

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13948

研究課題名(和文) 含窒素五・六員環縮環化合物の開拓

研究課題名(英文) Development of nitrogen-containing five or six-membered condensed compounds

研究代表者

村井 利昭 (MURAI, Toshiaki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70166239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、含窒素複素環化合物として独自に開発した5-アミノチアゾールを基盤とする、特異な光物性を示す化合物群の創製を行った。その結果例えば、チアゾールの2位に4-ピリジルオキシ基を組み込み、5位にビス(4-メトキシフェニル)アミノ基を組み込んだ化合物がメカノクロミズムを発現することを明らかにすることができた。この化合物はすりつぶすことで発光色は元の黄緑色から橙色の蛍光へと変化し、さらにアセトン蒸気にさらすと元の黄緑色へと戻った。この発光色の変化は、結晶状態からアモルファス状態へと変化したためであると考えられその変化は粉末X線回折測定でも確かめることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we created a number of compounds showing unique optical properties based on 5-aminothiazoles, which we originally developed as a nitrogen-containing heterocyclic compound. For example, we revealed that a compound in which a 4-pyridyloxy group is incorporated at the 2-position of thiazole and a bis (4-methoxyphenyl) amino group is incorporated at the 5 position shows mechanochromism. By grinding the compound, the luminescent color changed from the original yellow green color to the orange color fluorescence, and furthermore it returned to the original yellow green color when exposed to acetone vapor. This change in luminescent color was considered to be due to the change of the states from the crystalline state to the amorphous state, and the change could be confirmed by powder X-ray diffraction measurement.

研究分野：合成化学

キーワード：5-アミノチアゾール メカノクロミズム

1. 研究開始当初の背景

窒素原子が組み込まれた環状化合物である複素環化合物が数多く知られていた。それでも元素の組み合わせや異なる元素の組み込みで、さらに多くのタイプの環状化合物が創成できる。例えば中には有機半導体材料への展開を見せる誘導体も知られていた。

2. 研究の目的

そのような背景の中本研究では、含窒素複素環化合物として独自に開発した5-アミノチアゾールを基盤とする、特異な光物性を示す化合物群の創製を行った。とりわけ様々なクロミズムを発現する分子構築に取り組んだ。ここでクロミズムとは光、熱、電気、応力さらには、溶媒や酸・塩基に触れるという外部からのアクション、いわゆる外部刺激によって化合物の色や発光色が変化する現象である。とりわけ蛍光発光色の変化は、わずかな刺激やわずかな量の化合物の添加で発現しうることから、幅広い分野での応用が期待されている。例えば伸ばし、すりつぶし、加圧のような外部刺激に応答した固体発光色の変化、いわゆるメカノフルオロクロミズム(MFC)を示す化合物は、メカニカルセンサー、蛍光ライティング、蛍光記憶、カモフラージュ材料、セキュリティ材料の分野で注目されている。

3. 研究の方法

研究は対象化合物の合成と光物性の解明に分けられた。

合成に関して ニツロナスフラスコ中、4-ピリジンカルボキシアルデヒドに硫黄、DMFを加えて攪拌し、アミンとDMFの混合溶液を加えて80°Cで3時間反応を行うことで二級チオアミド**1**を高収率で得た。

ホルムアミドに対してトルエン中、粉末硫黄、トリクロロシランおよびDMAPをそれぞれ1.1当量加えて115°Cで6時間反応させることでチオホルムアミド**2**を黄色固体として高収率で得た。チオアミド**1**に対して*n*-BuLiを2当量加えることでチオアミドジアニオン**3**を発生させ、そこへチオホルムアミド**2**とヨウ素を2当量加えた。その後、2時間反応を行うことで様々な置換基を有するチアゾリン**4**を収率53-84%で得た。合成したチアゾリン**4**に対してTHF中、ヨウ素2当量を用いて酸化反応を行うことでチアゾール**5**を収率51-85%で合成した。さらにピリジル基を有するチアゾールの窒素原子を酸化し、ピリジンN-オキシドとした。光物性の解明は、紫外可視吸収スペクトルならびに蛍光発光スペクトルによって行った。その後、粉末X線結晶構造解析も行い、メカノフルオロクロミズムを示す前後での結晶状態も明らかにした。

4. 研究成果

得られた一連のチアゾールの紫外可視吸収スペクトルならびに蛍光発光スペクトルを測定した。試料をクロロホルムに溶かし、濃度は 1.0×10^{-5} Mとして測定を行った。5位アミノ基上に電子供与基であるメトキシ基を導入した化合物**5b**(2-ピリジル-4-フェニル-5-ビス(4-メトキシフェニル)アミノチアゾール)は、メトキシ基を導入していない化合物**5a**(2-ピリジル-4-フェニル-5-ジフェニルアミノチアゾール)と比べて吸収、発光波長いずれも長波長シフトした。4位のフェニル基上にメトキシ基をそれぞれオルト位、パラ位に導入した**5c**(2-ピリジル-4-(2-メトキシ)フェニル-5-ジフェニルアミノチアゾール)、**5d**(2-ピリジル-4-(4-メトキシ)フェニル-5-ジフェニルアミノチアゾール)では光物性に大きな変化は観測されなかった。また、メトキシ基を脱メチル化し水酸基へ変換した**6**(2-ピリジル-4-(2-ヒドロキシ)フェニル-5-ジフェニルアミノチアゾール)は脱メチル化前の**5c**と比べて吸収、発光波長に大きな変化はなかったが蛍光量子収率の低下を観測した。2位の4-ピリジル窒素上を酸化したピリジンオキシドチアゾール**7a**は酸化する前の**5a**と比べて吸収、発光波長がそれぞれ19 nm、24 nm長波長シフトした。メトキシ基を導入した**5b**を酸化した**7b**でも長波長シフトが観測され、発光波長は604 nmであった。ピリジンオキシドチアゾールをホウ素錯体へと導いた**9a**、**9b**はもとの**7a**、**7b**に比べて吸収、発光波長がかなり長波長シフトしていた。さらに、5位アミノ基のフェニル基上にメトキシ基をもつ**9b**は発光波長が757 nmであり、近赤外領域の発光を示すことが明らかになった。しかし、ホウ素錯体への変換により蛍光量子収率の低下が観測された。また、2位のピリジル基をピリジニウム塩にした**10**では元の**5a**と比べて吸収、発光波長が長波長シフトし、蛍光量子収率は低下した。

ついで粉末状態でのチアゾール**5-7**、**9-10**についても紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルを測定した。5位アミノ基上に電子供与基であるメトキシ基を導入した**5b**は**5a**と比べて吸収波長は長波長シフトしたが、溶液の場合とは異なり、発光波長は短波長シフトした。4位のフェニル基上にメトキシ基をそれぞれオルト位、パラ位に導入した**5c**、**5d**は光物性に大きな変化は観測されなかった。また、メトキシ基を脱メチル化し水酸基へ変換した**6**は粉末状態でほとんど蛍光発光を示さなかった。溶液の場合とは異なり、ピリジンオキシドチアゾール**7**は酸化する前の**5**と比べて吸収、発光波長が短波長シフトした。5位アミノ基上の置換基を変えた**7a**、**7b**は酸化する前と類似した吸収、発光波長のシフトが観測された。ピリジンオキシドチアゾールをホウ素錯体へと導いた**9a**、**9b**は溶液中と同様に元の**7a**、**7b**に比べて吸収、発光波長がかなり長波長シフトしていた。さらに、5位アミノ基のフェニル基上にメトキシ基をもつ**9b**は発

光波長が733 nmであり、近赤外領域の発光を示すことが明らかになった。また、2位のピリジル基をピリジニウム塩にした10も近赤外領域の発光を示したが蛍光量子収率の低下がみられた。

溶媒による発光色の变化(ソルバトクロミズム)の測定:チアゾール7a、9b、10についてトルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノールの6種類の異なる溶媒中での光物性を測定した。溶媒の極性は極性パラメーターEt(30)を参考にした。測定は 1.0×10^{-5} Mの溶液を使用し、最長極大励起波長で励起した。まず7aでは溶媒による吸収波長の変化はあまりなく、発光波長は最も極性の低いトルエンから最も極性の高いメタノールにかけて、488-580 nmと極性の増加につれて92 nm長波長シフトした。次に9bでは吸収波長がクロロホルム、ジクロロメタンのときのみ他と比べて少し長波長に観測された。また、THFよりも極性の高い溶媒中ではほとんど蛍光を示さず、メタノール中では完全に消光した。続いて10では、これも9bと同様にクロロホルム、ジクロロメタン中で吸収波長が少し長波長シフトした。さらに発光波長は極性が高くなるにつれて609-721 nmと112 nm長波長シフトした。

Lippertの溶媒パラメーターと、チアゾール7a、9b、10の6種類の溶媒中での配向分極率とストークスシフトよりLippert-Mataga プロットを行った。横軸に配向分極率 $\Delta f(\epsilon, n)$ 、縦軸にそれぞれの化合物のストークスシフト $\Delta\nu$ をとり、プロットを行った。5aの場合はプロットはほぼ直線上に位置しており、近似曲線を示すと R^2 値が0.9617と高い値を示した。このことからチアゾール5aのスペクトルシフトは、溶媒の極性の影響を強く受けていると言える。しかし9b、10の場合はあまり直線上にならず、 R^2 値が0.8348、0.7715と低い値を示した。

2-ピリジルチアゾールへ酸の添加:2位に塩基性部位として4-ピリジル基をもつチアゾール5a、5c、5dに対して、ルイス酸を添加することで酸・塩基の相互作用により吸収、発光波長の長波長シフトが期待できる。また、その光物性の変化を利用して通常困難とされるルイス酸性度の比較を行った。具体的にはチアゾール 1.0×10^{-5} Mのトルエン又はジクロロメタン溶液を用いて、ルイス酸を添加したときの紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルを測定した。さらに、ルイス酸の添加量と吸光度から平衡定数を算出することでルイス酸性度の比較を行った。はじめにチアゾール5aのトルエン溶液に対して様々なルイス酸を添加した。ルイス酸を添加することで吸収波長がトリフェニルボランのとき50 nm、トリスペンタフルオロフェニルボランのとき99 nm長波長シフトし、それぞれ434、483 nmであった。発光波長はトリフェニルボランを添加したとき533 nm、トリスペンタフルオロフェニルボランを加えたときは597 nmまで

長波長シフトした。また、量子収率ではどの酸を加えたときもある程度元の値を維持していた。さらに、平衡定数の比較により、ルイス酸性度はトリスペンタフルオロフェニルボランの方がトリフェニルボランの方が小さいことが示唆された。

次にチアゾール5cのジクロロメタン溶液に対して様々なルイス酸を添加した。ルイス酸を添加することで吸収波長が三フッ化ホウ素のとき111 nm、トリスペンタフルオロフェニルボランのとき88 nm長波長シフトし、それぞれ507、484 nmであった。発光波長はトリスペンタフルオロフェニルボランを添加したとき615 nm、三塩化ホウ素を加えたときは641 nmまで長波長シフトした。また、量子収率ではすべての酸の場合で低下した。さらに、平衡定数の比較により、ルイス酸性度は表の上から順に弱くなっていくことが示唆された。さらにチアゾール5cに対して13属塩化物の添加を行った。こちらも平衡定数の比較により塩化アルミニウムから塩化インジウムの順に酸性度が弱くなっていくことが考えられる。また塩化ガリウム、塩化インジウムを添加したとき2段階の変化が観測され、これは2位のピリジル窒素に配位した後チアゾール環の窒素にも配位することが考えられる。

次に例として5cに対して、塩化ガリウムを添加した際の吸収、発光スペクトルの变化を示した。酸を加えていくと元の396 nmの吸収が弱くなっていき、同時に新たな486 nmの吸収が現れた。さらに酸を添加し続けていくと486 nmの吸収が弱くなりまた新たに533 nmの吸収が観測された。そのため、2つの等吸収点を観測し、それらは434 nmと502 nmにみられた。また元の発光から酸の添加量に応じてさらに2種類の発光が観測され、それぞれ506 nm、627 nm、706 nmであった。

次にチアゾール5dのジクロロメタン溶液に対して様々なルイス酸を添加した。ルイス酸を添加することで吸収波長が三塩化ホウ素のとき94 nm、三フッ化ホウ素のとき106 nm長波長シフトし、それぞれ484、496 nmであった。発光波長は三フッ化ホウ素を添加したとき613 nm、三塩化ホウ素を加えたときは642 nmまで長波長シフトした。さらに、平衡定数を比較により、ルイス酸性度は表の上から順に弱くなっていくことが示唆された。この結果は5cのときのものと同じ結果が得られた。さらにチアゾール5dに対しても13属塩化物の添加を行った。こちらも平衡定数の比較により三塩化ホウ素から塩化インジウムの順に酸性度が弱くなっていくことが考えられる。この結果は5cとは異なるものでその理由としては塩化ガリウムや塩化インジウムが溶媒にかなり溶けにくく正確な当量を添加できていない可能性が考えられる。また5dのときも塩化ガリウム、塩化インジウムを添加したとき2段階の変化が観測された。

チアゾール5a、5b、7a、7b、9a、9bの粉末を乳鉢に入れて、乳棒でこすった際の吸収、

及び発光スペクトルを測定した(Table 13)。まず、5aの場合吸収、発光波長にはほとんど変化はなく、5bでは発光波長が16 nm短波長にシフトした。7aのときも類似した変化を示し、吸収波長はほとんど変化がなく発光波長のみ32 nm短波長シフトした。7bのときは5a、7aとは異なる挙動を示して吸収波長が42 nm、発光波長が72 nmと大きく長波長シフトした。また、こすった後の7bをアセトン蒸気にさらすことで発光色は黄緑色へ戻った。さらに、ホウ素錯体9a、9bについても同様に外力への応答を確認したが、5bや7aと類似した変化がみられた。

チアゾール 7b のメカノクロミズムは結晶状態の変化から起こることが考えられるため、こする前後、アセトン蒸気にさらしたときの粉末 X 線回折測定を行った(Figure 16)。7b をこする前後を比べると、こする前に見えていたシャープな回折ピークがこすった後にはすべて見えなくなり代わりに20°付近にブロードなピークが観測された。このことから7b はこすすることで結晶状態からアモルファス状態に変化していることが示唆された。また、7b をこすった後にアセトン蒸気にさらしたものはブロードなピークはほとんど見えなくなり、シャープなピークが観測された。しかし、7b をこする前のピークと比べると、異なるピークが見えておりこのことからこする前の結晶状態とは異なるものになっていることが考えられる。

アセトン蒸気に当てたときに異なる結晶状態になることが示唆されたため、さらにシクロヘキサン、トルエン、THF、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール蒸気に当てたときの粉末 X 線回折測定を行った。その結果、シクロヘキサン、トルエン、THF、ジクロロメタン、アセトニトリル蒸気に当てたときはアセトン蒸気に当てた場合と同じピークが観測されたが、メタノール蒸気に当てたときのみ少し異なるピークがみられた。

また、加熱による結晶状態の変化をみるために7b を210°Cで10分間加熱した後、室温へ急冷して粉末 X 線回折測定を行った。加熱した7b は元の結晶のピークが見えなくなりこすった後と類似した20°付近のブロードなピークが観測された。このことから加熱した後室温に冷却してもアモルファス状態を維持していることが示唆された。

2 位にピリジンオキシド、4 位にフェニル基、5 位にメトキシフェニル基を有するチアゾール 7b の X 線結晶構造解析により、構造を確認した。結晶は hexane/CH₂Cl₂ から再結晶させることで得られた。まず、2 位置換基とチアゾール環の二面角(S1-C2-C6-C7)が15.1°(5)、4 位置換基とチアゾール環の二面角(N3-C4-C8-C9)が9.7°(4)であり、ほぼ平面に位置していた。対して、5 位のアミノ基は2 位、4 位と比較して大きくねじれておりチアゾール環との二面角(S1-C5-N10-C11)は43.9°(4)であった。

また、単結晶で得られた X 線回折の結果を2.5.2 の粉末 X 線回折測定の結果と比較した(Figure 20)。このことから単結晶と粉末で異なる結晶状態であることが示唆された。

次に、7b の2 分子での重なりとパッキング構造を示す。7b は2 位のピリジンオキシドとチアゾール環が重なるよう互いに反対向きになっていることが明らかになり、そのとき、 π - π の距離が3.73 Åであることを示唆された。

こすった後の7b に対してシクロヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、メタノール蒸気にさらした時の吸収、発光スペクトルを示す。最も低極性のシクロヘキサンから最も高極性のメタノールまで様々な溶媒蒸気にさらしたがほとんどのもので吸収が457 nm、発光が548 nm で大きな変化はなかった。対して、メタノール蒸気にさらした時のみ若干の長波長シフトが観測され、吸収が472 nm、発光が558 nm であった。これは2.5.2 で示したようにメタノール蒸気にさらした時のみ違う結晶状態になっていることが考えられる。

さらに、加熱による光物性の変化をみるために7b を210°Cで10分間加熱した後、室温へ急冷した際の吸収、発光スペクトルを示す。加熱した後の7b は元の吸収、発光が長波長シフトしてそれぞれ495 nm、588 nm に観測された。またこの吸収、発光波長はこすった後のものとほとんど同じであり、これは2.5.2 で示したように加熱によってもこすった時と同様のアモルファス状態になっているためと考えられる。

以上、本研究ではわれわれの発見した5-アミノチアゾールの2,4,5 位に組み込む置換基の組み合わせで、酸の添加に反応して発光色が変化するハロクロミズム、溶媒によって発光色が変化するソルバトクロミズムさらには応力に対応して発光色が変化するメカノフルオロクロミズムを示すことを明らかにできた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Synthesis and Photophysical Properties of 5-*N*-Arylaminothiazoles with Sulfur-Containing Groups on the Aromatic Ring at the 2-Position, Murai, T.; Furukawa, H.; Yamaguchi, K. *Heterocycles*, in press. [http://DOI: 10.3987/COM-18-S\(T\)28](http://DOI: 10.3987/COM-18-S(T)28).

〔学会発表〕(計2件)

村井利昭、チオアミドを基軸とする新反応、新規機能性分子の開発、平成29年6月26日、大阪市立大学理学研究科談話会、大阪市立大学、大阪

村井利昭、典型元素が関わる予期せぬ反応挙動を端緒とした新反応・新規機能性分子の開発、平成30年3月2日、第3回

岡山理科大学プロジェクト研究推進事業
講演会、岡山理科大学、岡山

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[https://www1.gifu-u.ac.jp/~murai_ap/murai_lab/
Welcome.html](https://www1.gifu-u.ac.jp/~murai_ap/murai_lab/Welcome.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村井利昭 (MURAI, Toshiaki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70166239