

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18959

研究課題名（和文）異なるエッジ構造をあわせもつナノグラフェンのボトムアップ合成と機能開拓

研究課題名（英文）Bottom-up synthesis of nanographenes having different edge structures and evaluation of their properties

研究代表者

高須 清誠（Takasu, Kiyosei）

京都大学・薬学研究科・教授

研究者番号：10302168

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：官能基を導入した種々の合成フルオランテンが液性や溶媒によって色調が変化することを見出し、官能基の置換位置によって大きく異なるクロミズム特性を示すことを明らかにした。近赤外での吸収・蛍光をもつ化合物の合成にも成功し、交差共役の利用が吸収の長波長化において有用な設計指針であることを明確にした。さらに理論計算により、異なるハロクロミズム・ソルバトクロミズム特性は、主たる共鳴寄与体が異なることであることを明確にした。これらの化合物の一部では、固体蛍光も観察されており、メカノクロミズム特性を示すことを定性的に見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェン材料開発では、バンドギャップ制御・エッジ修飾技術などが重点課題として挙げられる。そのためには、特徴ある機能を有すると思われるグラフェン構造を精密にボトムアップ合成する方法開発と、構造と機能の相関を明確に理解することが必要である。本研究では、構造中にアズレンなどの非6員環構造を組み込んだナノグラフェンおよびその官能基化体の精密合成と環境応答型機能変換付与について検討した。その結果、我々のナノグラフェンの基本ユニットであるフルオランテンが外部刺激（pH、溶媒、機械刺激など）に応答して色調および蛍光特性を大きく変化することを見出し、ナノグラフェンの機能付与の新たな設計方針を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We found that the chromic properties of functionalized *pa*-extended fluoranthenes depending on the external stimuli, and that they showed significantly different chromism properties depending on the position of the substituted functional group. We also designed and synthesized several compounds with near-infrared absorption and fluorescence, and clarified that the use of cross-conjugation is a useful design guideline for the extension of absorption to longer wavelengths. Theoretical calculations have further clarified that the different halochromism/solvatochromism properties are due to the different main resonance contributors. Solid-state fluorescence was also observed in some of these compounds, qualitatively indicating mechanochromism properties.

研究分野：有機化学

キーワード：ナノグラフェン 精密合成 クロミズム 交差共役

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェン材料の開発ロードマップでは、バンドギャップ制御・膜質向上・エッジ修飾技術などが実用化のための重点課題として挙げられている。基礎研究では、グラフェンの六員環ハニカムに特異構造の「欠陥」(例えば非六員環構造や複素原子)を高密度に導入することが機能向上に重要とされている。また、グラフェンを細長く切取ったナノ構造片・グラフェンナノリボン(GNR)もまた、バンドギャップやエッジ構造が特徴化すると注目されている。

2. 研究の目的

本研究では、GNRの「欠陥」としてアズレンに着目することとした。アズレンは大きく分極した非ベンゼノイド芳香族炭化水素であり、同じ 10π のナフタレンと異なる分極性質を示す。これまでの我々の研究¹で、アズレン含有ナノグラフェンの合成には基本原料・基本ユニットとして5員環を含む π 拡張フルオランテンが有効であることを明らかにしている。アズレン含有ナノグラフェン合成を開始した本研究開始時に、骨格となる官能基化フルオランテンが環境にตอบสนองして色調や発光が変化するクロミズム特性を示すことが明らかになった。この事象は、ナノグラフェンの機能付加(環境応答性)に重要と考え、官能基化フルオランテンの合成およびその機能解析から研究を開始することとした。その後、その基本構造を組込んだナノグラフェンのボトムアップ合成を検討することとした。最終的に、新奇アズレン含有ナノグラフェンのボトムアップ合成法を確立すると共に、分子レベルで物性・機能の探究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

すでに、容易に調製可能なビアリール化合物 **1a** を用いる独自のフルオランテンの挙構築反応²を報告している (Figure 1)。フルオランテンは、ベンゼンとナフタレンが5員環を介して交差共役した非ベンゼノイド系多環芳香族炭化水素である。この中央の5員環の影響でフルオレニルアニオン構造やセミキノイド構造といった、 π 共役系の全く異なる共鳴構造の寄与体を考えることができる (Figure 2a)。我々は、フルオランテンのユニークな共鳴構造に着目し、外部刺激によってその主たる共鳴構造の寄与を変化させることで、新規なクロミック分子を創出できると考えた (Figure 2b)。

すなわち、1位と9位のそれぞれにヒドロキシ基を有するジベンゾ[j,l]フルオランテン類を設計・合成することで、塩基性条件下で先述の共鳴構造の寄与体が誘起されて共役系が組み変わり、吸収や発光特性に変調を与えると予想した。フルオランテンのクロミズム特性に関する報告例は少なく、 π - π 相互作用に由来する会合を用いたソルバトクロミズム現象に限られている³。

4. 研究成果⁴

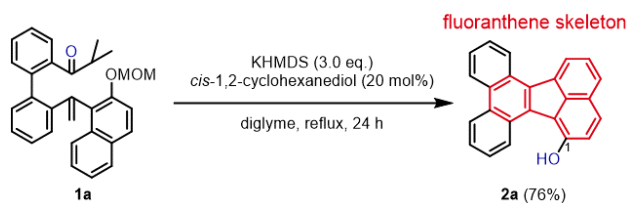


Figure 1. A domino reaction giving fluoranthenes

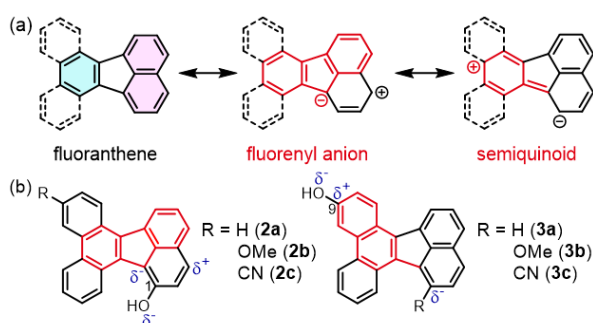
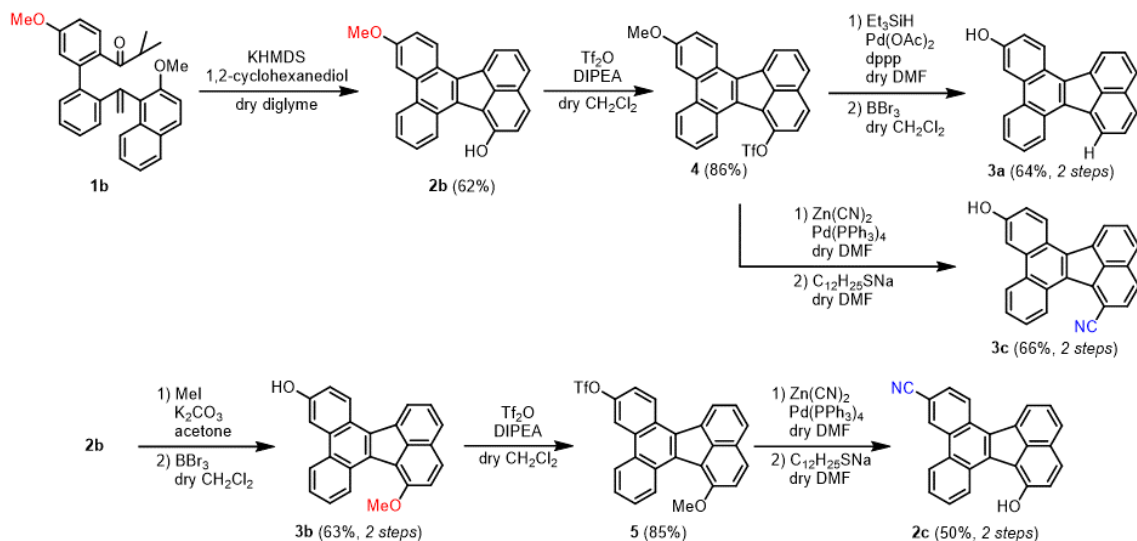


Figure 2. (a) Resonance structure of fluoranthene (b) designed substituted fluoranthenes (this work)

【ヒドロキシフルオランテン誘導体の合成】

Scheme 1 にヒドロキシフルオランテン **2** および **3** の合成法を示す。まず簡便に調製可能な **1b** より既知の条件²⁾でフルオランテン **2b** を合成した。続いて、**2b** をトリフルル化して **4** を得たのちに、シラン還元と BBr₃ を用いた脱メチル化をすることで、**3a** を合成した。次に、**4** とのカップリング反応によるシアノ化と脱メチル化を経て **3c** を得た。さらに、**2b** の 1 位ヒドロキシ基のメチル化と 9 位選択的な脱メチル化によって **3b** を得た。**5** と **2c** は、**4** および **3c** と同じ方法でそれぞれ合成した。



Scheme 1. Synthesis of hydroxyfluoranthene **2** and **3**

【ヒドロキシフルオランテン **2** および **3** のハロクロミズム特性】

合成した 6 種類のフルオランテン誘導体はいずれもヒドロキシ基を持つため、塩基性条件下の応答性が予想された。そこで、UV-vis 吸収スペクトルと蛍光スペクトルを塩化メチレン中で、塩基の添加量を変えて測定した (Table 1)。Figure 4 にヒドロキシ基以外の置換基をもたない **2a** と **3a** およびメトキシ基で置換された **6** のスペクトルを示す。1 位にヒドロキシ基を持つフルオランテン **2a** について、中性条件では 400 nm 付近の強い吸収と 410–500 nm 付近の弱い吸収が観察された (Figure 3a)。ここに酸として TFA を大過剰量添加したところ、スペクトルに変化はなかった。一方、塩基として DBU を添加したところ、その添加量が増えるにつれて 450 nm 付近で濃色効果がみられ、1 当量で最大となった。このような色調の変化がヒドロキシ基によるものかを確認するために、メトキシ基を有するフルオランテン **6** について同様の実験を行った (Figure 3b)。その結果、酸の添加のみならず塩基の添加でも応答を示さなかったことから、ヒドロキシ基の脱プロトン化が色調変化に寄与していると結論づけた。

Table 1. Spectral (absorption and emission maxima) and fluorescence (quantum yield (Φ)) properties of the hydroxyfluoranthenes **2** and **3** in CH₂Cl₂

Species	$\lambda_{\text{Abs.}}$ (nm, neutral)	$\lambda_{\text{Em.}}$ (nm, neutral)	$\Phi^{\text{a)}$ (neutral)	$\lambda_{\text{Abs.}}$ (nm, anion)	$\lambda_{\text{Em.}}$ (nm, anion)	$\Phi^{\text{a)}$ (anion)
2a	400, 381	543	0.039	452	537	0.087
2b	402, 383	565	0.039	458, 400	554	0.089
2c	404, 384	535	0.063	478, 460, 388	511	0.10
3a	442, 401, 382	571	0.027	475, 404	715	0.0092
3b	407, 386	572	0.028	462, 409, 366	725	0.015
3c	480, 418, 397	640	0.0057	570, 349	764	0.0030

a) Quinine sulfate was used as a reference dye ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$, $\Phi = 0.55$)⁵.

9位にヒドロキシ基を有する **3a** では、中性条件では 400 および 410–530 nm 付近に吸収が観察された (Figure 3c)。酸の添加ではスペクトルに変化はなかった。塩基を添加したところ、**2a** とは異なって深色移動が確認され、550–600 nm に新しい吸収が現れた。また塩基の添加量は **2a** とは異なり、色調変化が最大となるために 30 当量を必要とした。これはヒドロキシ基の位置で酸性度が異なることに由来する (**2a**: $pK_a = 12.9 \pm 0.2$, **3a**: $pK_a = 14.2 \pm 0.3$ in DMSO)。**2a** の塩化メチレン中での蛍光スペクトルは、塩基の添加に伴って 550 nm 付近の蛍光強度が増大した (Figure 3d)。このとき蛍光量子収率を算出したところ、中性条件では 3.9%であり、塩基を 1 当量添加した際は 8.7%であった。

一方で、**3a** の塩化メチレン中での蛍光スペクトルは、塩基の添加に伴って 600 nm 付近の蛍光強度が減衰する結果となった。この変化は塩基の添加量が 1 当量を超えても継続したが、塩基を 30 当量まで添加した際に、700 nm に新たな蛍光が観察された (Figure 3e)。このことから 600 nm 付近の蛍光は中性種に由来し、700 nm での蛍光はアニオン種に由来すると考えた。また、蛍光量子収率は中性条件で 2.7%であり、塩基を 40 当量添加した際は 0.92%であった。

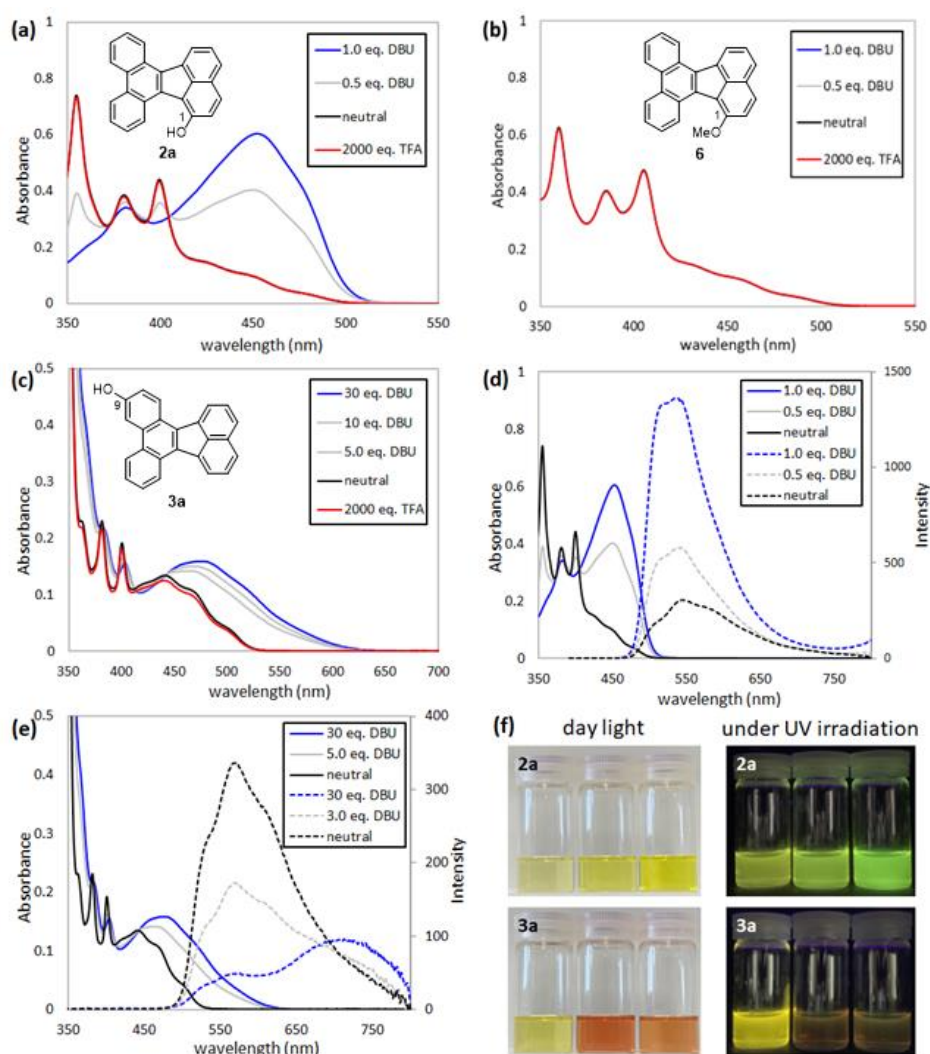


Figure 3. UV-vis absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra in CH_2Cl_2 , titrated with DBU or TFA. (a) **2a**; (b) **6**; (c) **3a**; (d) **2a** ($\lambda_{\text{ex}} = 381$ nm); (e) **3a** ($\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm); (f) The colour change of **2a** (above) and **3a** (bottom) under neutral or basic condition (from left to right, respectively).

【DFT 計算によるハロクロミズム現象の考察】

2a と **3a** のハロクロミズム特性の傾向が異なったことから、TD-DFT 計算によりそれぞれの中性種とアニオン種の HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1 の電子配置、エネルギーおよび振動子強度を求め、実測値と比較した。また、主たる共鳴構造の寄与体を調べるために、環電流の遮

蔽効果を見積もる NICS 計算を行った。詳細は割愛するが、実験結果と計算値は良い一致を示し、当初の設計通り、外部刺激によってフルオランテンの共鳴構造の寄与体の変化が可能であることを計算により明らかできた。

本研究において、ヒドロキシ基の置換位置の異なる種々のジベンゾフルオランテン誘導体を合成した。それらが液性や溶媒によって色調が変化することを見出し、1-OH 体 **2** と 9-OH 体 **3** では異なったハロクロミズム特性を示すことを明らかにした。特に電子求引基を有する **3c** は近赤外での吸収・蛍光が確認されたことは、交差共役の利用が吸収の長波長化において有用な設計指針であることを明らかにした。さらに TD-DFT 計算と NICS 計算により、1-OH 体 **2** と 9-OH 体 **3** が異なるハロクロミズム・ソルバトクロミズム特性を示すことを理論的に考察し、その特性は主たる共鳴寄与体が異なることであることを明確にした。これらの化合物の一部では、固体蛍光も観察されており、特に **3c** はメカノクロミズム特性を示すことを定性的に見出した。現在、本現象における置換基や再結晶溶媒の影響について、その詳細について検討を進めている。

また、ここで合成したフルオランテンを基本ユニットとしたアズレン含有ナノグラフェンの合成も検討し、新たな反応などを見出している。しかし、現在のところまだ研究途上である。

参考文献

1. Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Yamada, K.; Takasu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**.
2. Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Yamada, K.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3327–3330.
3. Kawajiri, I.; Nagahara, M.; Ishikawa, H.; Yamamoto, Y.; Nishida, J.; Kitamura, C.; Kawase, T. *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 371–380.
4. Kurokawa, K.; Ogawa, N.; Kuroda, Y.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Tsubaki, K.; Takasu, K. ChemRxiv, doi: 10.26434/chemrxiv-2023-7mzbq.
5. Parker, C. A. and Rees, W. T. *Analyst* **1960**, *85*, 587–600.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1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 Kinouchi Hayate, Sugimoto Kazuma, Yamaoka Yousuke, Takikawa Hiroshi, Takasu Kiyosei	4. 巻 86
2. 論文標題 Oxidative -Cleavage of Fused Cyclobutanols Leading to Hydrofuran-Fused Polycyclic Aromatic Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12615 ~ 12622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c01108	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 Takasu Kiyosei, Kurokawa Kazuma, Ogawa Naoki, Kuroda Yusuke, Yamaoka Yousuke, Takikawa Hiroshi, Tsubaki Kazunori	4. 巻 2023
2. 論文標題 Chromic Properties of Dibenz[<i>j,l</i>]fluoranthenes Exhibiting Different Resonance Contribution Based on Cross-conjugation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 ASAP
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv-2023-7mzbq	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 紀之内颯、山岡庸介、瀧川 紘、高須清誠
2. 発表標題 分子ひずみを利用した官能基化多環芳香族化合物の合成
3. 学会等名 創薬懇話会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川直希、黒川宗希、山岡庸介、瀧川紘、高須清誠
2. 発表標題 アズレン含有ナノグラフェンの合成と性質
3. 学会等名 第47回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒川宗希、小川直希、山岡庸介、瀧川 紘、高須清誠
2. 発表標題 ヒドロキシフルオランテンの合成とクロミズム特性
3. 学会等名 第71回日本薬学会関西支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kiyosei Takasu
2. 発表標題 Potassium-Base Promoted [2+2] Cycloaddition and Its Synthetic Application
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Chemistry (PacifiChem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒川宗希、小川直希、山岡庸介、瀧川 紘、高須清誠
2. 発表標題 環境に応答する光学特性をもつヒドロキシフルオランテン
3. 学会等名 日本薬学会第142年会
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
---------	---------