

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550146

研究課題名(和文)縮環型キノキサリン化合物の凝集状態の特性を利用した機能開拓

研究課題名(英文)Functionalization of fused quinoxaline derivatives using an aggregated state

## 研究代表者

松本 祥治 (MATSUMOTO, Shoji)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50302534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：アゾール縮環型キノキサリン化合物の合成法および蛍光特性について系統的に検討した。3種類の合成法にて対称・非対称のキノキサリン誘導体が合成可能であることを見出した。溶液での蛍光評価から、窒素原子やベンゾ縮環構造を導入することでスペクトル形状や蛍光波長が大きく変化することを見出し、導入位置と蛍光特性の相関関係を明らかにした。凝集状態に対する検討により、アゾール環のC-H結合に由来する相互作用によって多様な結晶構造を形成し、蛍光能が失われず種々の色調を示すことを明らかにした。さらに、置換基を導入することで蛍光特性の補強や蛍光強度調整などの機能付与が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：I examined the systematic investigation of azole-fused quinoxaline derivatives on their synthesis and fluorescence properties. About the synthetic method, I could achieve the formation of the corresponding products by three methods based on the type of coupling reaction between two azole rings. From the investigation of the fluorescence in solution, I revealed that the introduction of an additional fused benzene, especially on pyrrole moiety, and the substitution of a nitrogen atom had a strong impact on the fluorescence. Through the analyses of the single crystal structure, I found that the interaction with C-H bond in azole moieties constructs the unique crystal packings even though the resembled molecular structures. And the all compounds except for the triazole derivative gave the fluorescence ability in the solid state. Furthermore, I achieved the functionalization of these compounds by introducing the additional substituents.

研究分野：合成有機化学・機能材料化学

キーワード：キノキサリン 縮環 キノキサリウム塩 蛍光発光 固体発光 微細構造 結晶構造 蛍光制御

### 1. 研究開始当初の背景

有機π電子共役系化合物は、π電子に由来する物性を利用した機能が多数報告されている。そのなかで、蛍光発光材料はセンサーや生体マーカー、ディスプレイ装置など多様な応用性をもった材料である。これまでの研究は、蛍光特性評価として溶液中のものが主であった。一方、溶液中にて蛍光発光を示す化合物でも凝集状態では蛍光性が消失する化合物が多く知られている。しかしながら、多くの機能性材料は固体や結晶のような凝集状態で利用されることも多く、単分子(溶液)状態での物性のみならず、凝集状態での物性評価や機能発現が重要となっている。実際に、近年、凝集状態での蛍光特性に注目が集まっている。本研究報告者は、ピロールやインドール、イミダゾールが対称に縮環したキノキサリン誘導体が溶液中および凝集状態で蛍光性を示すことを見出していた。しかしながら、その強度や蛍光波長と構造との相関関係などについての知見は得られていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、種々の縮環型キノキサリン化合物の合成法の開拓と、それらの単分子および凝集状態での特性を明らかにし、機能性材料として利用するための分子設計の指針を得ることを目的とした。縮環型キノキサリンの基本構造として、ジピロロ[1,2-a:2',1'-c]キノキサリンを取り上げ、基本構造の類縁体の物性を系統的に評価することで、詳細に当該構造の蛍光特性への知見を得ることとした。さらに、得られた縮環型キノキサリン化合物への置換基導入による修飾を行い、それらの蛍光特性についても検討することで、当該構造の蛍光性材料としての有用性についても明らかにすることとした。

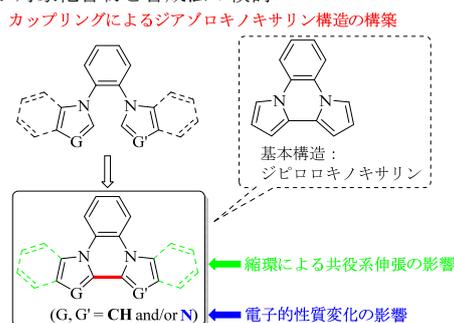
### 3. 研究の方法

本研究は、ジピロロ[1,2-a:2',1'-c]キノキサリンを基本構造として種々の化学修飾を施した化合物の合成と光学特性評価、さらに置換基導入による物性への影響と、蛍光性材料としての機能開拓が目的であり、以下の手法にて検討を進めた。

#### (1) 種々のジアゾロ[1,2-a:2',1'-c]キノキサリン誘導体の合成

基本構造への修飾法として、1) 立体構造への影響を最小限にした電子的性質の変化と 2) 縮環構造導入による変化 に注目した。1) として、炭素原子をより電気陰性度の大きな窒素原子に変えた化合物の合成を検討した。2) として、ベンゼン環の縮環について検討した。そうした化合物群の合成法として、ベンゼン環上のオルト位へのアゾール環導入と両アゾール環同士のカップリングによる該当化合物群合成の検討を行った(図1)。

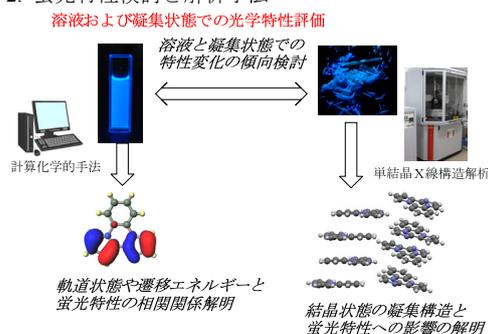
図1. 対象化合物と合成法の検討



#### (2) 合成化合物の溶液および凝集状態での蛍光特性評価

合成された化合物の溶液および凝集状態の蛍光特性から、構造と物性の相関関係について検討した。また、計算科学的手法によってそれぞれの遷移エネルギーと分子軌道についても調査した。さらに、凝集状態での特性変化の知見を得るために、単結晶X線構造解析を用いてその結晶構造を明らかにし、蛍光特性との相関関係について検討した(図2)。

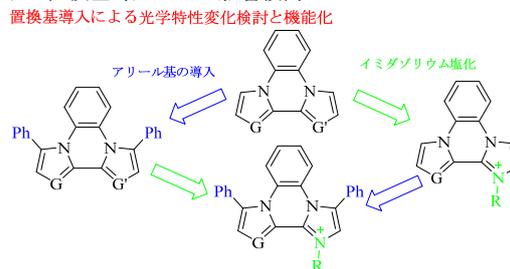
図2. 蛍光特性検討と解析手法



#### (3) 置換基導入による機能開拓

アゾール環への置換基導入による光学特性への影響を検討した。また、アルキル化によるイミダゾリウム塩化による光学特性への変化についても注目して検討を行った(図3)。さらに、その置換基上に機能性を付与することについても検討した。

図3. 置換基導入による影響検討



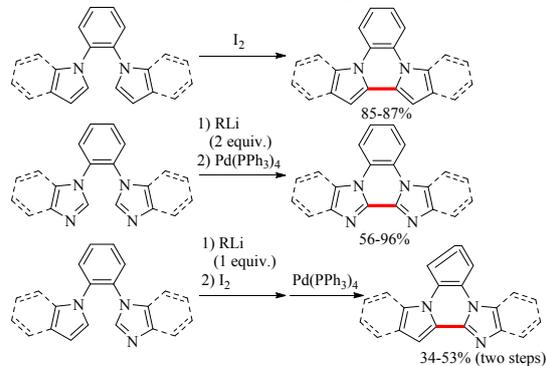
### 4. 研究成果

#### (1) 合成手法の開拓

これまでのビピロール、ビイミダゾール、ビインドール構造を有する化合物群の合成に加えて、ピロール環とイミダゾール環やその類縁環間のカップリングによる誘導体合成についても検討した。対称・非対称構造に関係なくピロール類縁環同士がヨウ素を酸

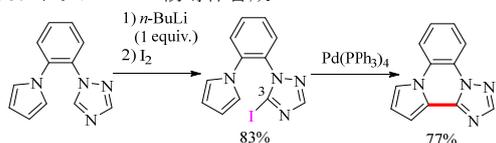
化剤とした反応によって、イミダゾール類縁環同士がジアニオンに対してパラジウム触媒を作用させることで、ピロール環とイミダゾール環はイミダゾール類縁環のハロゲン化を経たパラジウム触媒によるカップリング反応によって合成可能であることを明らかにした (図4)。

図4. ピロールおよびイミダゾール誘導体合成



さらに、トリアゾール誘導体の合成を検討し、ピロール環とトリアゾール環を含む該当化合物の合成に成功した。アゾール環同士のカップリングはピロール類縁構造-イミダゾール類縁構造間の手法にて達成できたが、ハロゲン化の際にトリアゾールの3位にて選択的にハロゲン化が進行することを見出し、高選択的に目的化合物が得られることを明らかにした (図5)。

図5. トリアゾール誘導体合成

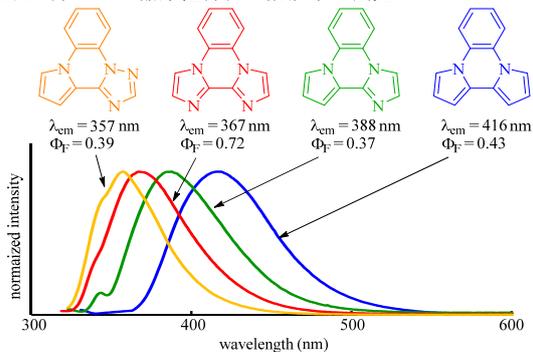


## (2) 構造と蛍光特性の相関関係解明

### ① 溶液中での蛍光発光

溶液中における各種化合物の蛍光スペクトルを測定した。ベンゾ縮環構造をもたない化合物では、窒素原子を導入するに従い、蛍光波長が短波長側にシフトすることが明らかとなった (図6)。蛍光量子収率は、対称構造をもつ化合物で比較的高い値が得られた。

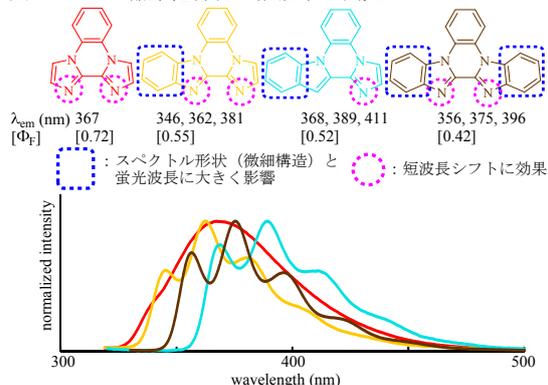
図6. 非ベンゾ縮環化合物の溶液中の蛍光



ベンゾ縮環構造をもつ化合物では、上記化合物とは異なりいずれも微細構造をもった蛍光スペクトルが得られることが明らかと

なった。また、縮環しているベンゼン環の個数よりも位置が蛍光波長変化に大きく影響し、インドール環をもつ化合物でより長波長での蛍光発光を示した。また、窒素原子を導入することでいずれの化合物の蛍光波長も短波長化した (図7)。ベンゾ縮環構造を有する化合物はいずれも蛍光量子収率が40%を超える値を示し、蛍光性能向上の点で有効であることを明らかにした。

図7. ベンゾ縮環化合物の溶液中の蛍光



TDDFT 計算の結果、遷移エネルギーと蛍光波長に相関関係が見出されると共に、窒素原子導入によって HOMO エネルギーが顕著に低下することが示された (図8)。また、キノキサリン構造のベンゼン環とピロールおよびイミダゾール環との間に  $\pi$  性の軌道が確認された。さらに、ベンゾ縮環構造となることで、HOMO および LUMO とともに分子全体への軌道の寄与が大きくなっており、そのためベンゾ縮環構造では良好な蛍光量子収率が得られたものと考えられる。

図8. TDDFT 計算による軌道およびエネルギー

Compound	TDDFT		Compound	TDDFT	
	HOMO (eV)	LUMO (eV)		HOMO (eV)	LUMO (eV)
	-4.8227	-1.5432		-5.2774	-1.8588
	-5.2344	-1.7840		-5.7675	-2.1707
	-5.6730	-2.0765		-5.1615	-1.8077
	-6.1696	-1.6716		-6.0475	-2.3530

以上の結果から、単分子の構造と蛍光特性に良好な相関関係を見出した。

### ② 凝集状態での蛍光発光

いずれの化合物も結晶性の固体となり、それぞれの蛍光発光について検討した。ベンゾ縮環構造をもたない化合物では、凝集状態においても蛍光発光を示すことが明らかとなった (図9)。また、ベンゾ縮環構造をもつ化合物でも、凝集状態でも蛍光性が維持されることが明らかとなった (図10)。しかしながらその蛍光量子収率は高いものではなく、全化合

物中ではビイミダゾール構造をもつ化合物において最大の値を示した。さらに、スペクトル形状および蛍光波長について、溶液の結果から得られたような構造との相関関係を見出すことはできなかった。

図 9. 非ベンゾ縮環化合物の凝集状態の蛍光

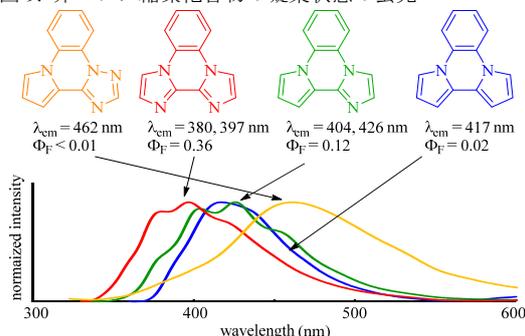
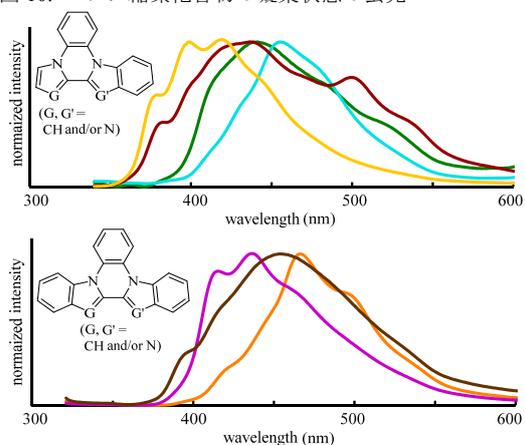
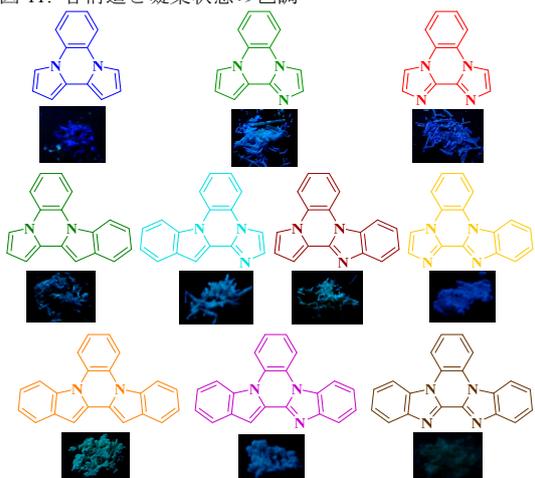


図 10. ベンゾ縮環化合物の凝集状態の蛍光



実際の色調は深青色から水色まで多様な発光となり (図 11), 蛍光波長位置や微細構造による幅広い発光が影響していると考えられる。

図 11. 各構造と凝集状態の色調



単結晶 X 線構造解析を検討した結果、ビピロールおよびピロロイミダゾール誘導体の結晶構造解析を行うことができた。ビピロール誘導体では、2 種類の分子構造があり、C-H $\pi$ 相互作用はあるものの、 $\pi$ スタック構造は確認されなかった (図 12)。この結果は、分子間の $\pi$ 電子の相互作用が小さく、凝集状

態と溶液状態で類似の蛍光波長を示す事実を反映していた。一方、ピロロイミダゾール誘導体では H 会合様の $\pi$ スタック構造が確認された。さらに、イミダゾール環の CH と隣接分子とで静電相互作用に由来すると考えられる原子同士の近接が確認され、ビピロール誘導体よりもより強固な結晶構造を構築していることが明らかとなった (図 13)。これらの結果は、溶液状態と凝集状態の蛍光特性の変化を反映したものであった。

図 12. ビピロール誘導体の単結晶構造

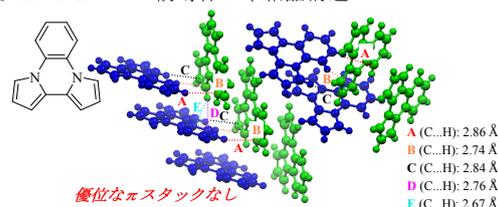
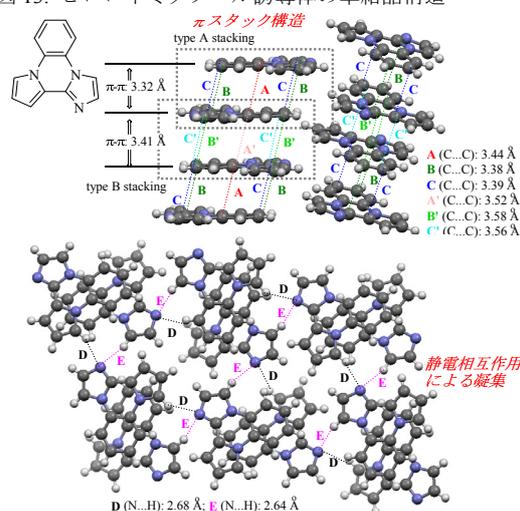


図 13. ピロロイミダゾール誘導体の単結晶構造



以上の結果から、凝集状態構築において、アゾール環の CH 結合に由来する相互作用が働き、分子構造が類似であっても多様な結晶構造を構築することを明らかにした。また、トリアゾール誘導体を除いて、いずれの化合物も高い平面性を持つにもかかわらず凝集状態においても蛍光発光を示すことを明らかにした。

### (3) 置換基導入による機能付与

#### ①アリアル基導入による影響

平面性への影響と共役系伸張のため、イミダゾール環の 5,5'位へフェニル基を導入した。ピロロトリアゾール誘導体に対して同様の反応を適用することで、ピロロ環の 5 位にのみフェニル基を導入することに成功した。固体の蛍光スペクトルを測定したところ、ビイミダゾール誘導体では、フェニル基を導入することで長波長での発光が同程度の蛍光量子収率で得られることが明らかとなった (図 14)。ピロロトリアゾール誘導体では、蛍光量子収率の向上と共に、2 種類の発光が確認され、その一方は無置換体と類似する興味深い結果を得た (図 15)。

図 14. ビイミダゾール誘導体の固体発光スペクトル

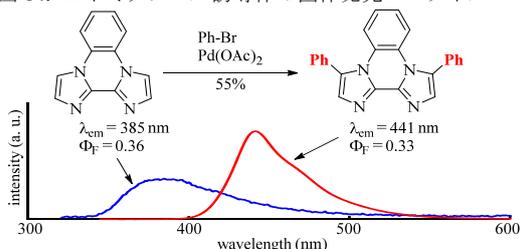
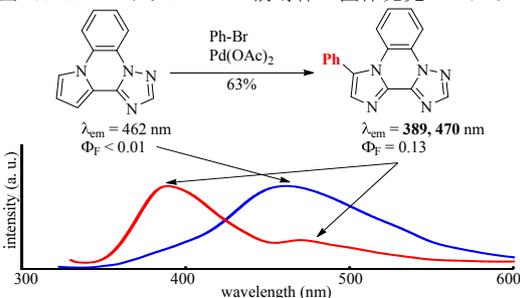


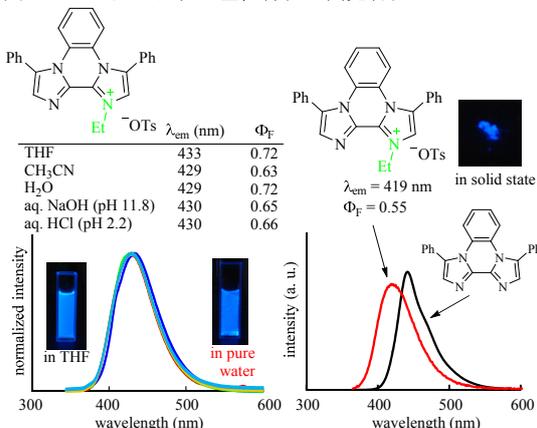
図 15. ピロロトリアゾール誘導体の固体発光スペクトル



## ②イミダゾリウム塩化による影響

アルキル化試薬との反応によりイミダゾリウム塩の合成に成功した。イミダゾリウム塩とすることで、水にも補助溶媒なしで溶解させることができ、水溶液中でも有機溶媒中と同様の特性で発光することが明らかとなった。イミダゾリウム塩は固体状態でも蛍光発光を保持し、種々の条件下で発光可能な化合物であることを明らかにした (図 16)。

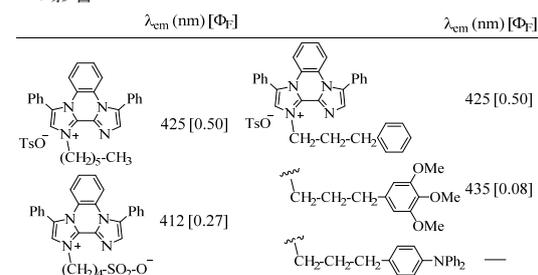
図 16. イミダゾリウム塩化合物の蛍光特性



さらに、アルキル基上への官能基導入を検討した (図 17)。同程度の鎖長をもつ化合物で比較した場合、スルホニル基を導入して分子内塩構造としてもほぼ類似の蛍光波長を示すと共に、若干の蛍光量子収率の低下で抑えることができた。さらに、イミダゾリウム構造のカチオン性に注目して、電子供与性の官能基を導入したところ、蛍光量子収率が著しく低下することが明らかになった。

以上の結果から、置換基の導入によって蛍光特性の変化が可能であるとともに、凝集状態での蛍光能は保持されることを明らかにした。さらに、イミダゾリウム塩構造において、置換基上への官能基導入によって蛍光特性の制御の可能性を示した。

図 17. アルキル基上への置換基導入による固体蛍光特性への影響



以上、本研究により、キノキサリン誘導体の蛍光特性について系統的な知見を得ると共に、凝集状態での蛍光特性について明らかにし、機能性材料開発の設計指針を得た。この成果は、多様な状況下で蛍光発光を発現する材料開発に大きく貢献するものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Shoji Matsumoto, Keisuke Sakamoto, Motohiro Akazome, “Systematic Investigation of Fluorescence Properties of Symmetric and Asymmetric Diazolo[1,2-*a*:2',1'-*c*]quinoxaline Derivatives”, *Heterocycles*, 査読有, Vol. 91, 2015, 795–814. DOI: 10.3987/COM-15-13189.
- ② 松本祥治, “多様な状態で蛍光発光可能な縮環型有機化合物群の開発”, *Jasco Report*, 査読無, Vol. 56, 2014, 15–22. <http://www.jasco.co.jp/cgi-bin/jreport2.cgi>
- ③ Shoji Matsumoto, Daiki Takada, Hirokazu Kageyama, Motohiro Akazome, “Formation of Benzo[*c*]thiophene-1-aminium Iodide by the Reaction of *o*-Alkynylbenzothioamide with Iodine”, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, Vol. 55, 2014, 1082–1085. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.12.094.
- ④ Shoji Matsumoto, Yu Zhao, Motohiro Akazome, “Synthesis and Optical Properties of 2,2'-Biimidazole and Benzo[*d*]imidazole Derivatives: Changing  $\pi$ -Conjugation by Photoexcitation”, *Heterocycles*, 査読有, Vol. 88, 2014, 261–273. DOI: 10.3987/COM-13-S(S)12.
- ⑤ Shoji Matsumoto, Hajime Abe, Motohiro Akazome, “Fluorescence of Diimidazo[1,2-*a*:2',1'-*c*]quinoxalinium Salts under Various Conditions”, *J. Org. Chem.*, 査読有, Vol. 78, 2013, 2397–2404. DOI: 10.1021/jo302531g.
- ⑥ Shoji Matsumoto, Hiroyuki Shibata, Motohiro Akazome, “ $\alpha$ -Diketone Formation Accompanied by Oxidation of Sulfur Functional Group by the Reaction of *o*-Alkynylarenesulfoxide with Iodine”, *J. Org. Chem.*, 査読有, Vol. 78, 2013,

1650-1654.

DOI: 10.1021/jo3023186.

- ⑦ Shoji Matsumoto, Tatsuo Aoki, Tasutaka Suzuki, Motohiro Akazome, Atsushi Betto, Yasumasa Suda, “Utilization of Carboxylated 1,3-Indandione as an Electron-acceptor in Dye-sensitized Solar Cells”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 85, 2012, 1329-1331.  
DOI: 10.1246/bcsj.20120208.

[学会発表] (計 15 件)

- ① 松本祥治, 松島佳紀, 赤染元浩, “2,2'-ビイミダゾール誘導体からの2種類の発光への置換基による影響”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日, 千葉.
- ② 松本祥治, 赤染元浩, “ジアゾロ[1,2-*a*:2',1'-*c*]キノキサリン誘導体の固体発光と結晶構造”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 千葉.
- ③ 松本祥治, 茂木 淳, 加藤直希, 赤染元浩, “アリアルカルボン酸エステルをアクセプターとするドナー- $\pi$ -アクセプター化合物のメカノクロミズム発現”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 千葉.
- ④ Shoji Matsumoto, Hajime Abe, Tatsuya Kuroshio, Motohiro Akazome, “Novel Fluorophore Consisted of Diimidazo[1,2-*a*:2',1'-*c*]quinoxalinium Salts”, The 9th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-9), The 5th New Phase International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (NICCEOCA-5), 2014年12月3日, Malaysia.
- ⑤ 畠山博樹, 黒潮達也, 赤染元浩, 松本祥治, “分子内にアニオン性官能基を有するジイミダゾキノキサリニウム誘導体の合成と物性”, 第4回CSJフェスタ, 2014年10月16日, 東京.
- ⑥ 松本祥治, 黒潮達也, 岩本直樹, 赤染元浩, “分子内にスルホナートを有するジイミダゾ[1,2-*a*:2',1'-*c*]キノキサリニウム塩の合成と物性”, 2014年3月27日, 名古屋.
- ⑦ 松本祥治, 野呂大樹, 赤染元浩, “1,1',5,5'-テトラアリアル-2,2'-ビイミダゾール誘導体の合成と光学特性”, 2014年3月27日, 名古屋.
- ⑧ 松本祥治, 安部 元, 赤染元浩, “ジイミダゾ[1,2-*a*:2',1'-*c*]キノキサリニウム化合物の構造と光学特性”, 第7回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, 2013年12月13日, 高崎.
- ⑨ Jun Moteki, Motohiro Akazome, Shoji Matsumoto, “Synthesis and Physical Properties of Benzoic Acid Derivatives Bearing an Electron-accepting Group at the Meta Position for Dye-sensitized Solar Cells”, 3rd Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (Asian Core Program), 2013年11月23日, 千葉.
- ⑩ 松本祥治, 岩本直樹, 赤染元浩, “トリアプロピロキノキサリン誘導体の合成と光学特性”, 第43回複素環化学討論会, 2013年10月17日, 岐阜.
- ⑪ 松本祥治, 趙 宇, 赤染元浩, “2,2'-ビイミダゾールおよびベンゾ[*d*]イミダゾール誘導体の合成と光励起による共役系伸張”, 第43回複素環化学討論会, 2013年10月17日, 岐阜.
- ⑫ 松本祥治, 高田大貴, 赤染元浩, “ヨウ素環化反応による環状チオアミジウム塩の生成と反応への利用”, 第16回ヨウ素学会シンポジウム, 2013年9月13日, 千葉.
- ⑬ 松本祥治, 安部 元, 赤染元浩, “ジイミダゾ[1,2-*a*:2',1'-*c*]キノキサリニウム塩の分子内蛍光消光現象の機構解明”, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月25日, 滋賀.
- ⑭ 松本祥治, 青木達郎, 赤染元浩, “1,3-インダンジオン誘導体のヒドラジン化による吸収波長の長波長化”, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 滋賀.
- ⑮ Shoji Matsumoto, Erdenebolore Batmunkh, Motohiro Akazome, “Optical Properties of Diimidazo[1,2-*a*:2',1'-*c*]quinoxalines: Relation to the Structural Modification”, The 12th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry (IKCOC-12), 2012年11月13日, 京都.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 祥治 (MATSUMOTO, Shoji)  
千葉大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50302534

### (2) 連携研究者

赤染 元浩 (AKAZOME, Motohiro)  
千葉大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10261934