した。混合物にエタノールを加え加熱し空冷した。析出した固体を吸引ろ取にて回収した。結果、目的物を黄色固体 (163 mg, 0.22 mmol, 75%)にて得た。

1,10-Bis(*α*-(*p*-biphenyl))-4-octyloxybenzeneacrylonitrile)decane Yellow solid (87 mg, 0.11 mmol, 18%); $T_m 219.7\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c 203.8\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, $50\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3): δ (ppm) 7.94 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.69 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.63 (dd, $J = 6.8, 8.8\text{ Hz}$, 4H), 7.55 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.47-7.31 (m, 10H), 6.96 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 2H), 6.87 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 4.01 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 4H), 1.82 (tt, $J = 6.8\text{ Hz}$, 4H), 1.36 (br, 6H).

4. 結論

本 Chapter では、長鎖アルキル鎖の両末端に同じ発光ユニットを有する分子の合成に成功した。中でも 2-ナフタレンアクリロニトリルを架橋した **2** は、機械的刺激と熱的刺激により色が薄黄色から黄色に変化するメカノクロミズムとサーモクロミズムを発現した。また、アニール処理を施すことで更なるレッドシフトを示した。本研究は、発光ユニットのアルキル鎖による架橋効果の実験の基盤になるものと期待される。

5. 付録

Figure S3-1. ^1H NMR spectrum of 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane in CDCl_3 .

Figure S3-2. ^{13}C NMR spectrum of 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy)decane in CDCl_3 .

Figure S3-3. ^1H NMR spectrum of **1** in CDCl_3 .

Figure S3-4. ^1H NMR spectrum of **2** in CDCl_3 .

Figure S3-5. ^1H NMR spectrum of **3** in CDCl_3 .

Figure S3-6. ^1H NMR spectrum of **4** in CDCl_3 .

Figure S3-7. ^1H -NMR spectra of **1**, **2** ($50\text{ }^\circ\text{C}$), and **3** (top: 0 min, bottom: 3 min.).

Figure S3-8. PL (solid line) and PL excitation spectra (dash line) of **2** in solid measured before and after grinding (excitation at 370 nm).

Figure S3-9 Plot of PL spectrum peak top vs temperature of **2**.

Figure S3-10 DSC profiles measured for the solid state of **1**.

Figure S3-11 DSC profiles measured for the solid state of **2**.

Figure S3-12 DSC profiles measured for the solid state of **3**.

Figure S3-13 DSC profiles measured for the solid state of **4**.

Figure S3-14. Results of DFT calculated by **1**.

Figure S3-15. Results of DFT calculated by **2**.

Figure S3-16. Results of DFT calculated by **3**.

Figure S3-17. Results of DFT calculated by **4**.

6. 参考文献

- (a) Ishiwari, F.; Okabe, G.; Ogiwara, H.; Kajitani, T.; Tokita, M.; Takata, M.; Fukushima, T. Terminal Functionalization with a Triptycene Motif That Dramatically Changes the Structural and Physical Properties of an Amorphous Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13497–13502. (b) Ogiwara, H.; Ishiwari, F.; Kimura, T.; Yamashita, Y.; Kajitani, T.; Sugimoto, A.; Tokita, M.; Takatabe, M.; Fukushima, T. Changing the Structural and Physical Properties of 3-Arm Star Poly(δ -valerolactone)s by a Branch-Point Design. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3901–3904.
- Chi, Z.; Zhang, X.; Xu, B.; Zhou, X.; Ma, C.; Zhang, Y.; Liua, S.; Xu, J. Recent Advances in Organic Mechano- and Thermo-Responsive Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3878–3896.
- a) Zhu, G.; Yu, T.; Chen, J.; Hu, R.; Yang, G.; Zeng, Yi.; Li, Y. Dipyrene-Terminated Oligosilanes Enable Ratiometric Fluorescence Response in Polymers toward Mechano- and Thermo-Stimuli. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2023**, *15*, 11033–11041. b) Takahashi, M.; Sakai, K.; Sambe, K.; Akutagawa T. Supramolecular Complexation and Collective Optical Properties Induced by Linking Two Methyl Salicylates via a σ -Bridge. *J. Phys. Chem. B.* **2022**, *126*, 3116–3124. c) Yamamoto, T.; Yagyu, S.; Tezuka, Y. Light- and Heat-Triggered Reversible Linear–Cyclic Topological Conversion of Telechelic Polymers with Anthryl End Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3904–3911.
- Tanikubo, H[‡]; Matsuo, T[‡]; Hayashi, S. Alkyl-Chain Bridged Acrylonitrile-Appended Anthracene Chromophore toward Mechanically-Induced Bathochromic Shift. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **2023**, *96*, 178 – 182.
- Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

Chapter 4. 総括

本論文では、多彩な機能を発現する π 共役系分子の設計と物性調査を目標としている。分子を構成するユニット同士の相互作用に着目することで機能性を有する分子を設計することが可能である。

Chapter 1 では、今日までに明らかになっているアリアルアクリロニトリル π 共役系分子の機能性について明らかにした。また、新規の同骨格分子を設計、調査の重要性を示した。

Chapter 2 では、新たに合成したアクリロニトリル系 π 共役系分子、**2NA** の合成を示した。また、**2NA** の反応性と物性について、測定と計算によって考察を行った。その結果、**2NA** はアクリロニトリル骨格の光異性化による溶液中での色変化に加え、メカノクロミズムを発現する、多機能性分子である結果が得られた。従って、このような分子設計をさらに行うことで、より実用的な設計につなげることが期待できた。

Chapter 3 では両端に同等の機能をもつ発光性アリアルアクリロニトリルユニットを有した分子の合成を示した。中でも2-ナフタレンアクリロニトリルを架橋した **2** は、機械的刺激と熱的刺激により色が薄黄色から黄色に変化するメカノクロミズムとサーモクロミズムを発現した。また、アニール処理を施すことで更なるレッドシフトを示した。上記の結果から、簡便な分子設計による機能拡張の設計指針を示すことを可能にしたと思われる。

これらの結果から、本設計指針は、多彩な機能を有する分子を意図的に得ることが可能であり、既存の分子の新たな物性発現を期待することができる。

研究業績

学会発表

1. 谷久保泰樹、松尾匠、林正太郎「アルキル基置換発光性分子の合成とそのコーティングによる光共振器の創成」高知科学シンポジウム 2022、2023 年 10 月 29 日
2. Hiroki Tanikubo, Takumi Matsuo, and Shotaro Hayashi [Creating Whispering Gallery Mode Resonators through Hybridization of Alkylated Acrylonitrile Derivatives with Silica Microspheres], 13th International Conference on Organic Nonlinear Optics, 2022 November 10 International Conference on Organic Photonics and Electronics P3-2
3. 谷久保泰樹、松尾匠、林正太郎「球状シリカゲルをテンプレートとした WGM 共振器の作製と応用」第 72 会高分子年次大会、高分子学会、2023 年 5 月 24 日

学術論文

1. Yamauchi, H.; Nakabayashi, M.; Kawada, M.; Hino, Y.; Inayama, S.; Tanikubo, H.; Hayashi, S. Synthesis of Acrylonitrile Side Chain-appended π -Conjugated Polymers by a Suzuki Cross-coupling Polycondensation and a Knoevenagel Condensation, and Their Optical Properties. *Adv. Mater.* **2022**, *3*, 3835-3841.
2. Tanikubo, H.[‡]; Matsuo, T.[‡]; Hayashi, S. Alkyl-Chain Bridged Acrylonitrile-Appended Anthracene Chromophore toward Mechanically-Induced Bathochromic Shift. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2023**, *96*, 178 – 182.
3. Tanikubo, H.,; Matsuo, T.; Hayashi, S. Light-induced *E-Z* Isomerization of Anthracene-appended *p*-Methoxyphenyl Acrylonitrile giving Fluorescent Crystals. *J. Cryst. Growth.* **2024**, *631*, 127595.

謝辞

修士論文を進めるに際して、林正太郎准教授からは興味深い研究テーマを与えていただき、研究における考え方や進め方、研究者としての姿勢をご教授下さいました。この場を借りて深く感謝を申し上げます。また、松尾匠助教授には、自分の研究領域を広げる手助けをして下さりました。この場を借りて深く感謝を申し上げます。新たな光デバイスへのそして林研究室のメンバー達は日々の研究や報告会のみにとどまらず、さまざまな場面でもお世話になりました。今日までの生活を充実させてくださいましたこと、この場を借りて心より感謝申し上げます。また、他研究室の方々には、忙しい中、さまざまな測定や機器の扱い方を丁寧に教えていただきましたこと、この場を借りて御礼申し上げます。

Supporting Information

~ Chapter 2 ~

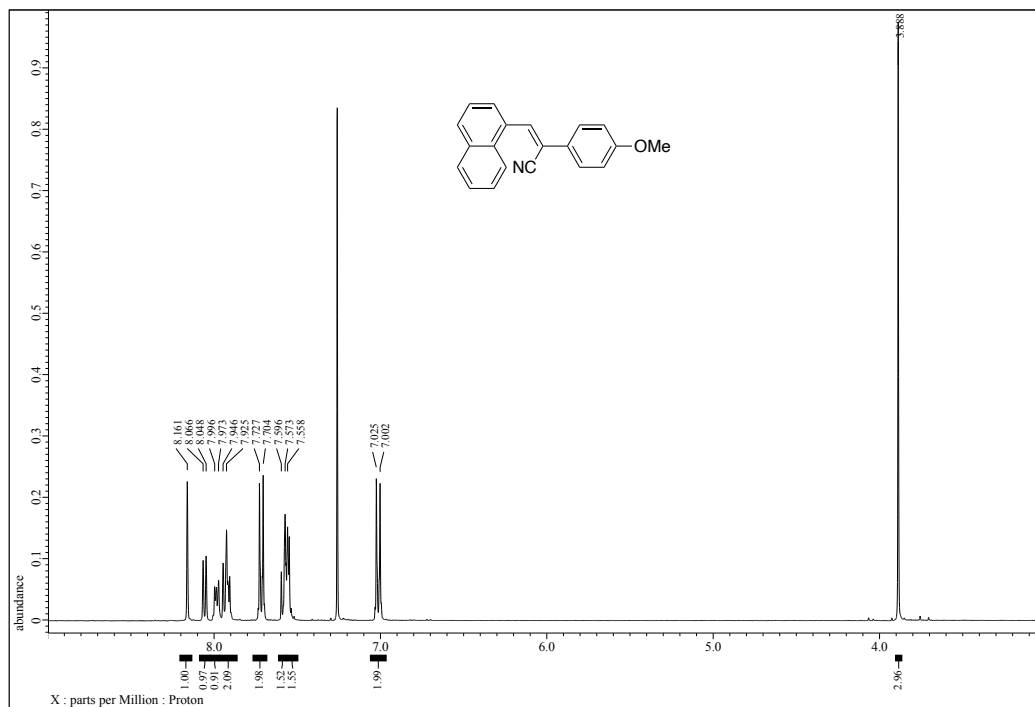


Figure S2-1. ¹H NMR spectrum of 1 in CDCl₃.

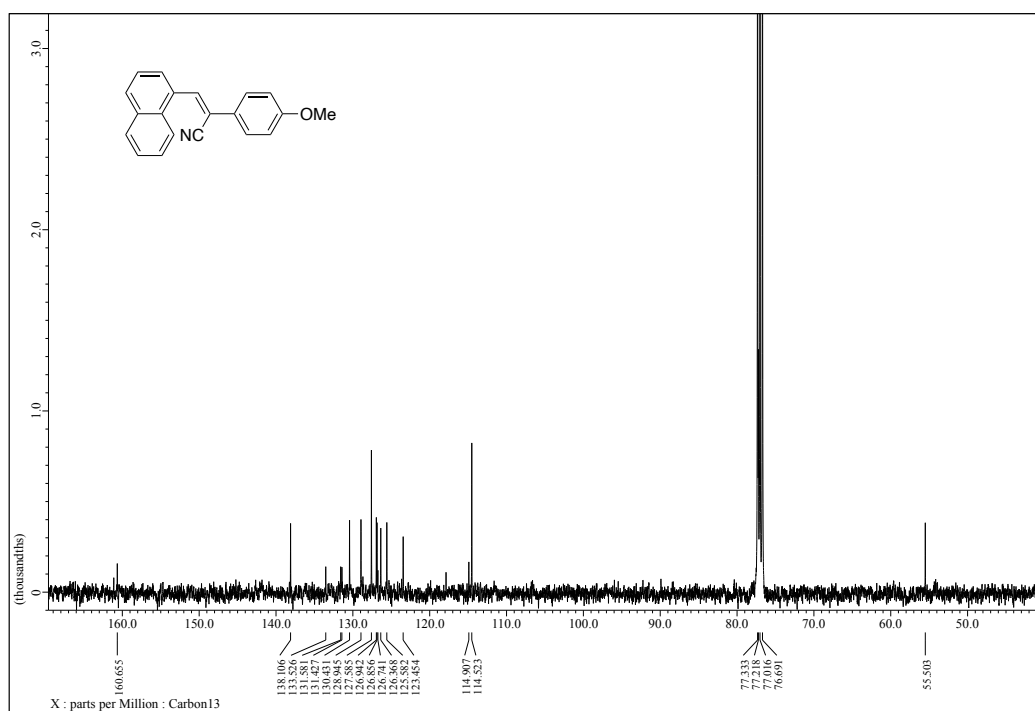


Figure S2-2. ¹³C NMR spectrum of 1 in CDCl₃.

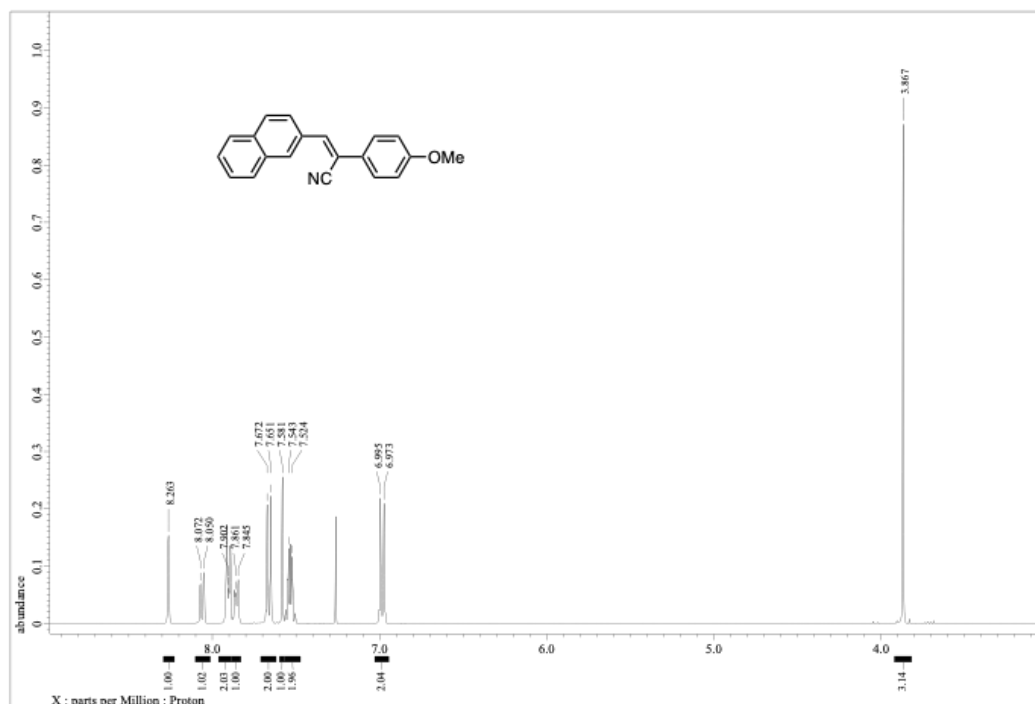


Figure S2-3. ^1H NMR spectrum of 2 in CDCl_3 .

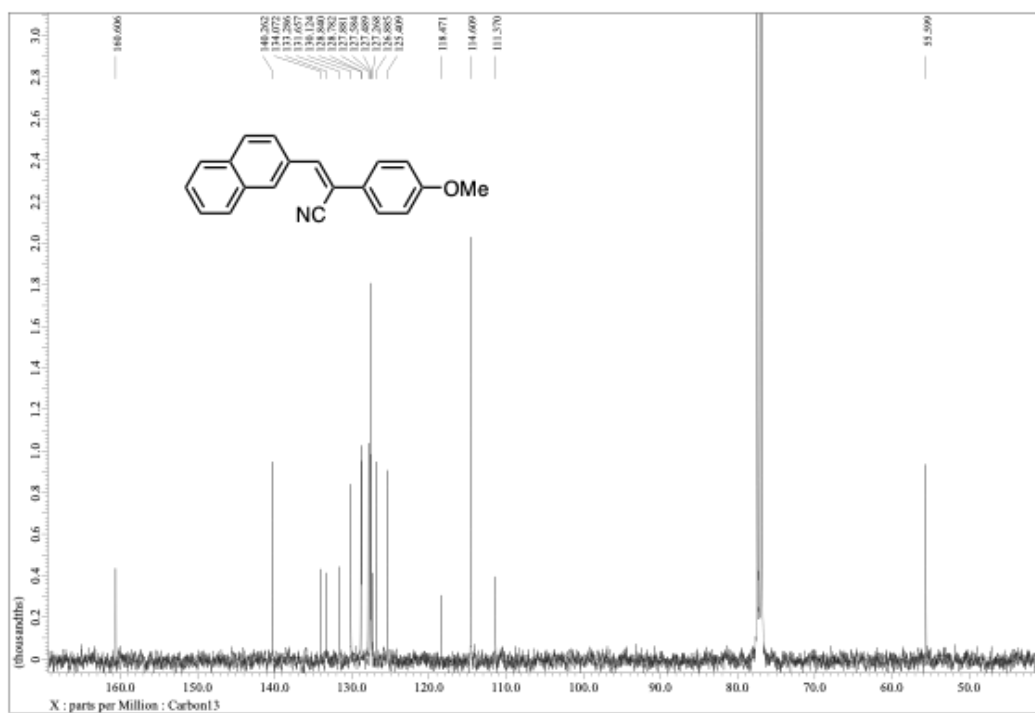


Figure S2-4. ^{13}C NMR spectrum of 2 in CDCl_3 .

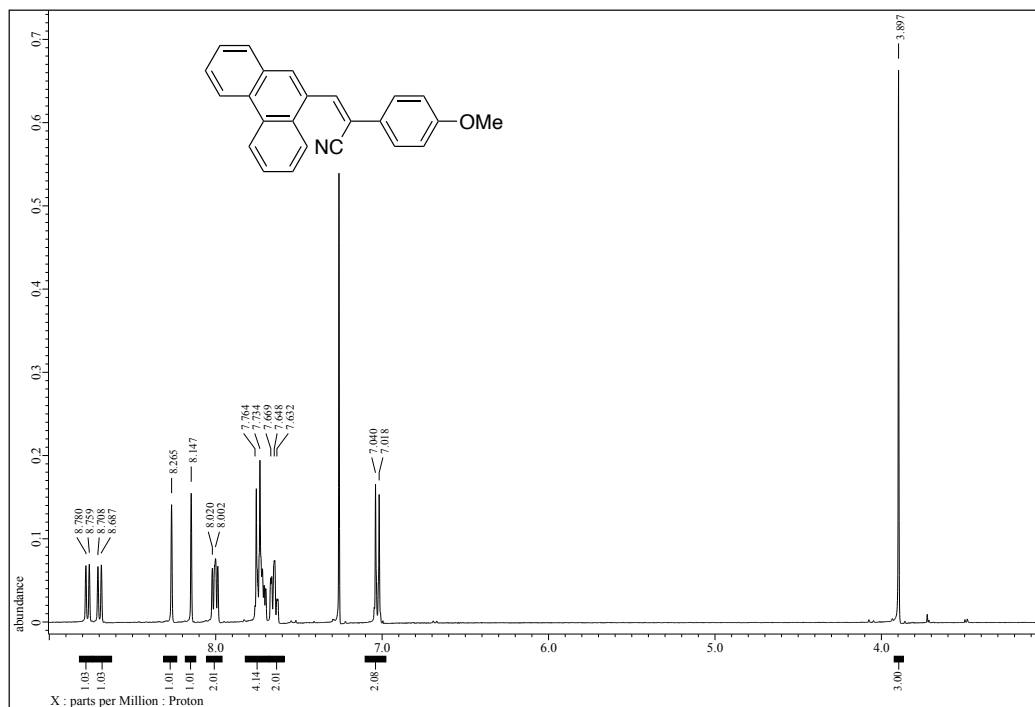


Figure S2-5. ¹H NMR spectrum of 3 in CDCl₃.

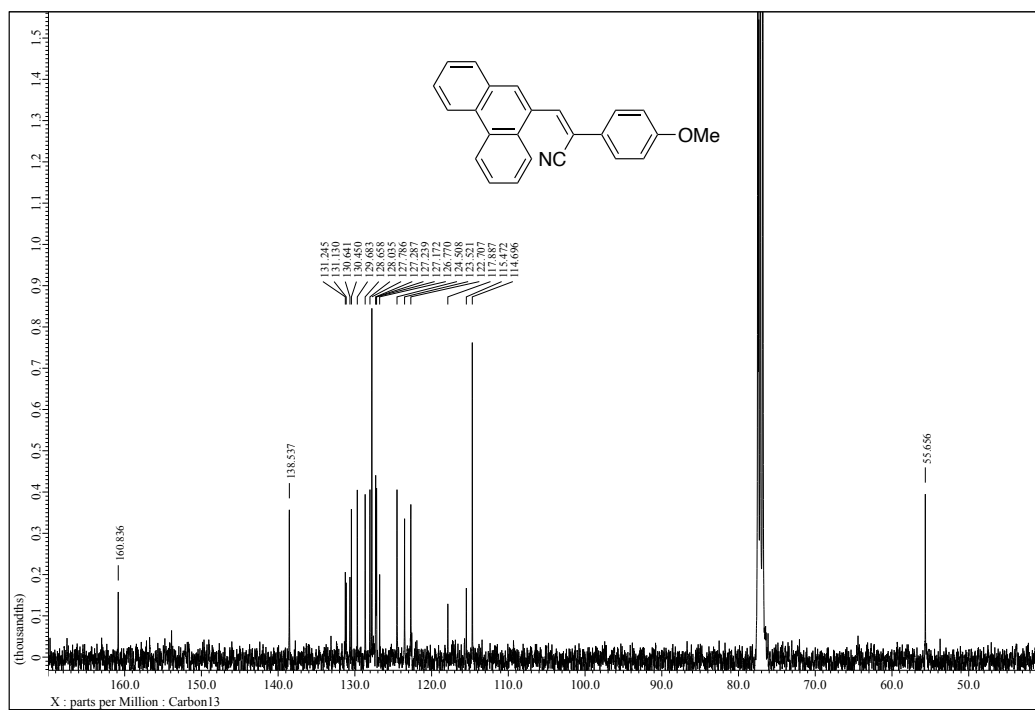


Figure S2-6. ¹³C NMR spectrum of 3 in CDCl₃.

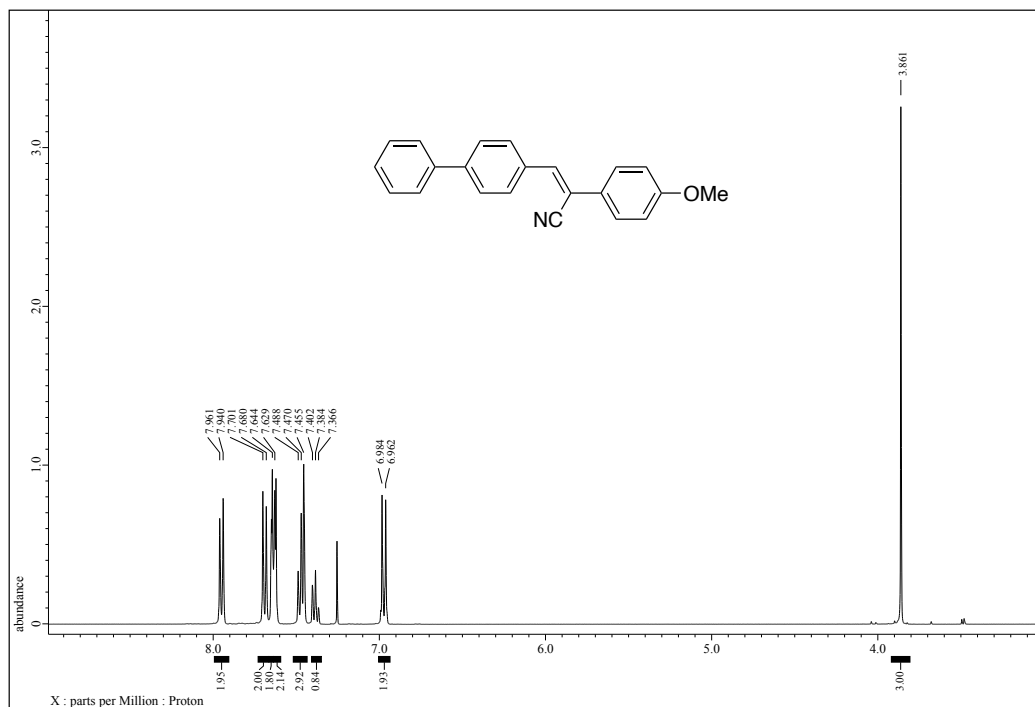


Figure S2-7. ¹H NMR spectrum of 4 in CDCl₃.

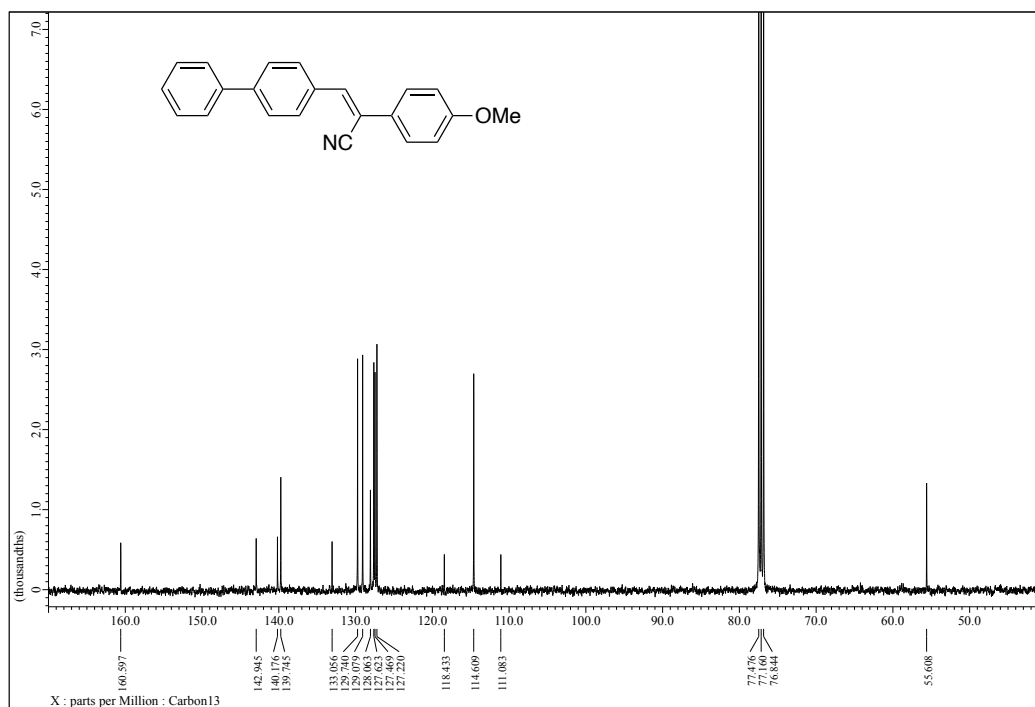


Figure S2-8. ¹³C NMR spectrum of 4 in CDCl₃.

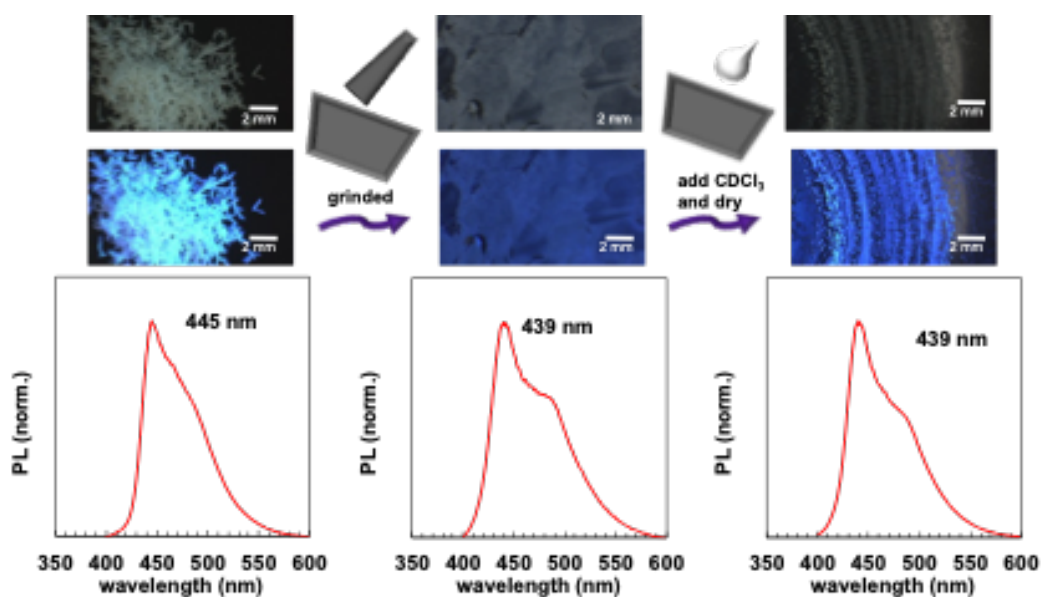


Figure 2-9. PL spectra measured for the solid state of 2 measured before and after grinding with photographs taken before and after grinding as insets. (Ex. 365 nm)

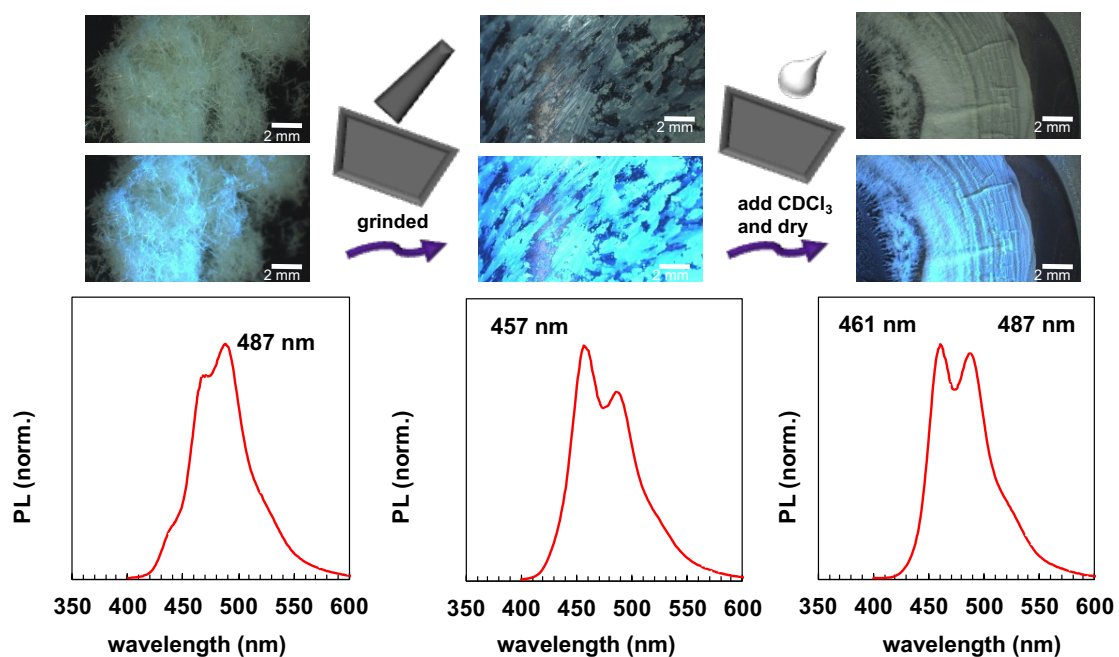


Figure 2-10. PL spectra measured for the solid state of 4 measured before and after grinding with photographs taken before and after grinding as insets. (Ex. 365 nm)



Figure S2-11. Photographs of **2** solution in CHCl_3 and argon bubbling irradiation at 365 nm.

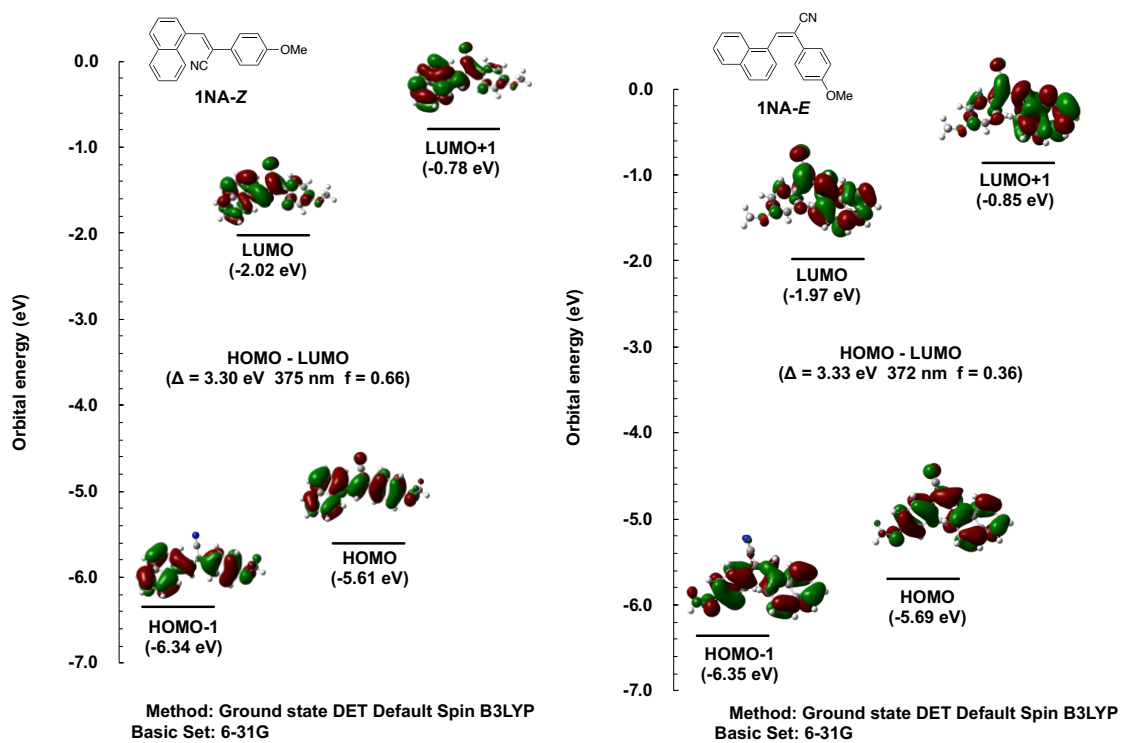
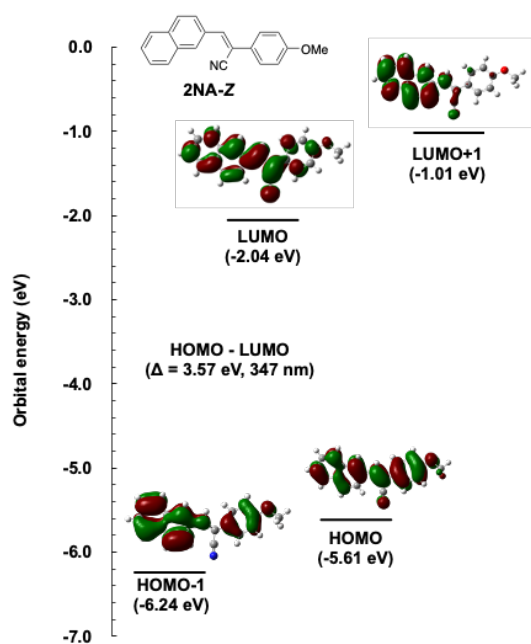
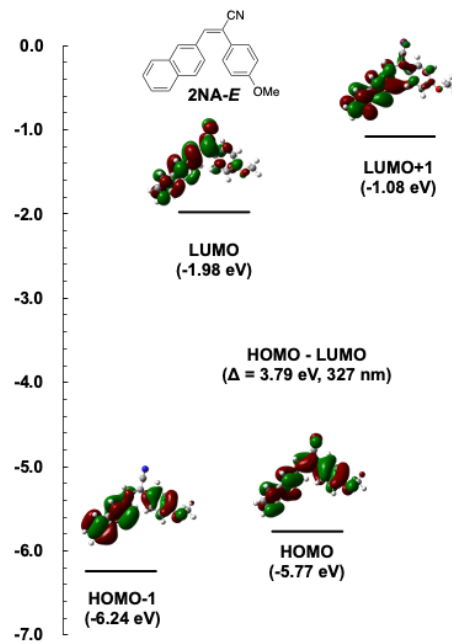


Figure S2-12. Results of DFT calculated by **1-Z** and **2-E** isomers.

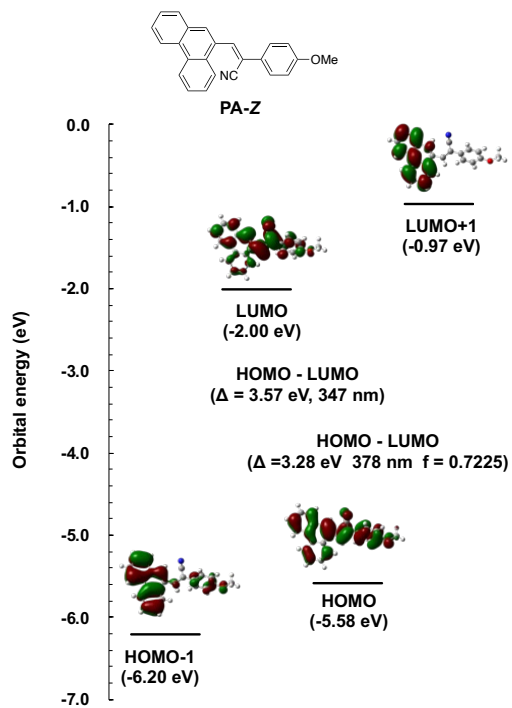


Method: Ground state DET Default Spin B3LYP
Basic Set: 6-31G

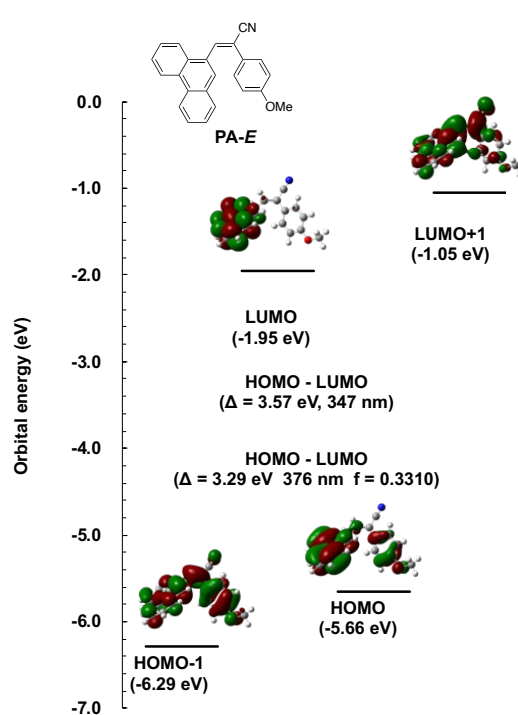


Method: Ground state DET Default Spin CAM-B3LYP
Basic Set: 6-31G

Figure S2-13. Results of DFT calculated by 2-Z and 2-E isomers.

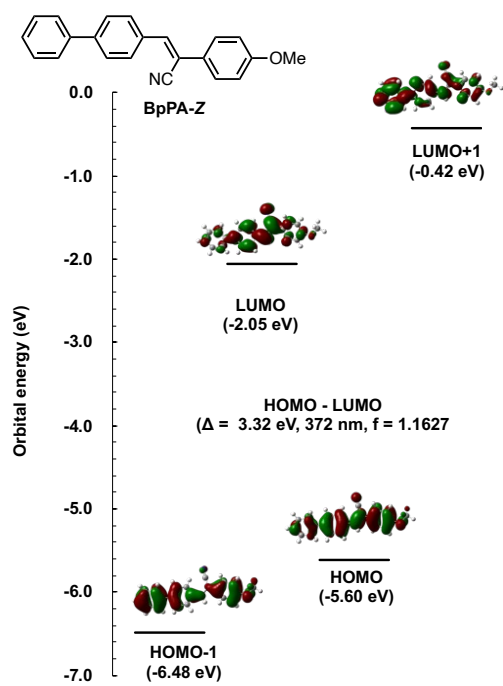


Method: Ground state DET Default Spin B3LYP
Basic Set: 6-31G

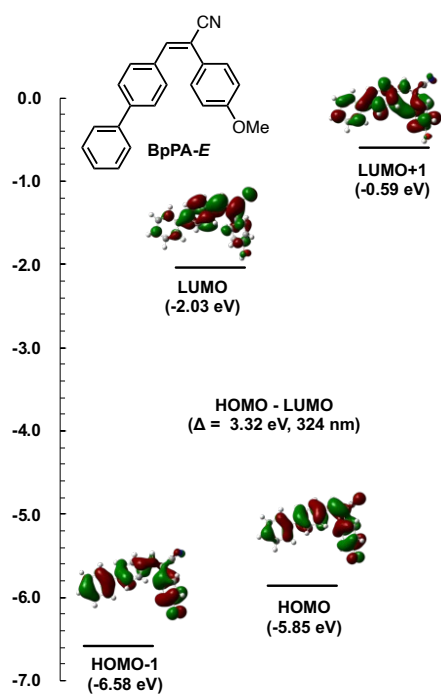


Method: Ground state DET Default Spin B3LYP
Basic Set: 6-31G

Figure S2-14. Results of DFT calculated by 3-Z and 3-E isomers.



Method: Ground state DET Default Spin B3LYP
Basic Set: 6-31G



Method: Ground state DET Default Spin B3LYP
Basic Set: 6-31G

Figure S2-15. Results of DFT calculated by 4-Z and 4-E isomers.

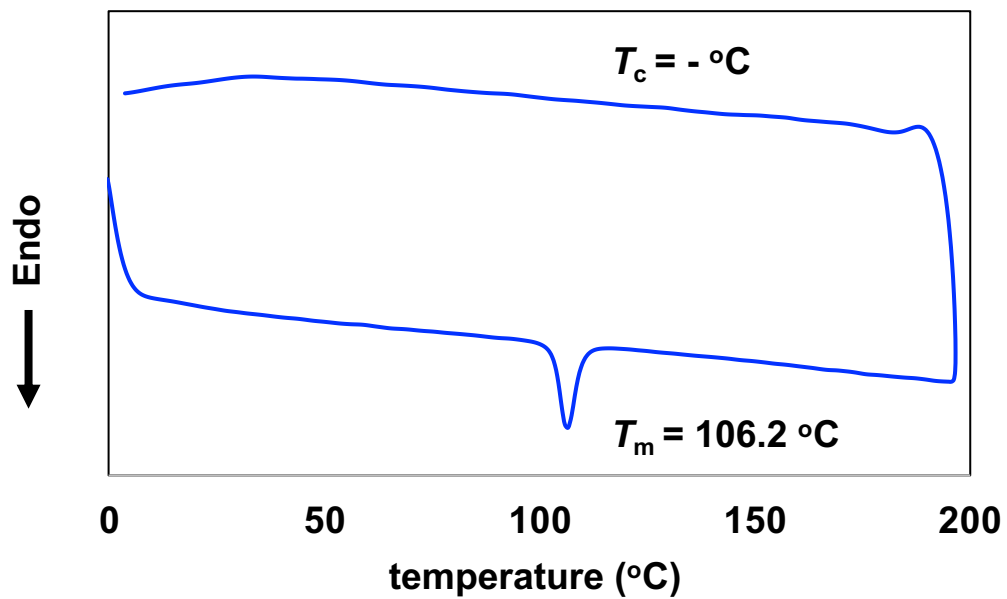


Figure S2-16. DSC analysis of 1.

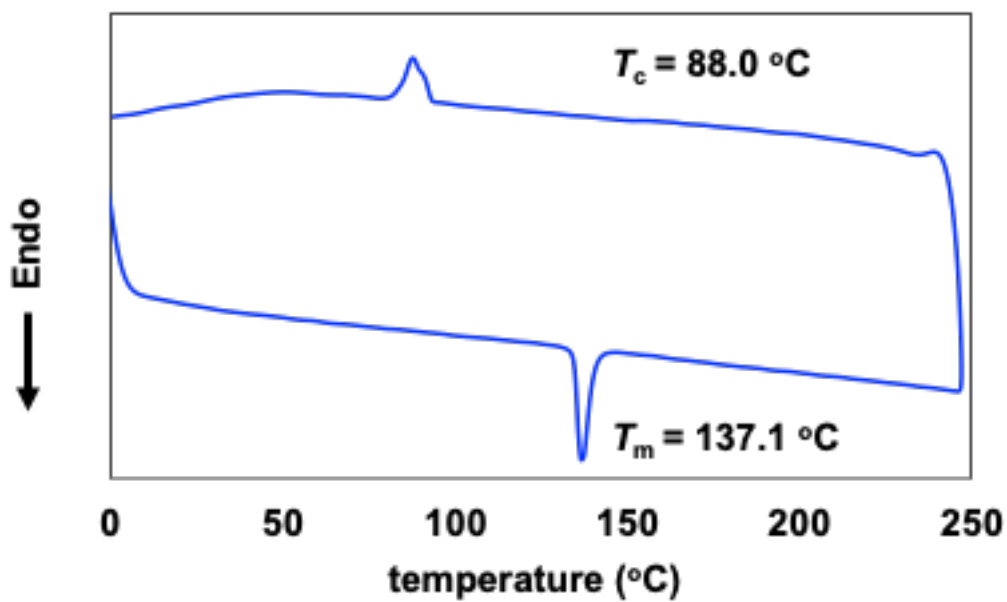


Figure S2-17. DSC analysis of 2.

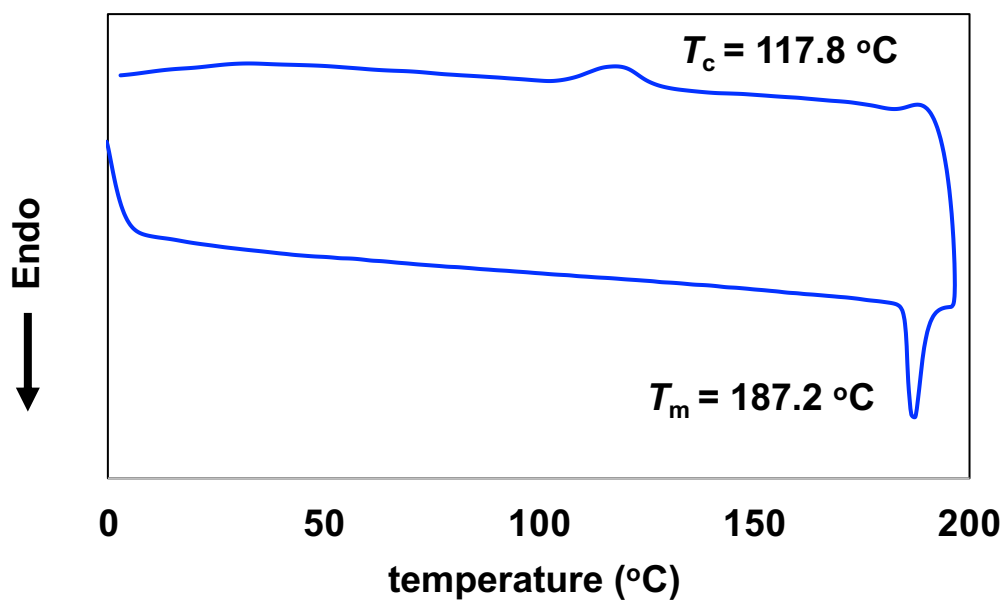


Figure S2-18. DSC analysis of 3.

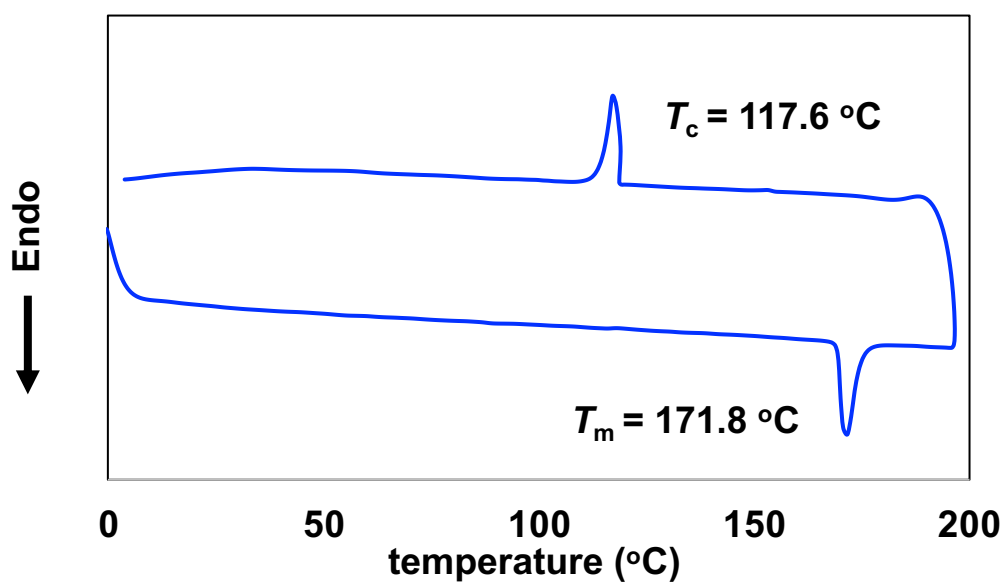


Figure S2-19. DSC analysis of 4.

Supporting Information

~ Chapter 3 ~

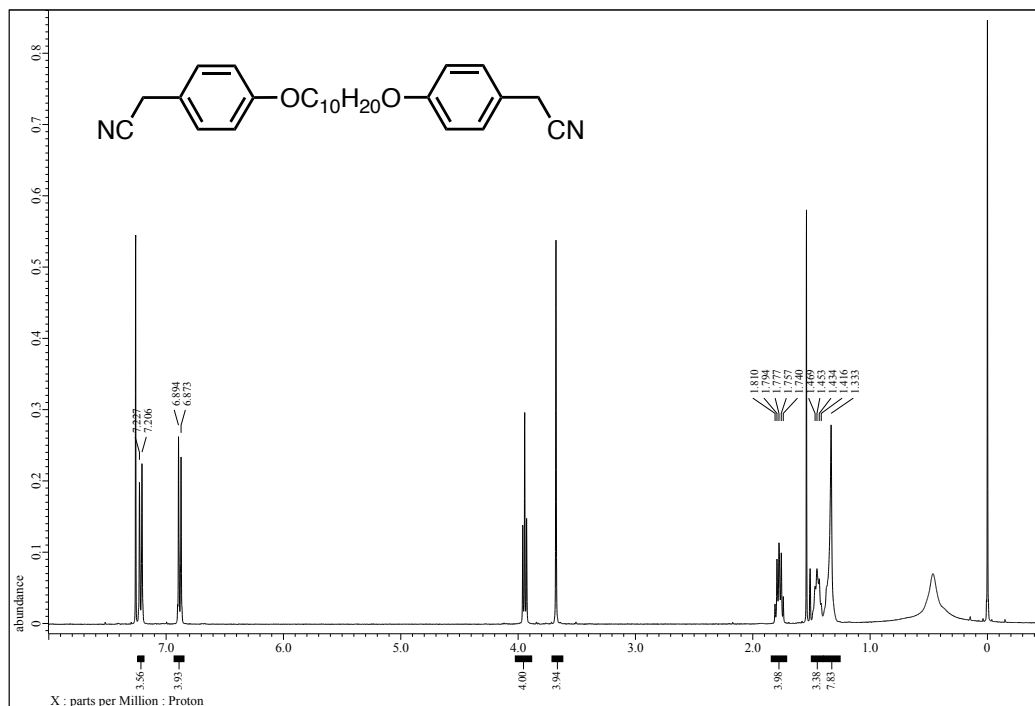


Figure S3-1. ¹H NMR spectrum of 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy) decane in CDCl₃.

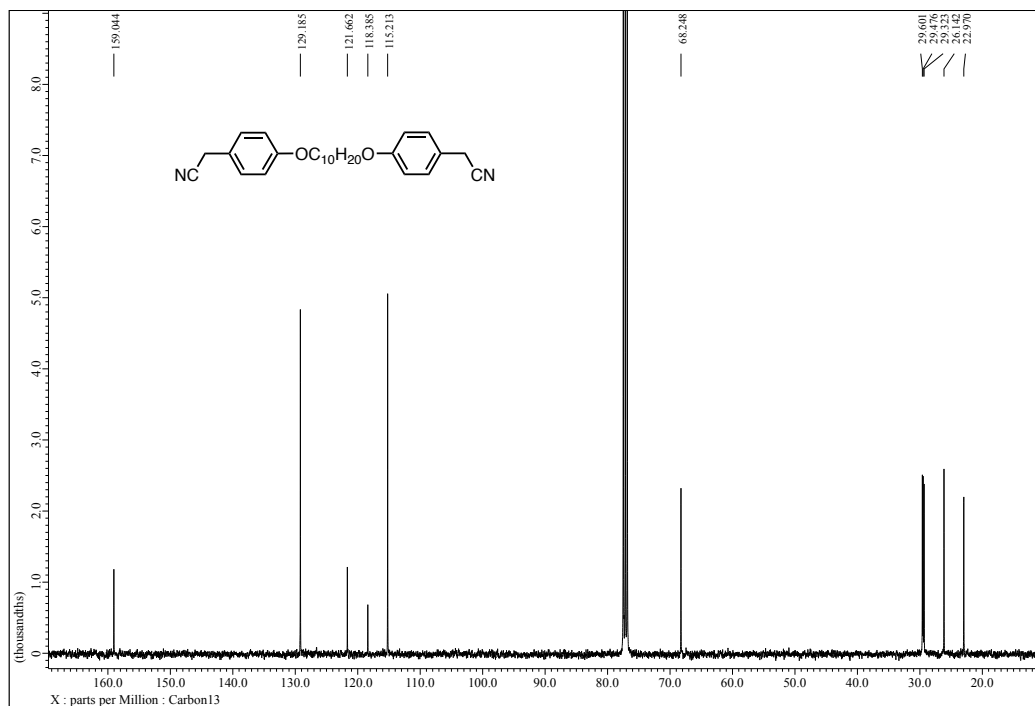


Figure S3-2. ^{13}C NMR spectrum of 1,10-bis(*p*-cyanomethylbenzyloxy) decane in CDCl_3 .

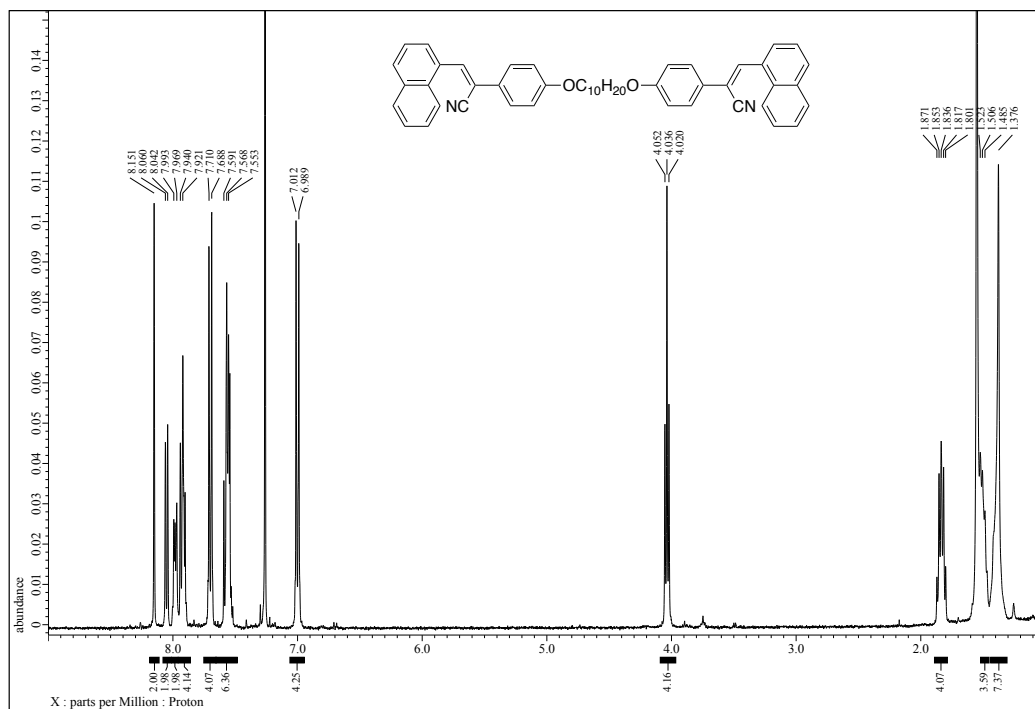


Figure S3-3. ¹H NMR spectrum of **1** in CDCl₃.

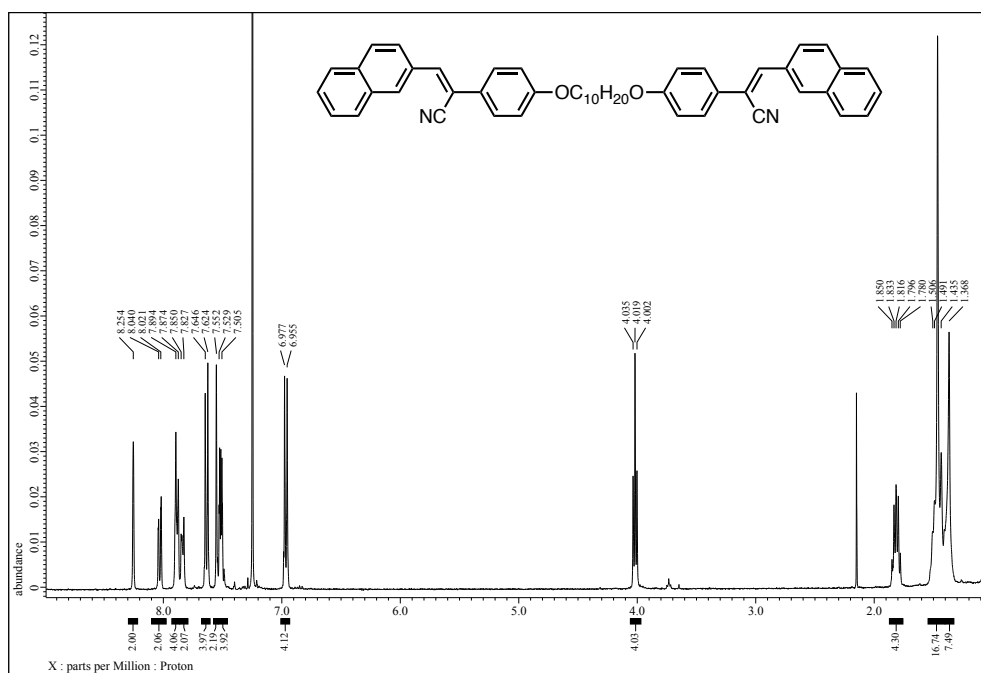


Figure S3-4. ¹H NMR spectrum of **2** in CDCl₃.

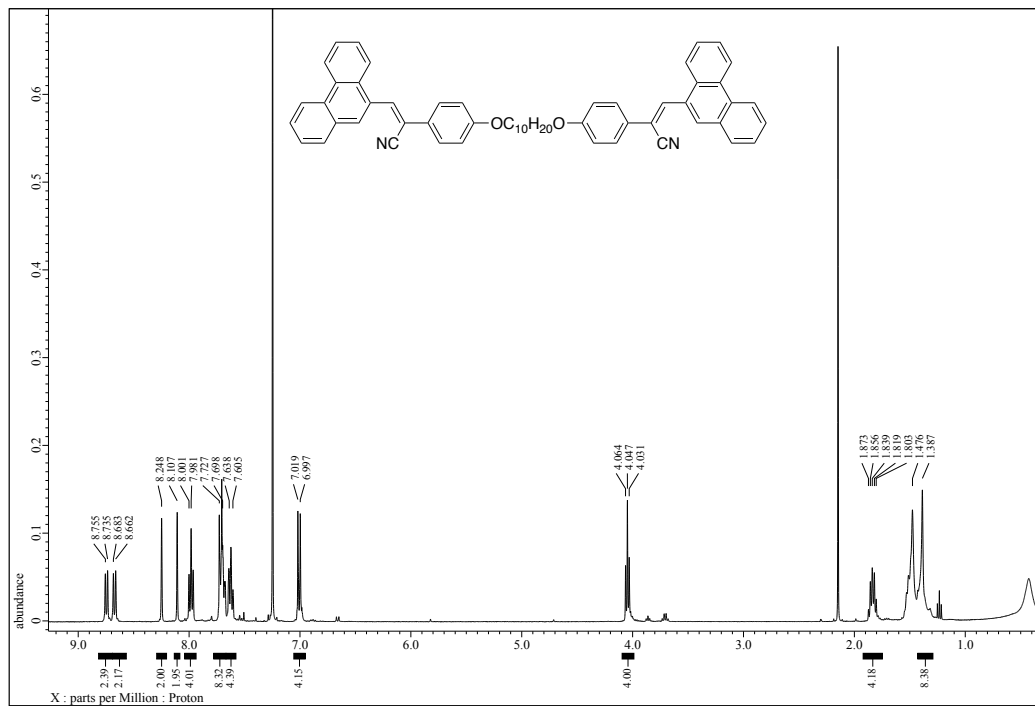


Figure S3-5. ¹H NMR spectrum of **3** in CDCl₃.

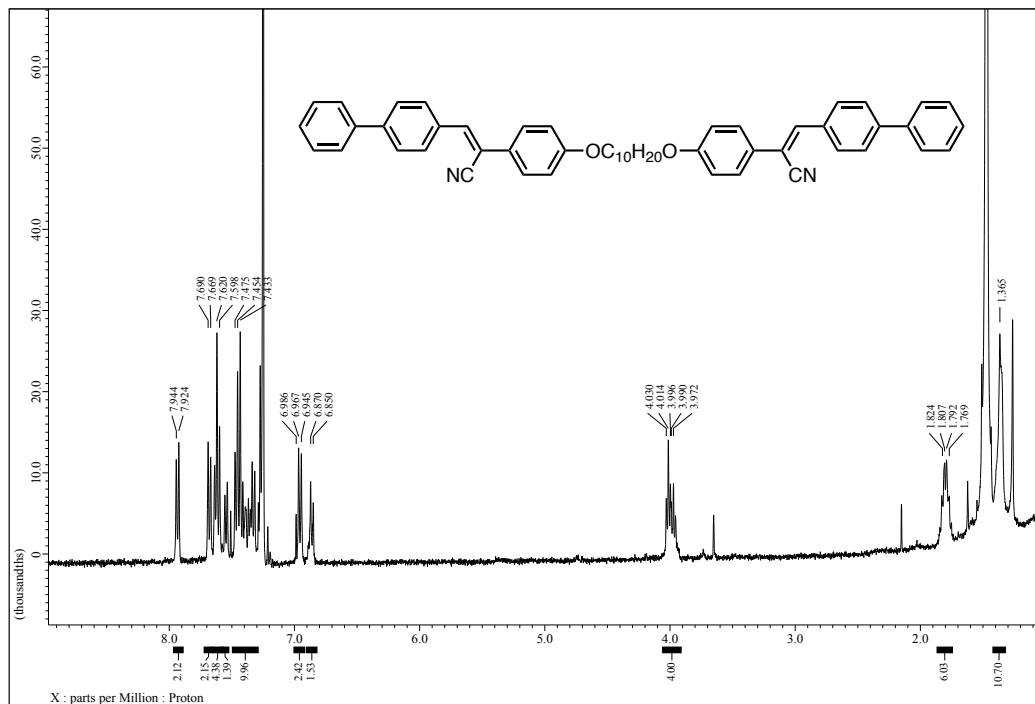


Figure S3-6. ¹H NMR spectrum of 4 in CDCl₃.

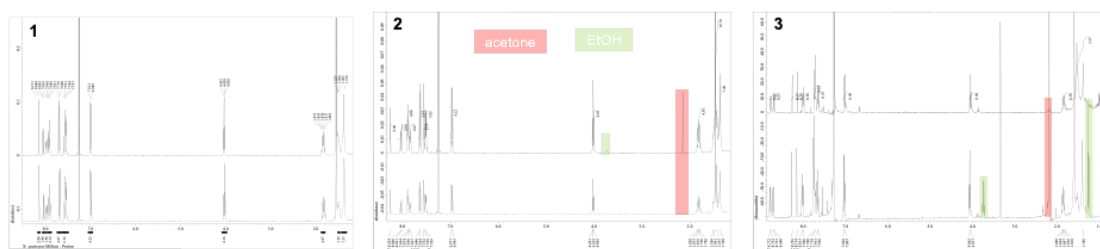


Figure S3-7. $^1\text{H-NMR}$ spectra of **1**, **2** (50 $^\circ\text{C}$), and **3**(top: 0 min, bottom: 3 min.).

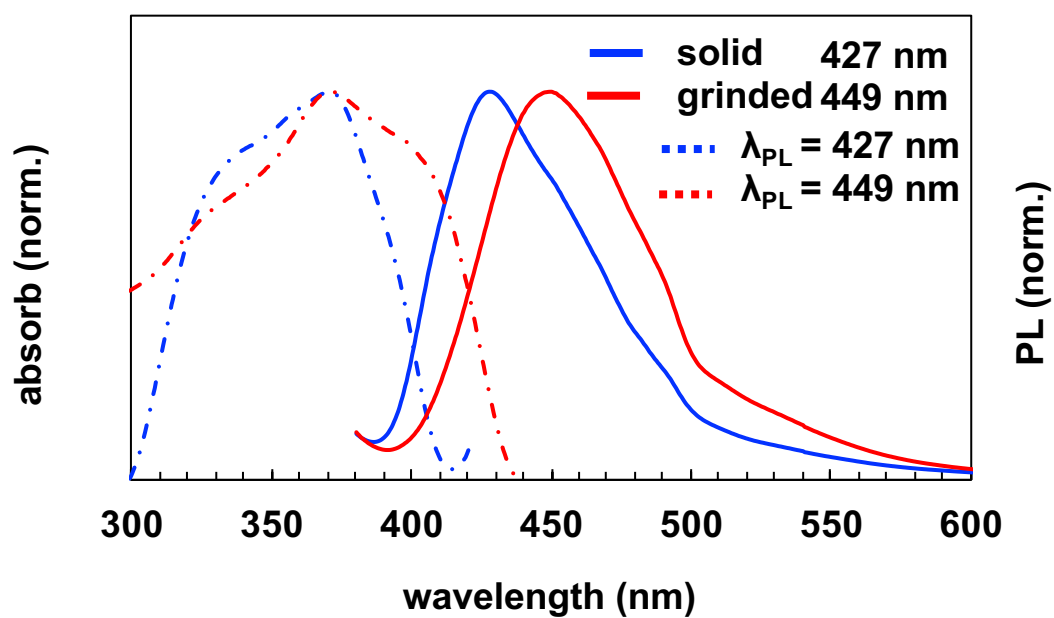


Figure S3-8. PL (solid line) and PL excitation spectra (dash line) of **2** in solid measured before and after grinding (excitation at 370 nm).

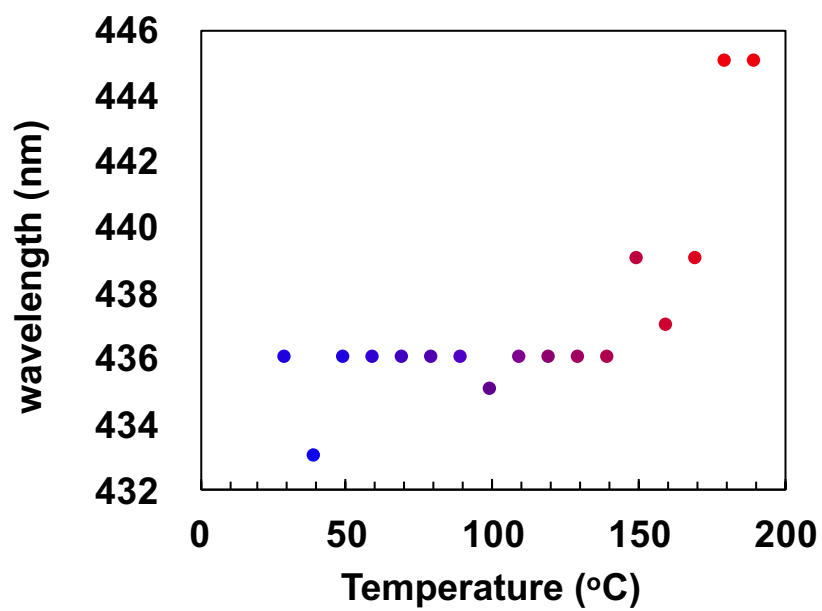


Figure S3-9. Plot of PL spectrum peak top vs temperature of 2.

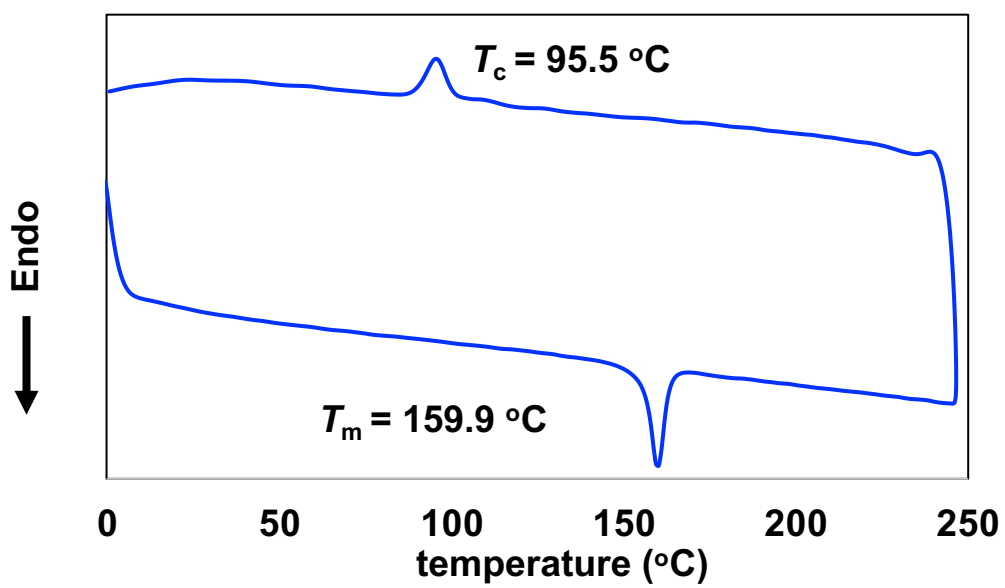


Figure S3-10 DSC profiles measured for the solid state of 1 (20 °C/min).

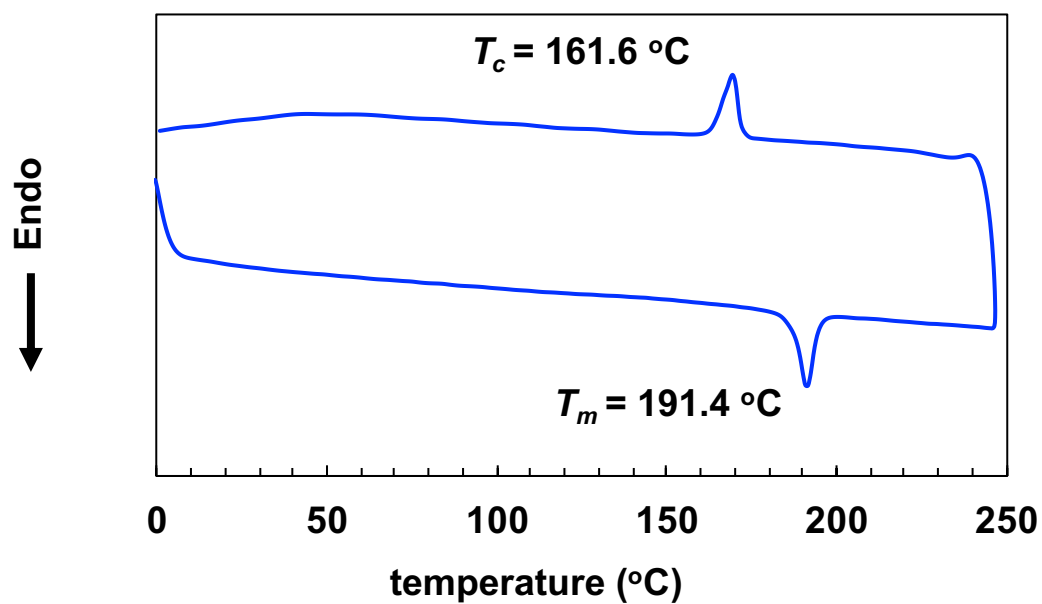


Figure S11. DSC profiles measured for the solid state of 2 (20 °C/min).

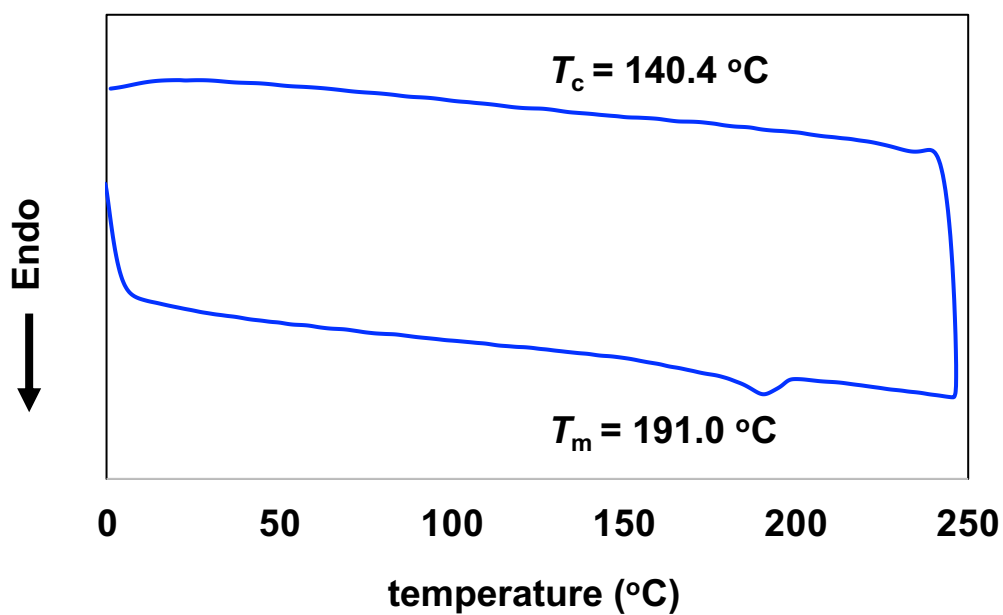


Figure S12. DSC profiles measured for the solid state of 3 (20 °C/min).

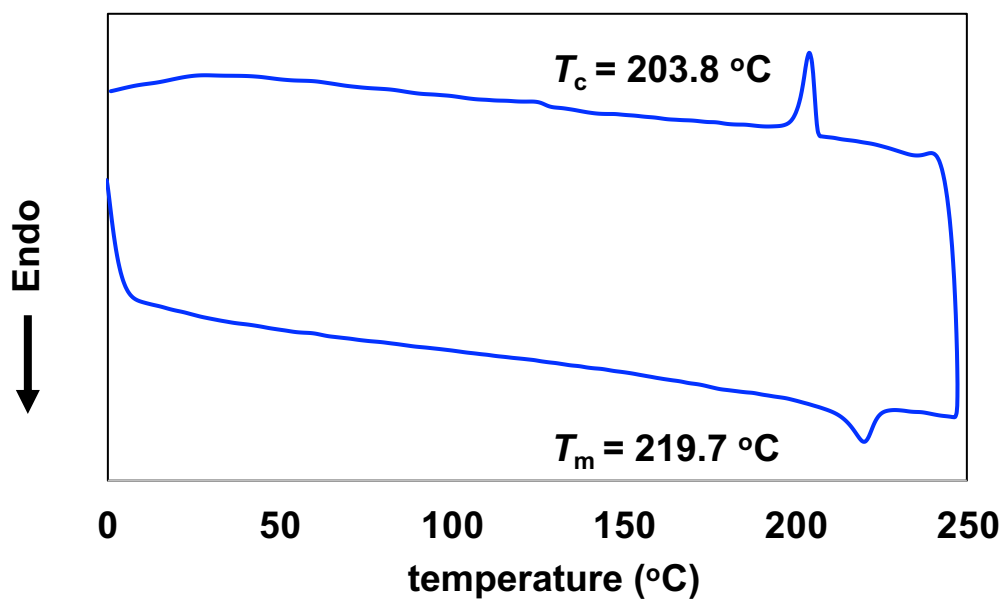


Figure S13. DSC profiles measured for the solid state of **4** (20 °C/min).

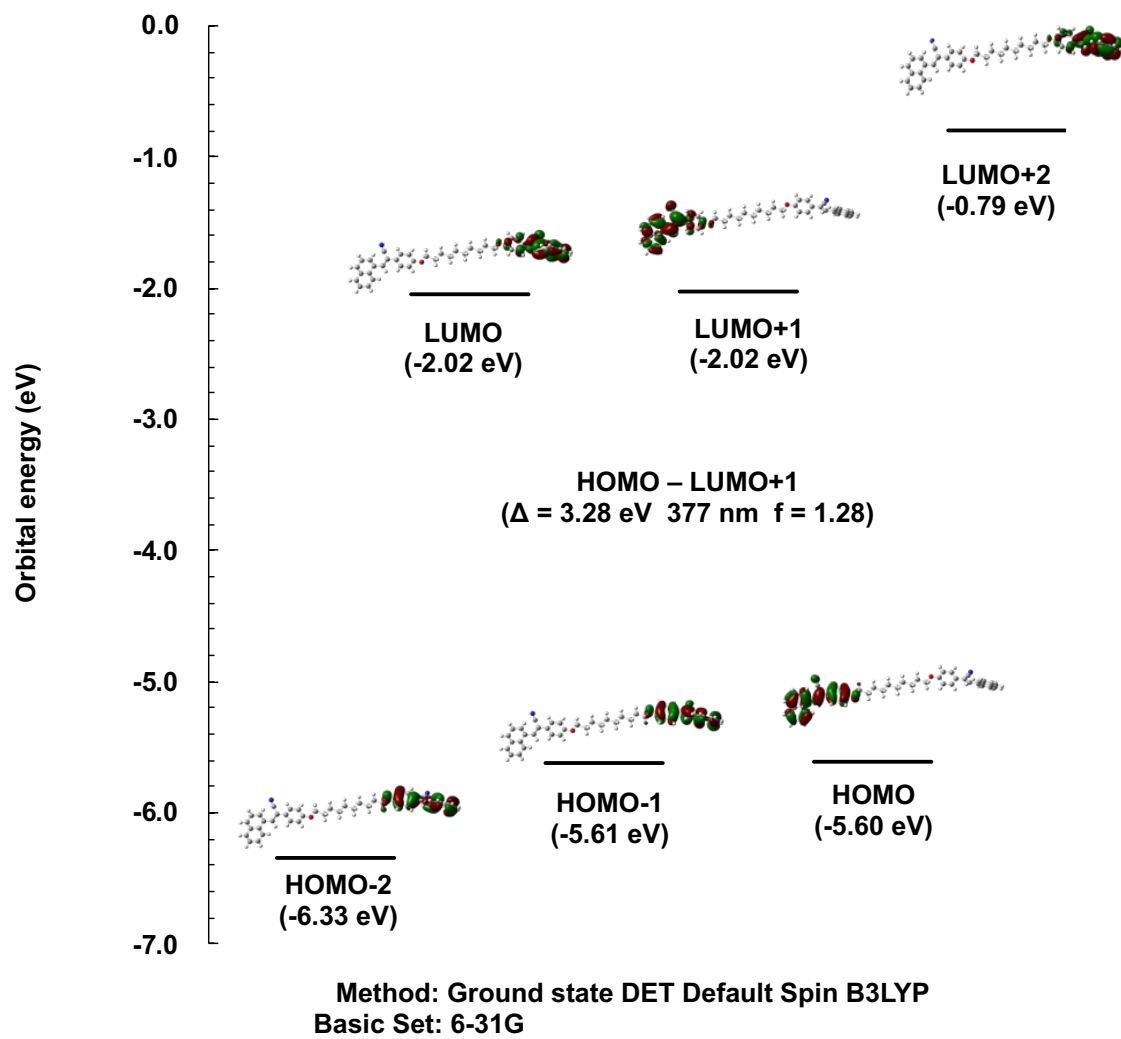


Figure S3-14. Results of DFT calculated by 1.

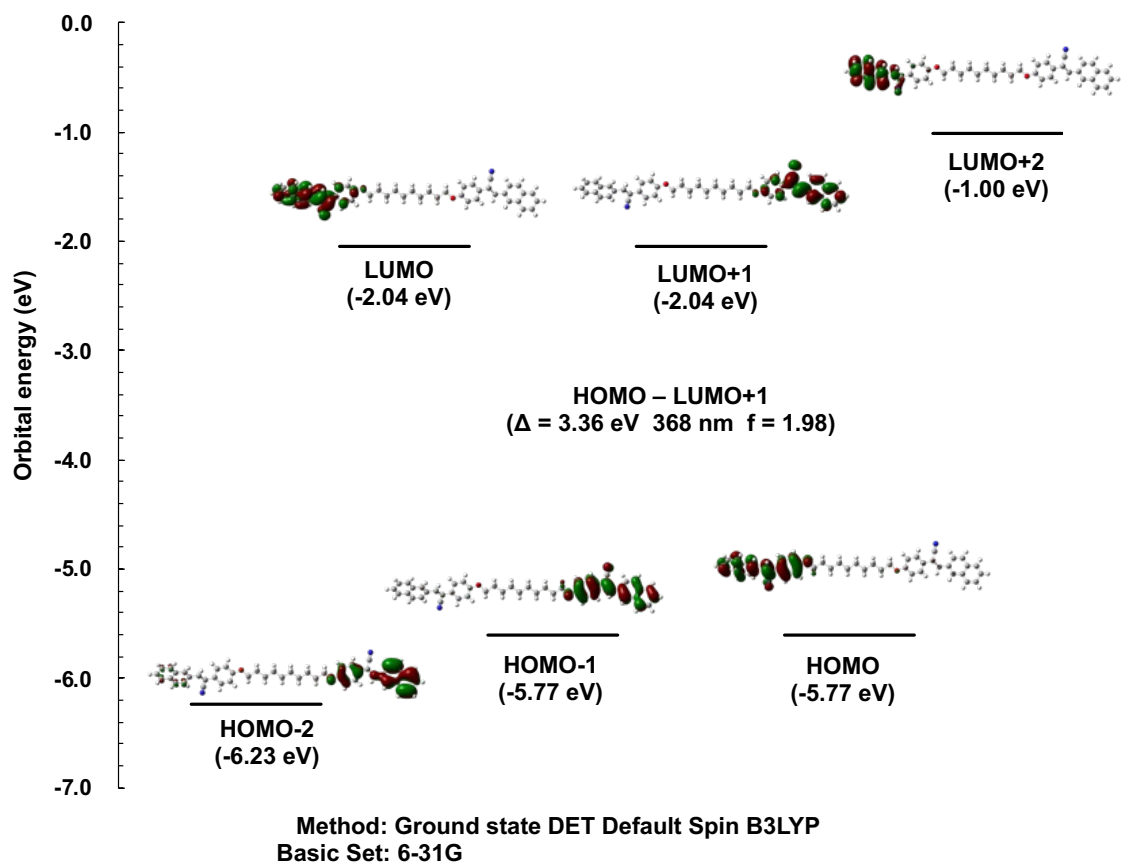


Figure S3-15. Results of DFT calculated by 2.

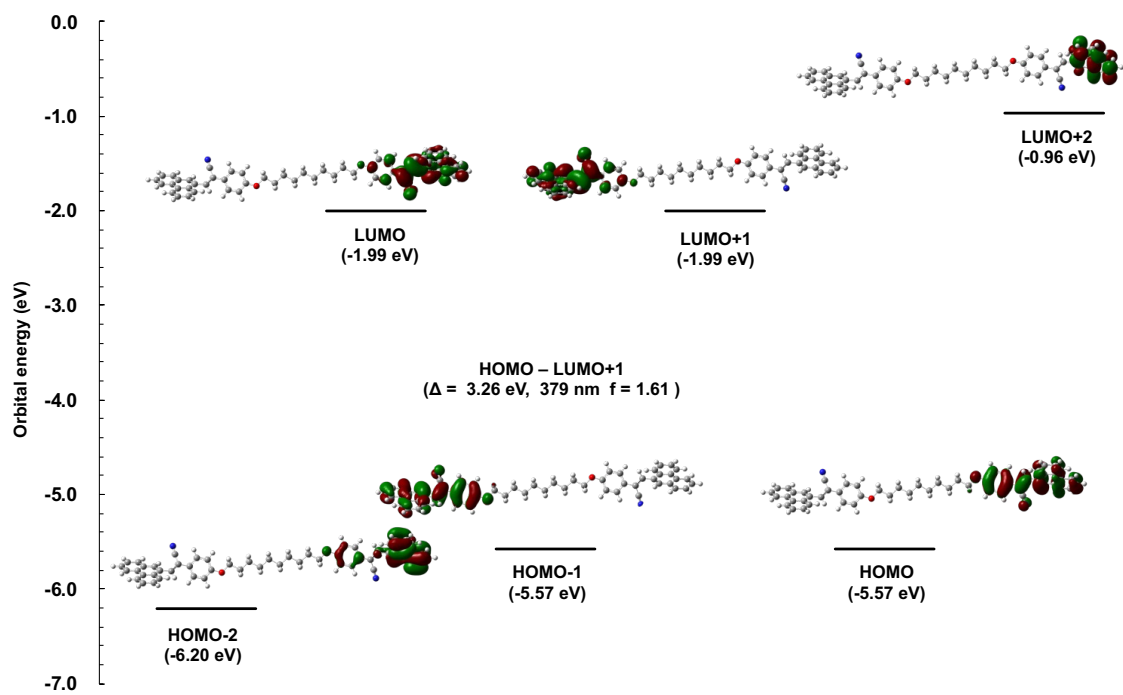


Figure S3-16. Results of DFT calculated by 3.

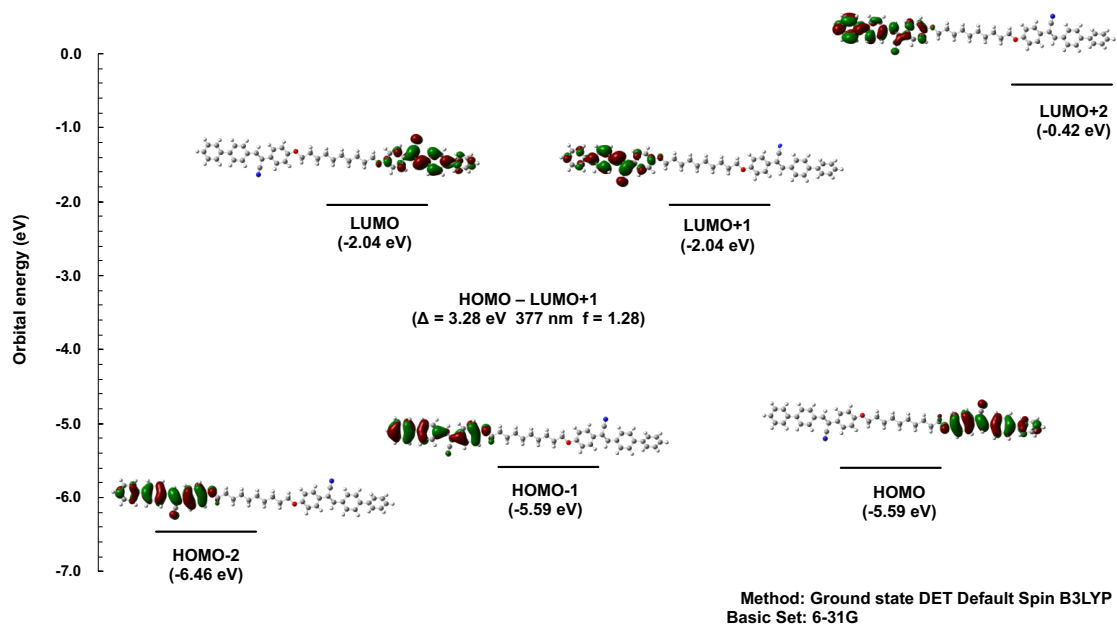


Figure S3-17. Results of DFT calculated by 4.