

令和元年6月12日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K20897

研究課題名(和文) トリアジン骨格を巧みに利用した励起状態プロトン移動特性を持つ星型発光性分子の創製

研究課題名(英文) Construction of triazine-based star-shaped luminescent molecules undergoing excited state intramolecular proton transfer

研究代表者

村岡 宏樹 (Muraoka, Hiroki)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：50546934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発光材料としての応用可能性を秘めた励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)型発光性分子の創製を目的とした。研究期間内に、独自に設計した標的分子の合成と発光特性評価を実施し、以下の研究成果を得た：(i) 3-ヒドロキシチオフェン(プロトンドナー)と1,3,5-トリアジン(プロトンアクセプター)間の分子内水素結合が誘起する新たなESIPT発光の発現、(ii) 電子的性質の異なるアリール基での機能化による発光特性制御、(iii) 外部環境変化に対する発光応答性の発現。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ESIPT(励起状態分子内プロトン移動)特性を有する発光性分子は、「発光材料」「紫外可視光変換材料」「蛍光プローブ」など、様々な分野への応用が期待され、注目されている。本研究では、3-ヒドロキシチオフェンと1,3,5-トリアジンから構成されるESIPT発光分子を標的として合成経路を確立し、新規合成分子の発光特性と環境応答性に関する詳細を明らかとした。本研究成果として得られた知見は、新たなESIPT発光分子開発のための重要な設計指針となり、その学術的価値は高いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, I attempted to construct a new type of ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer)-based luminescent molecules from the viewpoint of their potential application as emissive materials. Through the design and synthesis of novel ESIPT-capable luminescent molecules containing 3-hydroxythiophene and 1,3,5-triazine, and fully characterization of their emission properties, I obtained the following research results: (i) ESIPT-based emission induced by an intramolecular hydrogen bond between the hydroxyl group on the thiophene ring (act as a proton donor site) and triazinyl nitrogen (act as a proton acceptor site); (ii) Tuning of the emission properties by functionalization with various aryl groups with different electronic nature; (iii) Environmentally-responsive emission properties.

研究分野：有機光機能化学

キーワード：発光性分子 励起状態分子内プロトン移動 1,3,5-トリアジン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)特性を有する発光性分子は、基底状態分子の光励起によってプロトン移動が起き、互変異性体が発光を示すため、一般的な発光性分子よりも吸収波長と発光波長の差(ストークスシフト値)が大きくなる特徴がある。そのため、ESIPT を経由して発光する分子は、自己吸収を回避でき、濃度消光を抑制できるため、固体発光材料や紫外可視光変換材料(紫外光を吸収して可視光を発光)としての用途が期待されている。また、互変異性前後の二つの励起状態からの二重発光を利用した白色発光材料の開発も行われている。さらに ESIPT 発光を示す分子は環境応答性を有するため、分子を取り巻く環境の変化を蛍光色変化として視覚的に検出可能な蛍光プローブとしての応用も期待されている。これは ESIPT の駆動力となるプロトンドナーとプロトンアクセプター間の分子内水素結合が、外部環境の影響を受けやすく、溶媒極性や pH に応じた分子内水素結合の強度低下または消失によって ESIPT 機構が制限されることに起因する。このように ESIPT 発光分子は、有機エレクトロニクス、環境や医療など多岐にわたる分野への応用可能性を秘めており、基礎と応用の両面から盛んに研究が盛んに行われている。

2. 研究の目的

本研究では、ESIPT 特性を有する新規な星型発光性分子の創製を目指し、2,4,6-トリ(3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンを基本ユニットとして、チオフェン環上に発光特性制御部位としてアリール基を導入した 2,4,6-トリス(5-アリール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジン(図 1(a))の合成と発光特性の解明を目的とした。チオフェン環上の 3 位に導入されたヒドロキシル基(プロトンドナー)とトリアジン窒素原子(プロトンアクセプター)との間で分子内水素結合が形成されれば、前例のない分子内三か所での ESIPT を経由した長波長発光の発現が可能となる考え、標的分子を設計するに至った。また、3-ヒドロキシチオフェンと 1,3,5-トリアジン間の分子内水素結合が誘起する ESIPT 発光挙動の解明を目指し、側鎖の二つを電子供与性のジメチルアミノ基に変更することでトリアジン窒素原子のプロトンアクセプター性を向上させ、分子内水素結合を強めた 2,4-ビス(ジメチルアミノ)-6-(5-アリール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジン(図 1(b))の合成と発光特性の解明を目的とした。

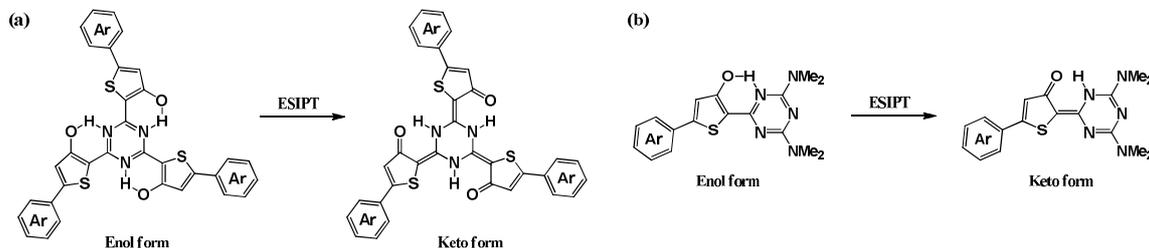


図 1 標的分子の化学構造式

3. 研究の方法

3-ヒドロキシチオフェンと 1,3,5-トリアジンを複合化した新規 ESIPT 発光分子を創製し、その潜在的応用可能性を明らかとするため、以下の項目に従って研究を遂行する。

設計した標的分子の合成検討を行い、効率のかつ高収率合成経路を確立する。また、標的分子の物性比較分子として、ヒドロキシル基をメトキシ基に変換した ESIPT 不活性化化合物の合成を並行して進める。合成した分子は、核磁気共鳴法、質量分析法、元素分析法を用いて構造を決定する。最終的には X 線結晶構造解析によって分子構造を確定するとともに、構造の詳細(分子内水素結合の有無など)を明らかとする。

標的分子の基本物性評価として、UV-vis 吸収並びに発光スペクトル測定を行い、吸収波長(溶液色)、発光波長(発光色)、発光効率(量子収率)を評価する。また、ESIPT 発光はストークスシフト値が非常に大きくなる知見を踏まえ、標的分子と ESIPT 不活性化比較分子のストークスシフト値の比較を通して、標的分子の発光が ESIPT 発光であるかを判断する。以上の評価を経て、新たに合成した標的分子群の基本特性を把握するとともに、目的とする ESIPT を経由した発光、異なるアリール基導入による発光波長の制御が実現できているかを確認する。また、環境応答性評価として、溶媒極性変化、酸及び塩基に対する発光応答を発光スペクトル変化並びに発光色変化として実験的、視覚的に調査する。

4. 研究成果

(1) 2,4,6-トリス(5-アリール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンの合成と物性

異なるアリール基を有する標的分子 1、2 及び物性比較分子 3 は、図 2(a)に示す経路にて合成を達成し、構造解析を行うことで分子構造を確定した。

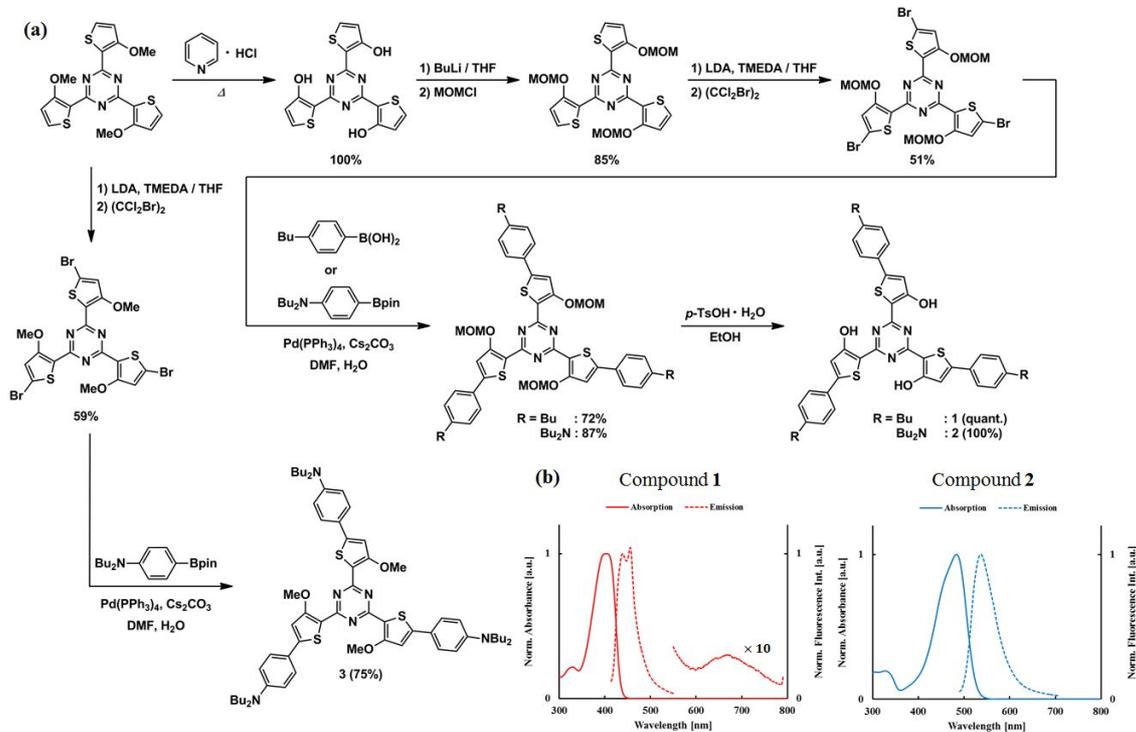


図 2 (a)化合物 1-3 の合成経路、(b)化合物 1-2 の吸収・発光スペクトル

合成した分子群の基本物性評価として、溶液中での UV-vis 吸収と発光スペクトル測定並びに発光量子収率測定を行った(図 2(b))。

ブチル基を有する標的分子 1 では、402 nm に吸収ピーク、439 nm と 668 nm に二種の発光ピークが観測され、それぞれのストークスシフト値は 39 nm ($2,159 \text{ cm}^{-1}$)、267 nm ($9,968 \text{ cm}^{-1}$) と計算された。ストークスシフト値から判断すると、短波長側の発光はエノール体からの発光と帰属され、長波長側の発光は ESIPT により生じた互変異性体(ケト体)からの発光と帰属される。これより、化合物 1 が ESIPT 機構(エノール-ケト互変異性)に基づくストークスシフト値の大きい発光、互変異性前後の励起状態がともに関与する二重発光を示すことを確認し、分子設計の妥当性が証明された。しかしながら、エノール体からの発光と比べてケト体からの発光強度は極端に低く、ESIPT 効率は低いことが分かる。プロトンレセプターとなるトリアジン窒素原子の塩基性が低く、ESIPT の駆動力となる分子内水素結合強度が弱いことが要因として考えられる。また、化合物 1 の発光量子収率は 1% 未満であり、発光色の視覚的な検出は不可能であった。化合物 1 の光励起で生じる励起状態(エノール体及びケト体の両方)で無放射失活過程が優先し、非発光性であることが確認された。

ジブチルアミノ基を有する標的分子 2 は、483 nm に吸収ピーク、536 nm に一つの発光ピークを示し、ストークスシフト値は 53 nm ($2,047 \text{ cm}^{-1}$) と計算された。ESIPT が起きない比較分子(メトキシ体)3 のストークスシフト値(74 nm , $3,138 \text{ cm}^{-1}$)と比較して、値が小さいことから ESIPT を経由した発光ではないと判断される。化合物 2 の発光機構について詳細を明らかにするため、極性の異なる溶媒中での発光スペクトル測定を行い、発光波長の溶媒極性依存性を調査した結果、溶媒極性増加に伴う発光波長の長波長シフトが観測された。従って、化合物 2 で観測された発光は、スパーサー(チオフェン)を介したドナー末端(ジブチルアミノ基)からアクセプターコア(1,3,5-トリアジン)への分子内電荷移動(ICT)を経由した発光であると考察される。いずれの溶媒中においても発光量子収率は 1% 未満と極端に低く、溶媒極性変化を発光色変化として視覚的に検知することは不可能であった。標的分子 1 同様、標的分子 2 の励起状態の緩和過程として無放射失活が支配的であり、非発光性となることが確認された。

標的分子群の酸及び塩基に対する応答性を調査した。化合物 1 の溶液にプロトン酸として TFA を添加すると、トリアジン窒素原子(プロトンアクセプター部位)のプロトン化の結果として吸収波長が長波長シフトし、無色から黄色へと溶液色の変化が認められた。また、塩基として DBU を添加すると、ヒドロキシル基(プロトンドナー部位)の脱プロトン化の結果として吸収波長が長波長シフトし、溶液色が無色から黄色へと変化した。化合物 2 はプロトン酸に対して二段階の応答を示し、ジブチルアミノ基のプロトン化を反映した吸収波長の短波長シフト、続くトリアジン窒素原子のプロトン化を反映した吸収波長の長波長シフトの結果として、黄色から無色、無色から淡黄色へと溶液色の段階的な変化が観察された。塩基に対する応答性も示したが、吸

収波長のシフトがわずかであったため、溶液色の顕著な変化は認められなかった。酸性、塩基性条件下において、いずれの標的分子も非発光性であり、発光色変化として酸・塩基の視覚的検出はできなかった。

一方でドナー・アクセプター型分子特有の ICT 性を有するメトキシ体 3 は、同じく ICT 性を有するヒドロキシ体 2 よりも発光効率が非常に高く、溶媒極性変化並びにプロトン酸に対して優れた発光応答性を示した(図 3)。具体的には、溶媒極性増加に伴う発光波長の長波長シフトの結果として発光色の変化が明瞭に観察された(フルオロソルバトクロミズム)。また、プロトン酸に対する応答として、トリアジン窒素原子のプロトン化、引き続きアミノ基のプロトン化に基づく発光波長の段階的なシフト、それに伴う発光色の二段階変化が観察され、ヒドロキシ体 2 とは異なるプロトン化挙動でプロトンの検知が可能となることを明らかとした。



図 3 化合物 3 のフルオロソルバトクロミズム特性並びにプロトンセンシング特性

以上の研究成果として、2,4,6-トリ(5-アリーール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンの合成経路を確立し、発光特性の詳細を明らかとした。ブチル基を有する標的分子 1 では ESIPT 由来の特徴的な発光の発現を確認し、3-ヒドロキシチオフェンと 1,3,5-トリアジンの間での分子内水素結合が ESIPT 発光を誘起できることを明らかとした。また、ジブチルアミノ基を有する標的分子 2 では ICT 由来の発光を確認し、置換基の電子供与性強度に応じて ESIPT 発光と ICT 発光のスイッチングが可能となる知見を得た。しかしながら、これら分子の発光効率は低く、2,4,6-トリ(3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンをベースとした分子は、本質的に非発光性であり、発光材料や蛍光プローブとしての応用は困難と判断される。メトキシ誘導体 3 は、優れた発光効率と環境応答性を有し、「フルオロクロミック材料」や「高感度蛍光プロトンセンサー」としての応用可能性を見出すことに成功した。

(2) 2,4-ビス(ジメチルアミノ)-6-(5-アリーール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンの合成と物性

異なるアリーール基を有する標的分子 4a-e 及び物性比較分子 5a-e は、図 4(a)に示す経路にて合成を達成し、構造解析を行うことで分子構造を確定した。単結晶構造 X 線構造解析により、フェニル基を有する標的分子 4a の結晶構造を明らかとした。結晶構造に着目すると、ヒドロキシ基の水素とトリアジン環の窒素原子間の距離は 1.9 Å となっており、ESIPT を起こすために必要な分子内水素結合の存在を確認した。また、チオフェンとトリアジン間の二面角は 6 °、チオフェンとベンゼンの二面角は 19 °となっており、分子内水素結合並びに 共役効果を反映した平面性の高い構造をとることが分かった。

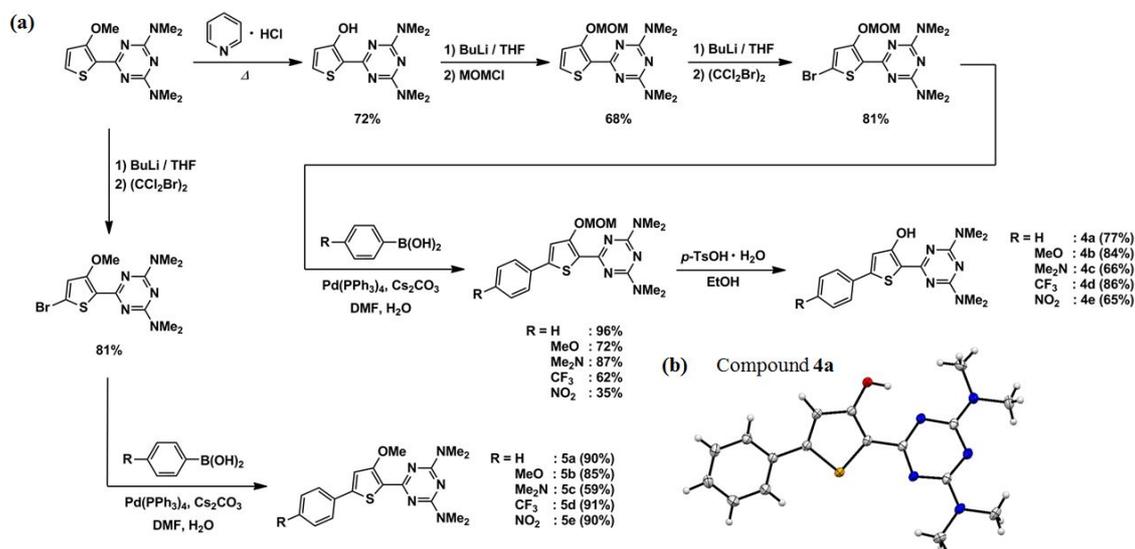


図 4 (a)化合物 4a-e 及び 5a-e の合成経路、(b)化合物 4a の結晶構造

合成した分子群の基本物性評価として、溶液中での UV-vis 吸収と発光スペクトル測定並びに発光量子収率測定を行った(表 1, 図 5)。

表1 標的分子4a-e及び比較分子5a-eの基本物性評価結果

Comp.	R	Solvent	$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{Em}}$ [nm]	Stokes shift [nm (cm ⁻¹)]	Φ [-]
4c	NMe ₂	PhCH ₃	384	455	71 (4,046)	18
		CH ₂ Cl ₂	385	466	81 (4,515)	21
		DMF	390	483	93 (4,937)	69
4b	OMe	PhCH ₃	355	465	110 (6,664)	7
4a	H	PhCH ₃	347	467	120 (7,405)	15
4d	CF ₃	PhCH ₃	352	486	134 (7,833)	14
4e	NO ₂	PhCH ₃	391	595	204 (8,768)	20
		THF	390	644	254 (10,113)	1
5c	NMe ₂	PhCH ₃	377	450	73 (4,303)	76
5b	OMe	PhCH ₃	345	415	70 (4,890)	52
5a	H	PhCH ₃	338	405	67 (4,895)	10
5d	CF ₃	PhCH ₃	342	412	70 (4,968)	7
5e	NO ₂	PhCH ₃	389	474	85 (4,610)	2

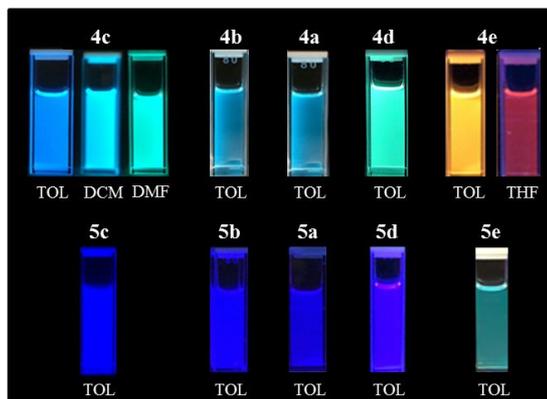


図5 標的分子4a-e及び比較分子5a-eの溶液中での発光

標的分子 4a-e は溶液中において発光性であり、450-600 nm の幅広い可視領域に一つの発光ピークを示し、発光波長の違いを反映した青から橙色までの異なる発光色が視覚的に観測された。ベンゼン環上に置換基を持たない化合物 4a を基準として、ベンゼン環上への電子供与性基の導入はストークスシフト値の減少を伴って発光波長を短波長シフトさせ、逆にベンゼン環上への電子吸引性基の導入は、ストークスシフト値の増加を伴って発光波長を長波長シフトさせることが分かった。比較分子 5a-e は 400-500 nm の可視領域に発光ピークを示し、青から青緑色の発光が観察された。分子内水素結合を持たない比較分子よりも、分子内水素結合を有する標的分子(4c を除く)のストークスシフト値が非常に大きいことから、標的分子の発光は ESIPT を介した互変異性体(ケト体)からの発光と考えられる。一方、強力な電子供与性基であるジメチルアミノ基を有する標的分子 4c と比較分子 5c では、ストークスシフト値と発光波長に顕著な差は見られなかった。化合物 4c の発光波長が溶媒極性増加に伴い長波長シフトし、青から青緑色へと発光色が変化した結果から、ICT 由来の発光と考えられる。また、強力な電子吸引性基であるニトロ基を有する化合物 4e でも、溶媒極性増加に伴う発光波長の長波長シフトの結果として橙色から赤色へと発光色変化が観察された。従って、化合物 4e の発光機構には ESIPT と ICT の両方が寄与している可能性が示唆された。

標的分子 4a と 4c の酸に対する発光応答性を調査した(図 6)。化合物 4a の溶液にプロトン酸として TFA を添加すると、発光波長が短波長シフトし、水色から青色へと発光色の変化が観察された。プロトンアクセプター部位であるトリアジン窒素原子のプロトン化によって、分子内水素結合が消失し、ESIPT が阻害された結果として説明される。また、化合物 4c の溶液に TFA を添加すると、発光波長が長波長シフトし、発光色は水色から緑色へと変化が見られた。トリアジン窒素原子のプロトン化によってアクセプター性が向上し、その結果として ICT 性が向上したためと考察される。さらに TFA を添加すると、発光波長が短波長シフトし、緑色から青色へと発光色の変化が認められた。ベンゼン環上のジメチルアミノ基がプロトン化されたことで電子供与性が失われ、ICT 性が消失した結果として説明される。従って、化合物 4c では、ベンゼン環上のジメチルアミノ基とトリアジン窒素原子がプロトンレセプターとして作用することで、二段階の発光色変化を伴う特異なプロトンセンシング特性を有することを明らかとした。

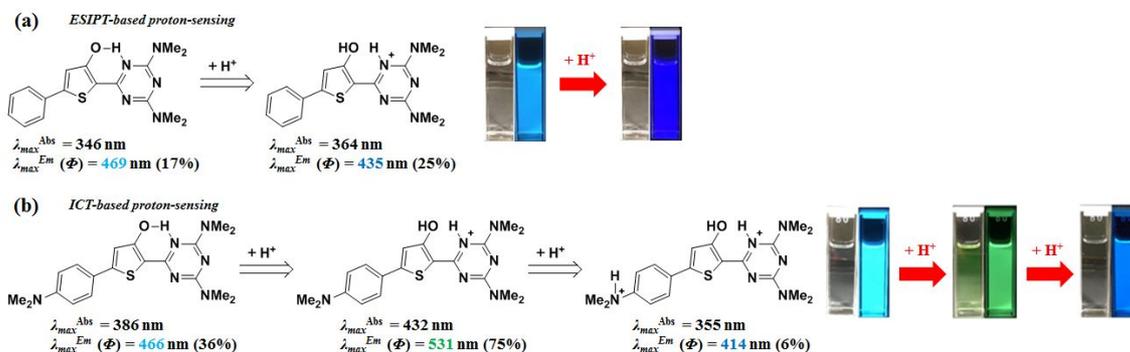


図 6 (a)化合物 4a 及び(b)化合物 4c のプロトンセンシング特性

以上の研究成果として、2,4-ビス(ジメチルアミノ)-6-(5-アリール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンの合成経路を確立し、分子構造と発光特性の詳細を明らかとした。2,4,6-トリス(5-アリール-3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンと比較して、その側鎖二つを電子供与性基(NMe₂)に変換した標的分子群では、発光量子収率が向上し、発光色の視覚的な検出が可能であった。また、ESIPTにより生じた互変異性体(ケト体)からの発光のみが観測されたことから、トリアジン骨格上への電子供与性基の導入が分子内水素結合を強め、ESIPT発光効率を向上できることを明らかとした。異なるアリール基での機能化によりESIPT発光波長のチューニングを達成し、多彩な発光色を示すESIPT発光分子の創製に成功した。これら標的分子群は、「発光材料」としてだけではなく、紫外領域の光を吸収し、可視領域の光を放出する(波長変換特性を有する)ことから、「紫外可視光変換材料」としての応用も期待される。また、標的分子が溶媒極性変化やプロトンに対して優れた蛍光応答を示すことを実証し、「フルオロクロミック材料」や「蛍光プローブ」としての応用可能性を見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Hiroki Muraoka, Takumi Obara, and Satoshi Ogawa; Synthesis and optical properties, including fluorosolvatochromic and ICT-based proton-sensing behaviors of a series of 2,4,6-tris(5-aryl-2-thienyl)pyridines; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*; 査読有; 2019, *In press*. DOI: 10.1080/10426507.2019.1603230

Hiroki Muraoka, Hikaru Sasaki, and Satoshi Ogawa; Studies of the Optical and Sensing Properties of 1,3,5-Triazine-Cored Star-Shaped (D- π)₃-A Molecules with Various Amino-Donor-Type Cation Receptors; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*; 査読有; 2019, vol. 92, 797-806. DOI: 10.1246/bcsj.20180355

Hiroki Muraoka, Kouhei Ozawa, and Satoshi Ogawa; Electrochemical studies of the multi-step multi-electron redox process of tetraferrocenyloligothiophenes with electron donor and acceptor abilities; *Heteroatom Chemistry*; 査読有; 2018, Vol. 29, e21455:1-8. DOI: 10.1002/hc.21455

[学会発表](計 32 件)

田口優介・村岡宏樹・小川 智; アリール基で機能化した2,4-ビス(ジメチルアミノ)-6-(3-ヒドロキシ-2-チエニル)-1,3,5-トリアジンとそのメトキシ誘導体の合成と物性; 日本化学会第99春季年会; 2019.

岩淵直樹・村岡宏樹・小川 智; ピラジンコアを有するD- π -A分子の合成と物性; 第29回基礎有機化学討論会; 2018.

Hiroki Muraoka, Yusuke Taguchi, Satoshi Ogawa; Synthesis and characterization of aryl-functionalized 2,4-bis(dimethylamino)-6-(3-hydroxy-2-thienyl)-1,3,5-triazines and their methoxy analogues; 平成30年度化学系学協会東北大会; 2018.

Akihiro Okubo, Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa; Synthesis and Characterization of Tetrathienylethylene Derivatives Functionalized with Aryl Groups; 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur; 2018.

Hiroki Muraoka, and Satoshi Ogawa; Systematic Synthesis of Star-shaped D- π -A Molecules with a Different Nitrogen-containing Heteroaromatic Core and Comparative Studies of Their Optical and ICT-based Sensing Properties; 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur; 2018.

Hiroki Muraoka, Satoshi Ogawa; Synthesis and ICT-Based Sensing Properties of 1,3,5-Triazine-cored Star-shaped (D- π)₃-A Molecules with Various Amino-type Donor Receptors; The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems; 2018.

Hiroki Muraoka; Studies on the synthesis and characterization of star-shaped D- π -A molecules with a nitrogen-containing heteroaromatic core; 平成29年度化学系学協会東北大会; 2017.

Hiroki Muraoka, Naoki Iwabuchi, Satoshi Ogawa; Synthesis and properties of linear- and star-shaped molecules with a pyrazine core; 平成29年度化学系学協会東北大会; 2017.

村岡宏樹・小川 智; 含窒素複素芳香環をコアユニットに用いた星型D- π -A分子の合成と物性; 第27回基礎有機化学討論会; 2017.

佐々木ひかる・村岡宏樹・小川 智; アザクラウンエーテルをドナー基として有する(D- π)₃-A型トリアジン誘導体の合成と蛍光センシング特性; 日本化学会第97春季年会; 2017.

小原拓弥・村岡宏樹・小川 智; 電子供与基で修飾した2,4,6-トリ(5-アリール-2-チエニル)-1,3,5-トリアジン誘導体の合成及び物性; 日本化学会第97春季年会; 2017.

小原拓弥・村岡宏樹・小川 智; D- π -A型2,4,6-トリ(アリールオリゴチエニル)ピリミジン並びにピリジン誘導体の合成及び物性; 第46回複素環化学討論会; 2016.

佐々木ひかる・村岡宏樹・小川 智; 金属イオン認識部位を導入したトリチエニルトリアジン誘導体の合成と蛍光センシング特性; 第43回有機典型元素化学討論会; 2016.