

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05025

研究課題名(和文) 小分子を利用した非縮環型新奇機能性有機蛍光材料の開発

研究課題名(英文) Development of the novel organic fluorophore-based on the non- π -conjugated small skeleton

研究代表者

三浦 洋平 (Miura, Youhei)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師

研究者番号：30708532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では小さな中性で最小の芳香族環であるイミダゾールを主骨格とし、縮巻を最小に抑えることで小分子の刺激応答性蛍光分子を開発することを目的とした。イミダゾール環にアリールエチニル基とベンゾイル基を導入した化合物と、そこから誘導した有機ホウ素錯体を新たに開発し、それらの蛍光特性を評価した。どちらの化合物もメカノフルオロクロミズムを示した。また、ホウ素錯体は100 nmを超える大きなストークスシフトを示し、サーモクロミズム特性も合わせ持つ多彩な蛍光特性を示した。これらの結果からイミダゾールを主骨格とした新しい蛍光分子系の開発に成功したといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多くの有機蛍光分子では、拡張を行うことで蛍光特性の制御を行うことがほとんどであった。本研究では小分子骨格としてイミダゾールを主骨格とした蛍光分子を開発に成功し、新しい蛍光分子の設計指針を示す事が出来た。

また、新規有機ホウ素錯体は固体、溶液中で高い蛍光特性を示すとともに、熱や摩擦などに応答する刺激応答性を示した。この有機ホウ素錯体はBODIPYと同等の新しい蛍光分子骨格として、センサーやプローブ等様々な材料への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to develop a non-extended small molecule with stimuli-responsive fluorescent properties by using imidazole, a small, neutral, and minimal aromatic ring, as the main framework. Compounds of the imidazole derivative with arylethynyl and benzoyl groups and organoboron complexes derived from them were newly developed and their fluorescent properties were investigated. Both compounds exhibited repeatable mechanofluorochromism. The boron complexes showed versatile fluorescence properties such as large Stokes shift above 100 nm in the solution and thermofluorochromism. These results indicate that a new fluorescent molecular system based on imidazole has been successfully developed.

研究分野：構造有機化学

キーワード：有機蛍光体 イミダゾール 有機結晶

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究ではアリールエチニルイミダゾールを基本骨格として、外部刺激応答型の蛍光分子の開発を行う。

イミダゾールは水素結合や配位結合の形成、安定なカチオン/アニオン種等様々な機能を持つ分子である。しかし、最小の中性芳香族化合物であるため、縮環せずにイミダゾールを用いた蛍光分子は少ない。本研究ではアリールエチニル基を用いて、縮環せずに π 共役系を拡張した蛍光分子の開発を行う。特に、水素結合、配位結合を用いた蛍光性超分子構造の構築と、機械的刺激に応答するメカノクロミズム分子の開発を行う。

2. 研究の目的

これまでは機能性有機蛍光分子を設計する際には蛍光性を持つ骨格に、置換基を導入する方法がとられてきた。これは蛍光分子骨格を用いることで、蛍光性を確保し、後から機能を付与するという分子設計が行われるからである。本研究ではその逆のアプローチにより機能性有機蛍光分子を設計する。すなわち、機能性を持つ小分子に適切な置換基を導入し蛍光性を与えるというアプローチである。機能性を持つ多くの分子は π 共役系化合物であるため、適切に置換基を導入すれば蛍光特性を与えられる。そこで最小の芳香環であり、蛍光特性をもたないイミダゾールに注目し、適切な置換基導入により新しい蛍光分子骨格を開発することである。

3. 研究の方法

本研究は分子の設計、合成、物性評価によって行った。分子の設計ではイミダゾール骨格への置換基導入により蛍光特性を持たせるために、以前報告しているジアリールエチニルイミダゾールを参考に行った。はじめに電子求引性のアリールエチニル基をアロイル基へ変換したものを設計し、DFT 計算を用いてフロンティア軌道の分布や HOMO-LUMO エネルギー差などを予想した。合成は各種有機合成反応により行った。合成した化合物について溶液、固体状態での蛍光特性評価を行い、さらに機械的刺激の応答性を調べるため、すりつぶしなどによる蛍光特性変化を測定した。また、メカノフルオロクロミズムのメカニズムを明らかにするために、DSC 測定や粉末 X 線回折等の測定も行った。

また、ベンゾイルイミダゾールから誘導したイミンを用いて有機ホウ素錯体の合成も行った。上記化合物と同様に各種有機合成反応により合成し、蛍光特性評価を行った。

4. 研究成果

本研究では主に 4-Fluorobenzoyl-5-arylethynyl-1-methylimidazole 誘導体と imidazodiazaborole 骨格を持つ分子について蛍光特性、刺激応答性について研究を行った。

○4-Fluorobenzoyl-5-arylethynyl-1-methylimidazole 誘導体の蛍光特性とサーモサリエント効果

4-Fluorobenzoyl-5-arylethynyl-1-methylimidazole の 5 位アリールエチニル基を 4-メトキシフェニルエチニル基と 3,4-フェニルエチニル基とした化合物 **1a**, **1b** は固体状態で機械的刺激により蛍光特性が変化し室温で静置することで元の蛍光特性を回復する自己回復性メカノフルオロクロミズムを示した。**1a** では 20 秒ほどで、**1b** は 18 時間で蛍光特性が回復し、置換基の違いにより蛍光特性の回復に掛かる時間は大きく異なった。粉末 X 線回折によりすりつぶし前後の状態を測定すると、すりつぶし前はシャープなピークが確認されたものの、すりつぶし後はそれらのピークがブロードになった。この結果からすりつぶしにより結晶状態からアモルファス状態へと変化したことが示された。

単結晶 X 線結晶構造解析を行うと、フルオロベンゾイル基は隣接したアリールエチニル基との立体反発により大きくねじれた構造をとっていた。このねじれた構造が分子間での密な接触を妨げることで、固体状態での蛍光特性を示した。

DSC 測定により **1a**, **1b** の熱による相転移を調べると 10 K min^{-1} のレートで測定を行った場合、**1a** では $143 \text{ }^\circ\text{C}$ で融解、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ で結晶化のピークが見られた。一方で **1b** は融解後 $44 \text{ }^\circ\text{C}$ でガラス状態へ転移し、再度の加

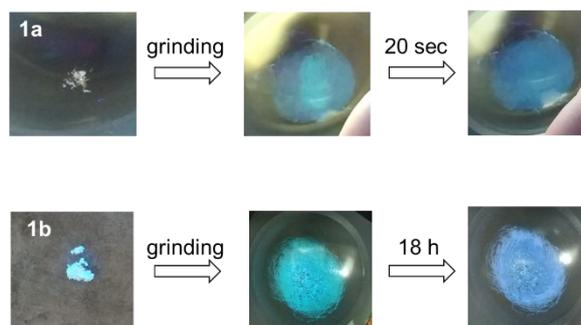
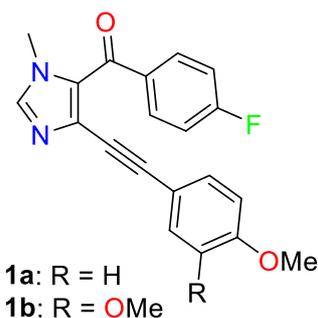


Figure 1. photograph of solid state fluorescence of **1a** and **1b** under UV light.

熱でも結晶化は見られなかった。**1a**について20 K min^{-1} で測定を行うと、結晶化のピークが観測されず**1b**と同様にガラス転移が見られた。この結果から、**1a**は**1b**に比べ結晶性が高く、このために自己回復に掛かる時間が大きく異なると考えられる。

DFT 計算により、基底状態と励起状態の最安定構造とフロンティア軌道を見積もった。基底状態の最安定構造は結晶構造解析で **1a, 1b** とともに結晶構造解析により見られた構造と類似した、ねじれた構造が示された。一方、励起状態の最安定構造はフルオロベンズイル基がイミダゾール環から80~90° ねじれた構造となっていた。つまり、励起状態ではねじれ型分子内電荷移動(TICT)が起こっていることを示唆する結果である。

これらの結果からメカノフルオロクロミズムのメカニズムは以下の通りと考えられる。固体状態では分子が密にパッキングしているため、分子はTICT状態をとることが出来ない。そのため局所励起状態から蛍光を示す。固体をすりつぶすとアモルファス状態となる。アモルファス状態では分子が固体に比べ密にパッキングしていないため、励起状態ではTICT状態へと構造緩和が可能になる。つまり、固体状態での発光は局所励起状態からの発光、アモルファス状態ではTICT励起状態からの発光が起こるため、機械的刺激による蛍光特性が変化する。しかし、人為的なすりつぶしではすべての固体を完全にアモルファスへと変換できないため、一部に小さな結晶状態の部分が残る。これが種結晶になり、時間を置くことで元の結晶と同様の状態に戻ると考えられる。

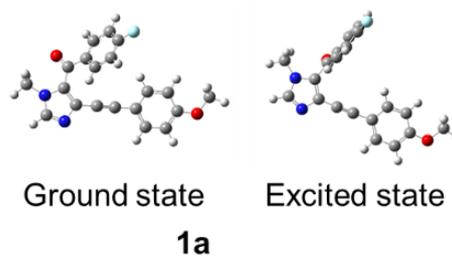


Figure 2. Optimized ground and excited state structure of **1a**.

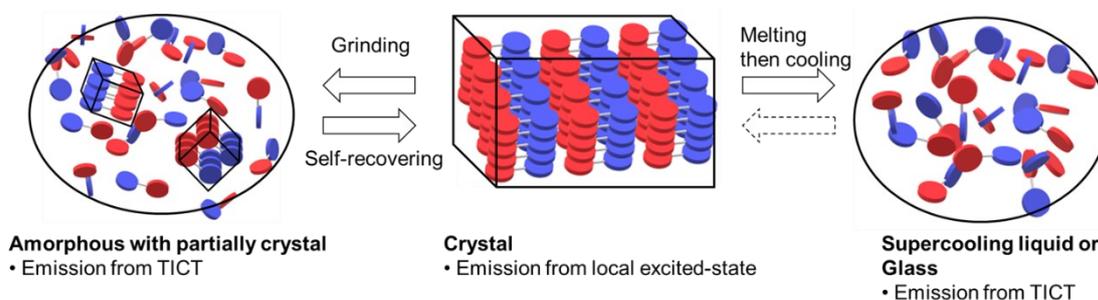


Figure 3. Mechanism of self-recovering mechanofluorochromism of **1a** and **1b**.

また、DSC 測定から、**1b**のガラス転移温度は室温以上であることから融解と急冷により室温ではガラス状態であることが分かる。ガラス状態での蛍光特性は溶液状態やすりつぶした後の固体と類似しており、ガラス状態でもTICT励起状態から蛍光を示す事が分かる。小分子の蛍光性ガラスは報告例が少なく、新しい材料として期待できる。

さらに、**1a**の結晶を加熱すると結晶がジャンプするサーモサリエント効果を示す事が分かった。先のDSC測定から固体の加熱時には融解以外のピークが見られないことから、相転移を示さないサーモサリエント効果を示す事が分かった。これまでに報告されている相転移を示さないサーモサリエント結晶は室温以下の場合のみ報告されており、**1a**が80 °C付近でサーモサリエント効果が観測されたことから、室温以上で相転移無しにサーモサリエント効果を示す初めての例となった。温度可変X線結晶構造解析によって構造の変化を調べると、分子構造の小さな変化しか見られなかったものの、ユニットセルの *a* 軸が他の軸に比べ温度変化に対する変化率が大きいことが分かった。このような異方的な格子定数の変化がサーモサリエント効果を示す事が知られており、**1a**では分子のわずかなねじれ角の変化によって異方的な格子定数の変化が起こり、サーモサリエント効果が起こることを明らかにした。

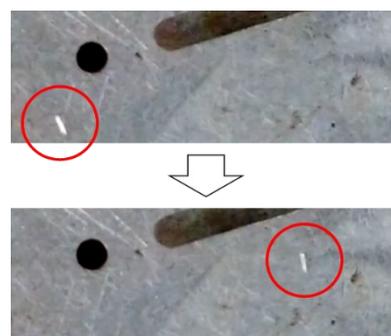


Figure 4. photograph of the crystal before and after thermosalient effect.

○Imidazodiazaborole 骨格の蛍光特性を刺激応答性

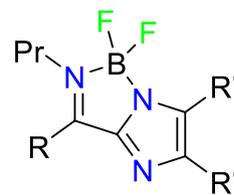
これまで合成していたベンズイルイミダゾール誘導体のねじれた構造を維持しながら、中心骨格の平面性を上げることを目指し、有機ホウ素錯体 **2** を合成し、その蛍光特性を評価した。

化合物 **2a-d** は三つのアリール基とプロピル基の間に立体反発が働くため、イミダゾジアザボロール骨格からねじれた構造を取ることが予想される。実際に化合物を合成し X 線結晶構造解析を行うとアリール基はイミダゾジアザボロール骨格から 30°~40° の二面角をなし、ねじれた構造を取っていた。DFT 計算からも再安定構造は結晶中での構造と類似していることが示唆された。このようなねじれた構造を持つことから、分子間では π 共役系同士の接近はほとんど見られず、固体状態でも最大で量子収率 0.5 を超え、有機化合物として高い値を示した。また、溶液中では 100 nm を超える大きなストークスシフトを示した。DFT 計算によって励起状態での再安定構造について見積もると、基底状態よりも平面性の高い構造が示唆された。つまり、励起状態では大きな構造緩和が起こるため、ストークスシフトが大きくなったと考えられる。

得られた化合物をすりつぶすとすべての化合物がメカノフルオロクロミズムを示した。特にメトキシ基を導入した **2c** と **2d** は 40 nm に近い波長変化が見られた。**2c** は二種類の結晶多形 **2c-A** と **2c-B** が得られ、結晶状態での蛍光は異なったがすりつぶした後の蛍光特性は同じであった。また、すべてのすりつぶしたサンプルを 150 °C で 5 分加熱することで元の蛍光特性を回復した。X 線結晶構造解析と溶液蛍光特性、DFT 計算の結果から考察すると、結晶状態ではねじれた構造から蛍光を示すのに対し、すりつぶす事により分子の密なパッキングが崩れコンフォメーション変化が可能になり、励起状態での再安定構造への構造緩和が起こりやすくなるためであると考えられる。

2a-d について DSC 測定を行い相転移について考察した。**2a** は昇温時と降温時それぞれで融解と結晶化に対応するピークが確認されたのに対し **2c** と **2d** は降温時に結晶化が見られずガラス転移点が見られた。またガラス転移したものを再度加熱すると、150 °C 付近に冷結晶化のピークが観測された。これはすりつぶした後の結晶を加熱することで元の蛍光特を回復するという実験結果を支持するものである。**2c, d** について融解と急冷によりガラス状態のサンプルを作成し蛍光特性を測定すると、溶液中と同様の蛍光波長を示し蛍光性ガラスとなることが示された。また、固体状態よりも蛍光波長が長いことから、ガラス状態では励起状態での構造緩和が起こりえることが示唆された。

加えて結晶を加熱すると結晶の色と蛍光波長が変化するサーモクロミズム、サーモフルオロクロミズムを示した。高温での結晶構造解析を行うと、ほとんど室温での構造と変化が無かったが、格子定数が大きくなっていったことから、高温では分子の占有体積が大きくなるため、アリール基とイミダゾジアザボロール骨格との二面角が変化しやすくなり、より平面構造を取りやすくなったためであると考えられる。



- 2a:** R, R' = Ph
2b: R = 4-MeOC₆H₄, R' = Ph
2c: R = Ph, R' = 4-MeOC₆H₄
2d: R, R' = 4-MeOC₆H₄

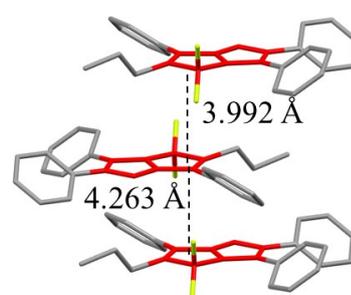


Figure 5. Crystal structure of **1a**. (red moieties are imidazodiazaborole skeleton.)

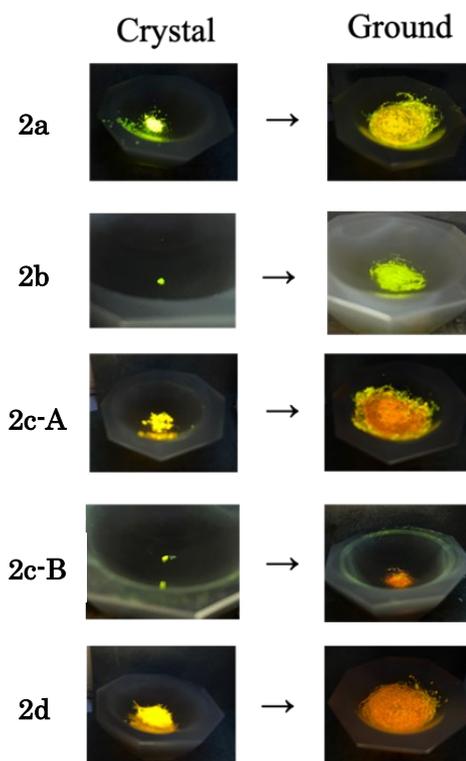


Figure 6. Photograph of **2a-d** before and after grinding.

以上、本研究では 4-Fluorobenzoyl-5-arylethynyl-1-methylimidazole 誘導体と imidazodiazaborole 骨格を持つ新奇蛍光分子の開発に成功した。どちらの化合物もイミダゾールという小さな分子骨格に適切な置換基を導入することで蛍光特性を持たせるという本研究の目的を達成できた。どちらの化合物についてもメカノフルオロクロミズムを示し、**1**では自己回復性、**2**では加熱により回復するように、溶媒などの化学物質を使用することなく可逆な変化が可能であることが示された。加えて、どちらの化合物も小分子では珍しい蛍光性のガラス状態を形成した。ガラス状態は成形性や強度等の点から結晶よりも材料として利用しやすいため、これらについても今後研究を進めたい。

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 Miura Youhei, Takeda Takashi, Yoshioka Naoki, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Thermosolient Effect of 5-Fluorobenzoyl-4-(4-methoxyphenyl)ethynyl-1-methylimidazole without Phase Transition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5904 ~ 5911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00547	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 Miura Youhei, Murai Kazuki, Yamada Kazufumi, Yoshioka Naoki	4. 巻 94
2. 論文標題 4-Arylethynyl-5-fluorobenzoyl-1-methylimidazole Exhibiting Self-Recovering Mechanofluorochromism and Forming Fluorescence Molecular Glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2444 ~ 2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210247	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15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三浦 洋平、毛利 匡佑、吉岡 直樹
2. 発表標題 4-アリアルエチニル-5-ベンゾイル-1-メチルイミダゾール誘導体の自己回復性メカノフルオロクロミズムならびにアモルファス状態における発光特性
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田村 明誉、竹内 耀平、赤坂 武蔵、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 フェロセンを置換した6-オキソフェルダジル誘導体の合成と物理化学的性質
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小浜 侑己、坂 健人、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ビフェニレンを磁気カプラーとするニトロニルニトロキシド誘導体の合成と物理化学的性質
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀧井 優臣、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ジヒドロキノリン-N -オキシルを基本骨格とするスピン非局在型ラジカルの磁気特性に及ぼすメトキシ置換基の効果
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 目見田 捷俊、久富 雄大、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 トリフルオロメチル基を導入したインドールニトロニルニトロキシド誘導体の集積形態と磁気特性
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安藤 直行、村井 一貴、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 長鎖置換基を導入した V 字形イミダゾール誘導体の超分子形成の検討と蛍光特性
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根 正太郎、柴田 晃太郎、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ピロリンオキシルを縮環したオリゴチオフェン誘導体および酸化体の物理化学的性質
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大場 重幸、佐藤 帆、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 ピロリンオキシル骨格を縮環したテトラチアフルバレン誘導体の合成と物理化学的性質
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂 健人、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 salenを配位子とするニトリドクロム(V)錯体の二量体形成と磁気特性
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 毛利 匡佑、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 イミダゾジアザポロール骨格を持つ新奇有機ホウ素錯体の合成とその自己回復性メカノフルオロクロミズム
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀧井 優臣、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 メトキシ基を導入したジフェニルキノリン-N-オキシル誘導体の反応性および固体磁気特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三浦 洋平、村井 一貴、吉岡 直樹
2. 発表標題 4-Arylethynyl-5-benzoyl-1-methylimidazoleの自己回復メカノフルオロクロミズムと分子性ガラスの形成
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦 洋平、毛利 匡佑、吉岡 直樹
2. 発表標題 種々の置換基を導入した4-アリールエチニル-5-ベンゾイルイミダゾール誘導体の結晶で観測される自己回復性メカノフルオロクロミズム
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦 洋平、武田 貴志、芥川 智行、吉岡 直樹
2. 発表標題 相転移を示さない5-Fluorobenzoyl-4-methoxyphenylethynyl-1-methylimidazole結晶のThermosaligner効果
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安藤 直行、村井 一貴、三浦 洋平、吉岡 直樹
2. 発表標題 長鎖置換基を導入した5-アリールエチニル-4-(2-ピリジルエチニル)イミダゾールの超分子形成と蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022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