

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15262

研究課題名(和文) Y字型縮環多環芳香族化合物の合成と機能発現

研究課題名(英文) Synthesis and functionalization of Y-shaped polycyclic aromatic hydrocarbon

研究代表者

宮崎 隆聡 (MIYAZAKI, Takaaki)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：70788504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Y字型の多環芳香族炭化水素を基盤とした機能性分子の創造を目指した。2,3-ナフタルイミドにベンゾチオフェンまたはベンゾフランを2つ縮環させたpush-pull型の化合物を合成し、その光物性を明らかとした。目的化合物は市販試薬より3段階で合成することができた。また、種々の溶媒を用いて吸収と蛍光スペクトル測定を行ったところ、溶媒の種類によって蛍光色が変化する蛍光ソルバトクロミズム特性を示すことを明らかとすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、push-pull型のY字型多環芳香族炭化水素は容易に合成可能であり、さらにそのように合成された化合物が蛍光ソルバトクロミズム特性を示すことを明らかとすることができた。これは多環芳香族炭化水素に機能性を付与するにあたり、ひとつの分子設計の指針となることが期待できる。また、今回見出された蛍光ソルバトクロミズム特性は蛍光イメージング等に应用可能なものであることから、本成果を基盤とすることでさらなる優れた有機機能性材料の開発に貢献するものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：As Y-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons, 2,3-naphthalimide fused with two benzothiophene or benzofuran rings (1 and 2, respectively) were designed to realize new functional compounds. 1 and 2 have a push-pull structure due to the imide group and benzothiophene or benzofuran rings. 1 and 2 were successfully synthesized in three steps. The absorption and fluorescence spectra were measured in several different solvents to reveal the electronic structures and optical properties of 1 and 2. As a result, 1 and 2 showed fluorosolvatochromic behaviors: different fluorescent colors are observed depending on solvents. For instance, the fluorescent color of 1 was blue in cyclohexane and yellow in methanol. In addition, the fluorosolvatochromic behaviors were estimated by ET(30) and Lippert-Mataga plots, indicating that solvent polarity is an important factor in fluorosolvatochromism.

研究分野：構造有機化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 蛍光ソルバトクロミズム 構造有機化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素 (PAH) はベンゼン環が縮環して構成される化合物群である (図1)。PAH の構造はベンゼン環の縮環形式によって、直線、ジグザグなど様々であり、それぞれの構造に起因した性質を持つ。PAH 誘導体は優れた吸収特性や発光特性、非線形光学特性等を示し、より高機能な PAH の開発が行われている。特に PAH の中で、ペンタセンに代表されるベンゼン環が直線的に縮環したアセンは、狭小な最高被占軌道 (HOMO) - 最低空軌道 (LUMO) ギャップを持ち、有機トランジスタのような有機半導体等への応用が期待されている。

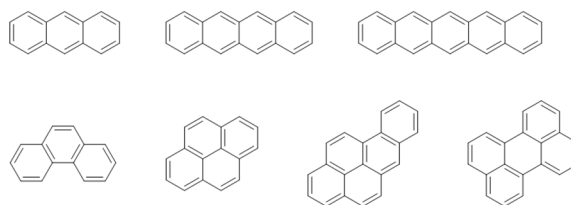


図1. 多環芳香族炭化水素 (一例)

しかし、無置換のアセンは有機溶媒に対して難溶であり、酸素や光に対して不安定という問題点がある。これら問題点を解決する方法として、立体的に高い置換基を導入することや、前駆体法と呼ばれる、光や熱によってアセン骨格を形成する前駆体を利用する方法が用いられている。これらの方法は有用であるが、時に合成を煩雑にしまう場合がある。そこで、ベンゼン環を直線的に縮環させるアセンとは異なる縮環形式を持ち、かつ高機能化が可能な PAH を開発することはできないかと考えた。本研究はこのような背景のもと立案したものであり、高機能化に向けた PAH の創出のための方法論を探索したものである。

2. 研究の目的

本研究では、芳香環を Y 字型に縮環させた Y 字型 PAH (Y-PAH) を設計、合成し、その物性を明らかとすることを目的とした (図2)。Y-PAH はカップリング反応と光縮環反応によって構築可能であるため、合成難易度がアセン合成よりも低くなることが期待できる。また、Y-PAH に電子アクセプター性のイミド基を導入し、電子ドナー性のアリール基を Y-PAH の構成要素に組み込むことで、push-pull 構造とすることができ、それによる機能発現も期待できる (図3)。イミド基には種々のアルキル鎖を導入することができるため、有機溶媒への溶解性を調整できる可能性がある。そういった特徴を持つ Y-PAH を創出することによって、機能性 PAH の開発に貢献する。

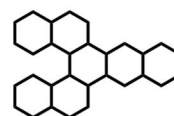


図2. Y-PAHの基本骨格

電子ドナー性



図3. push-pull型のY-PAH

3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたり、ベンゾチオフェンとナフトールイミドが Y 字型に縮環した化合物 1 を分子設計した (図4)。ベンゾチオフェンはチオフェン環由来の電子豊富な芳香環であり、電子ドナー性部位として機能する。また、ベンゾチオフェンとの比較のため、ベンゾフランの代わりにベンゾフランを用いた化合物 2 も合成目的物とした。具体的な研究方法は下記のようにして行った。

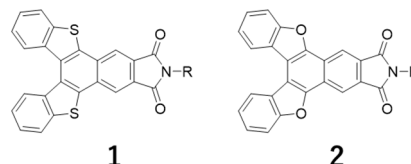


図4. 分子設計した1と2

(1) 1と2の合成

Y-PAH として 1 と 2 を提案した。1 と 2 は市販試薬から 3 段階で合成可能である。まず、各合成段階での合成条件の最適化を行うことで、効率的に 1 と 2 を合成できる手法を検討した。

(2) 1と2の吸収スペクトルと蛍光スペクトルの測定

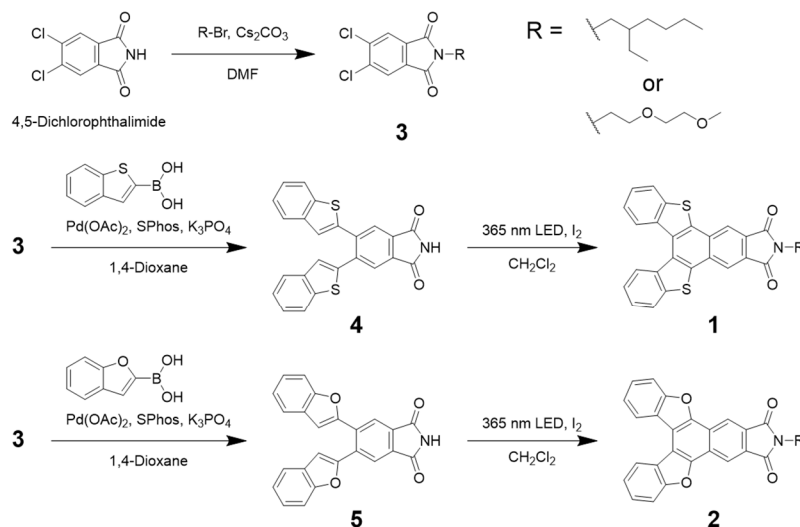
合成した 1 と 2 の物性を明らかとするために、吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した。また、測定に使用する溶媒を変更することによって、1 と 2 が持つ push-pull 構造の効果について評価した。

4. 研究成果

(1) 1と2の合成

1 と 2 はスキーム 1 のようにして合成した。1 と 2 には 2-エチルヘキシル鎖またはオキシエチレン鎖をイミド基上のアルキル鎖として導入した。4,5-ジクロロフタルイミドを出発物質とし、DMF 中で炭酸セシウムと対応する臭化アルキルと反応させることで、4,5-ジクロロフタルイミドにアルキル鎖を導入した化合物 3 を得た。続いて、ベンゾチオフェンとベンゾフランを鈴木カップリングによってアルキル化ジクロロフタルイミド 3 に導入した。反応条件を検討したところ、

1,4-ジオキサン中、酢酸パラジウム、SPhos、リン酸カリウムを用いることで、ベンゾチオフェンとベンゾフランを導入した化合物 **4**、**5** を良好な収率で合成することができた。最後に、**4**、**5** にヨウ素存在下、ジクロロメタン中で 365 nm の紫外光を照射することで、目的とする **1** と **2** を合成することができた。合成した化合物は ¹H NMR、¹³C NMR、MALDI-TOF MS、元素分析を使用して同定した。



スキーム1.1と2の合成

また、アルキル鎖を 2-エチルヘキシル鎖とオキシエチレン鎖とした **1**、**2** をそれぞれ合成し、無極性溶媒やプロトン性溶媒への溶解性を比較したところ、大きな変化はなかった。溶解性については、今回使用したアルキル鎖より、縮環した芳香環の骨格の方が大きな影響を与えていることがわかった。アルキル鎖がより長い、または高高いものを使用すると、溶解性の制御ができるようになると思われる。

(2) **1** と **2** の吸収スペクトルと蛍光スペクトルの測定

合成した 2-エチルヘキシル鎖を持つ **1** と **2** の吸収スペクトルと蛍光スペクトルをシクロヘキサン、トルエン、THF、酢酸エチル、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン、DMF、DMSO、アセトニトリル、エタノール、メタノールの計 12 種類の溶媒を用いて測定した。吸収スペクトルについては、溶媒によって大きく吸収極大波長が変化することはなかったが、蛍光スペクトルにおいては蛍光極大波長の溶媒依存性が観測された (図 5)。例えば、**1** はシクロヘキサン中では、428 nm に蛍光極大を持っていたが、メタノール中では 527 nm にレッドシフトした。また、**2** においても、シクロヘキサン中では 409 nm であり、メタノール中では 484 nm に蛍光極大を示した。2 よりも **1** の方が同じ溶媒中での吸収、蛍光極大波長は長波長側に現れており、蛍光の溶媒依存性も **1** の方が大きかった。これはベンゾチオフェンがベンゾフランよりも強い電子ドナー性を持っているためだと考えられる。実際に DFT 計算 (B3LYP/6-31+G(d,p) level) によると **1** の HOMO は -6.04 eV であるのに対し、**2** の HOMO は -6.19 eV となり、**1** がより高い HOMO 準位を持つ

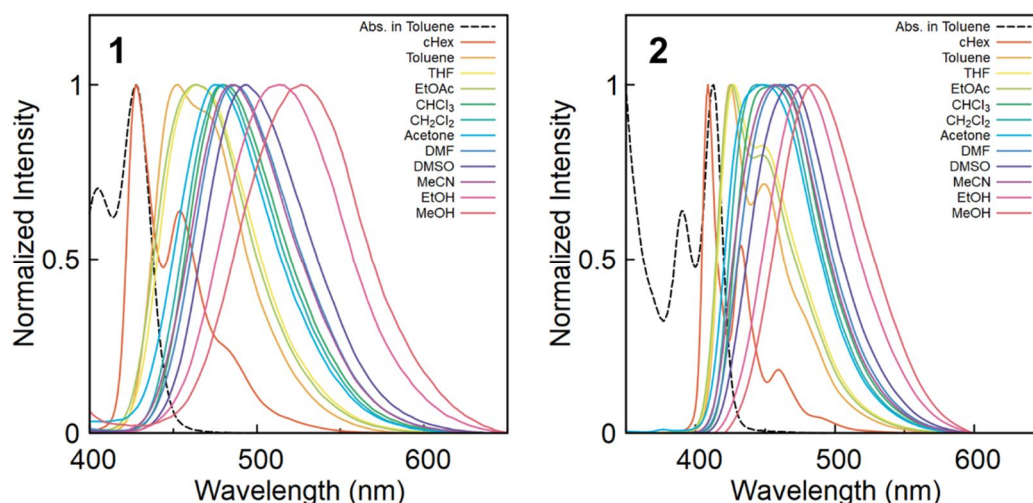


図5. 各種溶媒中での**1**と**2**の蛍光スペクトル (励起波長 **1**: 340 nm, **2**: 315 nm)

ていることが示された。また、1と2のそれぞれの蛍光極大波長と溶媒極性パラメータ $E_T(30)$ とをプロットすると良好な直線関係が得られたことから、1と2は溶媒の極性に応答して蛍光波長を変化される蛍光ソルバトクロミズム特性を示すことが明らかとなった。特に、より大きな蛍光波長シフトを示す1は無極性のシクロヘキサン中では青色の蛍光を示し、極性溶媒であるメタノール中では黄色の蛍光へと変化し、視覚的に極性変化を確認することができるため、蛍光プローブへの応用が期待できる。また、イミド基上のアルキル鎖の種類によって、1と2の吸収、蛍光挙動に大きな違いは観測されなかった。量子収率においては、すべての溶媒において2が1よりも優れた値を示した。DFT計算によって最適化された構造によると、1はベンゾチオフェンのベンゼン環同士が接近していることから、室温で異性化可能なヘリカル構造をとる一方で、2は平面構造であることが示された。つまり、1はヘリカル構造に起因する分子運動によって熱失活が促進され、量子収率の低下につながったと考えられる。

まとめとして、本研究では push-pull 型の電子構造を持つ Y-PAH を合成し、その光物性を明らかとした。具体的な構造として、ナフタルイミドにベンゾチオフェンまたはベンゾフランが縮環した1と2を合成し、その吸収、蛍光スペクトルを測定した。その結果、1と2は、蛍光波長の溶媒依存性を示す、蛍光ソルバトクロミズム特性を持つことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Miyazaki Takaaki, Hayashida Osamu, Watanabe Shunsaku, Oka Shoko, Tsutsumi Taiyou	4. 巻 106
2. 論文標題 Evaluation of 4,4'-Diaminodiphenylmethane as a Platform for Proton, pH, and Metal Ion Responsive Fluorescent Probe	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 2084 ~ 2084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-23-14922	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 -

1. 著者名 Miyazaki Takaaki, Tsutsumi Taiyou, Hayashida Osamu	4. 巻 8
2. 論文標題 Fluorosolvatochromic Behavior of 2,3 Naphthalimides Expanded by Double Fusion with Benzothiophene and Benzofuran Units	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202301421	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9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 堤 大洋, 宮崎 隆聡, 林田 修
2. 発表標題 ベンゾチオフェン及びベンゾフランが縮環した2,3-ナフタルイミドの環境応答性蛍光挙動の評価
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 隼作, 宮崎 隆聡, 林田 修
2. 発表標題 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを基盤としたプロトンおよび金属イオン応答性蛍光センシング分子の合成と評価
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎 隆聡, 林田 修
2. 発表標題 プロトン応答性を示すpush-pull型 拡張マレイミドの合成と光化学特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堤 大洋, 宮崎 隆聡, 林田 修
2. 発表標題 ベンゾチオフェンおよびベンゾフランが縮環した2,3-ナフタルイミドの合成と蛍光ソルバトクロミック特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮崎隆聡, 堤大洋, 林田修
2. 発表標題 ベンゾチオフェンが縮環した2,3-ナフタルイミドの合成と環境応答性蛍光特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊隼作, 宮崎 隆聡, 林田修
2. 発表標題 4,4'-ジアミノジフェニルメタンを基盤としたセンシング分子の合成とプロトンと金属イオンの蛍光検出
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高巢将史、宮崎隆聡、林田修
2. 発表標題 チオフェン縮環アセンを持つマレイミド誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第60回 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Taiyou Tsutsumi、Takaaki Miyazaki、Osamu Hayashida
2. 発表標題 Environmentally Responsive Fluorescence Behavior of 2,3-Naphthalimides fused with Benzothiophene and Benzofuran
3. 学会等名 The 15th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堤大洋、宮崎隆聡、林田修
2. 発表標題 環境応答性蛍光色素を有するホスト-ゲストコンジュゲートの包摂挙動および光学特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024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
---------	---------