

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410040

研究課題名(和文) 含ケイ素芳香族化合物を鍵骨格とする強発光性蛍光センサーの開発

研究課題名(英文) Development of highly emissive fluorescent sensors based on aromatic organosilicon compounds

研究代表者

前多 肇 (Maeda, Hajime)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：40295720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：強い発光を示す含ケイ素芳香族化合物を用いる、新規機能性蛍光センサーを開発することを目的として研究を行った。スチルベン、フェナントレン、ピレンにシリル基およびシリルエチニル基を導入したところ、蛍光波長が長波長側にシフトし、蛍光量子収率が増大した。(1,3)、(1,8)、および(1,6)ピレノファンは、金属イオンまたはアンモニウム塩の添加、溶媒、温度によってピレンのモノマー発光と分子内エキシマー発光が可逆的に変化した。芳香環およびアルケンの可逆的な光反応に基づくON-OFF型の蛍光センサー分子の開発にいくつか成功した。

研究成果の概要(英文)：Development of new functional fluorescent sensors by using highly emissive organosilicon compounds were studied. When silyl and silylethynyl groups are introduced to stilbene, phenanthrene, and pyrene, fluorescence wavelengths shifted to longer wavelength regions, and fluorescence quantum yields increased. Monomer and intramolecular excimer emissions of pyrene in (1,3), (1,8), and (1,6)pyrenophanes were reversibly changed depending on addition of metal ions and ammonium salts, solvents, and temperature. Several ON-OFF fluorescent sensor molecules based on reversible photochemical reactions of aromatic groups and alkenes were also developed.

研究分野：有機化学

キーワード：蛍光 分子内エキシマー発光 ケイ素 芳香族化合物 ピレン ピレノファン 光反応 光環化付加反応

1. 研究開始当初の背景

高性能な蛍光材料の開発は、有機EL、照明、発光ダイオード、生体分子認識、インク、記録材料、水質検査、紙幣や切手の偽造防止などの分野において重要である。それぞれの分野で蛍光材料に求められる性能は異なり、日々多様化しているが、蛍光材料である限りは、発光効率が高いことはどの分野においても望ましい。極めて強い発光を示す有機化合物を開発し、その発光波長(色)と強度、可逆性を自在に制御することができれば、次世代の蛍光材料として有力な候補となることが期待できる。

一方、我々の研究グループでは以前、ナフタレン、フェナントレン、ピレンなどの多環式芳香族化合物にトリメチルシリル基またはトリメチルシリルエチニル基を導入すると、蛍光量子収率が著しく増大する現象を見出した。また、それらの多環式芳香族化合物への分子間および分子内光環化付加反応についても検討を行ない、新規光化学反応、立体選択的な光化学反応を開発するとともに、エキシプレックス(励起錯体)およびエキシマー(励起二量体)の構造と反応性、反応効率や可逆性について知見を蓄えてきた。

2. 研究の目的

本研究では、極めて強い発光を示す含ケイ素芳香族化合物を鍵骨格とし、工業的に有用な新規機能性材料を提案・設計・合成し、次世代の蛍光材料開発に向けてブレークスルーを発信することを目的とした。具体的には、(1)強い発光を示す含ケイ素芳香族化合物の開発、(2)可逆的な構造の変化に基づく蛍光センサーの開発、(3)可逆的な光反応に基づく蛍光センサーの開発、を主軸として基礎研究を行った。

3. 研究の方法

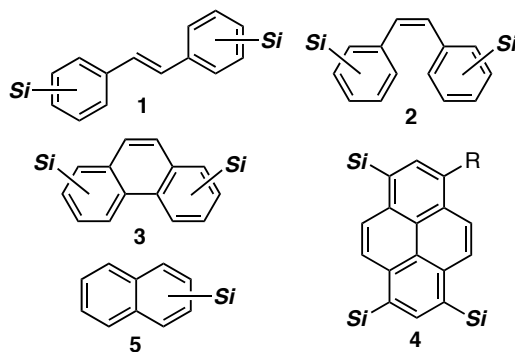
芳香族化合物にケイ素官能基を導入した際の吸収・蛍光特性を溶液中、固相状態で評価し、発光機構を解明するとともに、より強く光る分子設計へとフィードバックさせた。また、2枚のピレンを様々な位置、鎖で結合した分子(ピレノファン)を合成し、溶媒、温度、添加物による吸収・蛍光の変化とその可逆性を調べた。さらに、大きな蛍光の変化を伴って光反応が可逆的に進行する系を設計し、その反応効率、可逆性、蛍光の変化を調べた。

4. 研究成果

(1)強い発光を示す含ケイ素芳香族化合物の開発

芳香族化合物にシリル基およびシリルエチニル基を直接導入し、新規強発光性分子の開発とその発光機構の解明を行った。無置換のスチルベンは蛍光をほとんど出さないが、シリル基およびシリルエチニル基を導入したスチルベン **1** では、モル吸光係数と蛍光量

子収率が増大した。特にペンタメチルジシリル基やトリメチルシリルエチニル基を導入した場合、その効果が大きかった。また、ジフェニルアミノ基とトリメチルシリルエチニル基の両方を導入した **1** は、溶媒の種類に応じて 400-600nm の間で発光色が変化した。**1** の光励起状態からはシス体 **2** が生成し、その光異性化の速度と光定常状態比は主にケイ素官能基のかさ高さによって左右された。フェナントレンにシリルエチニル基を導入した場合(**3**)、その置換位置によって遷移の向きが異なり、吸収波長と蛍光量子収率に影響を与えた。トリメチルシリルエチニル基を3つ導入したピレン誘導体 **4** の1位の置換基の効果を調べたところ、特に R = CHO の場合に溶媒依存性を示した。**4** のシリルエチニル基をトリメチルシリルエチニル基に置き換えた化合物と蛍光量子収率を比較したところ、測定した全ての系において、ケイ素類縁体の方が高い値を示した。シリルエチニルナフタレン類 **5** の蛍光を薄膜中および固相状態で測定したところ、エキシマーの形成と再吸収に起因する蛍光の長波長シフトが観測された。

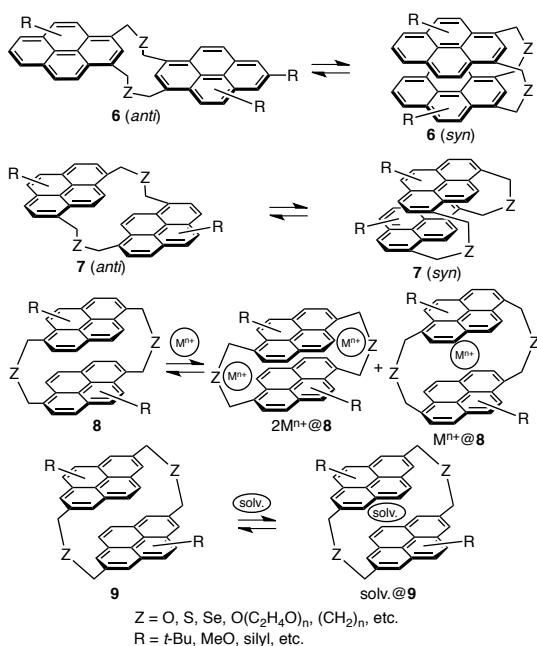


Si = SiMe₃, SiMe₂H, SiPr₃, SiMe₂Ph, SiMePh₂, SiPh₃,
C≡C-SiMe₃, C≡C-C≡C-SiMe₃, etc.
R = H, CHO, CN, OMe, etc.

(2)可逆的な構造の変化に基づく蛍光センサーの開発

蛍光センサー分子の強発光性発色団部位として様々なピレノファン類を合成し、添加物、溶媒、温度による蛍光波長と蛍光強度の変化、およびその可逆性を調べた。(1, 3)ピレノファン **6** では、金属イオンまたはアンモニウム塩の添加、溶媒、温度によってピレンのモノマー発光とエキシマー発光が可逆的に変化する蛍光センサー特性が現れた。(1, 8)ピレノファン **7** でも **6** と同様の特性が観測されたが、**6** に比べて結合鎖をやや伸ばす必要があった。(1, 6)ピレノファン **8** を含む溶液に金属イオンを添加すると、オリゴエチレングリコール鎖の長さに応じて 1:1 および 1:2 錯体を選択的に形成し、それぞれ特徴的な蛍光特性を示した。メチレン鎖で架橋された対称性の高い(2, 7)ピレノファン **9** の合成にも成功し、結合鎖が剛直でピレン間距離が長いとモノマー発光のみを示すこと、およ

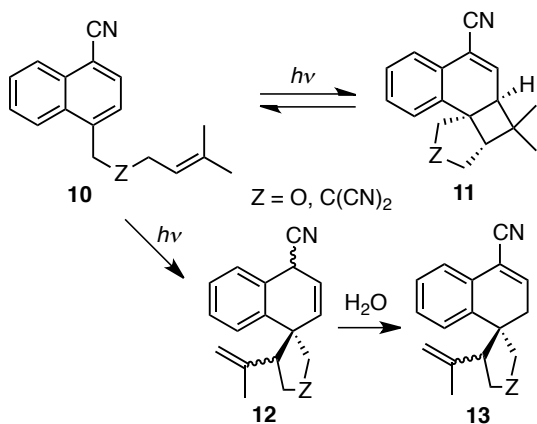
び、単結晶 X線結晶構造解析により、ゲスト分子包接能が高いことが明らかになった。



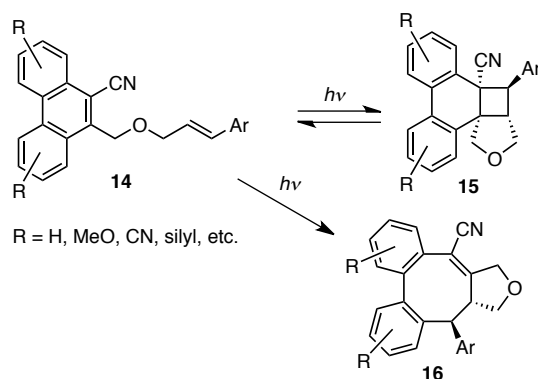
(3) 可逆的な光反応に基づく蛍光センサーの開発

可逆的かつ反応効率の良い新規分子内光環化付加反応を設計し、強発光性蛍光センサーとして利用するための検討を行った。1-シアノナフタレンの4位にアルケニル基を結合させた **10** は、330–420nm に強い蛍光を示した。**10** のアセトニトリル溶液に >280nm 光を 10 分間照射すると、分子内光環化付加体 **11** との 1:1 混合物へと至った。**11** の蛍光は α -シアノスチレン骨格に由来するため、**10** に比べて短波長側に弱い蛍光を示した。すなわち、ON(**10**)-OFF(**11**) 型の蛍光センサーとして利用可能であることを示唆している。なお、長時間光照射を行うと、**12** を経由して **13** を与えるスピロ環化反応が副反応として進行した。

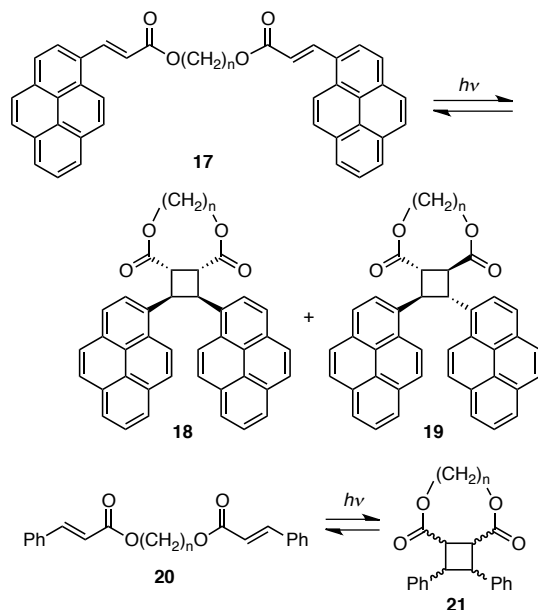
より長波長領域で ON-OFF が可能な蛍光センサーとして、9-シアノフェナントレンとアルケンを連結した化合物 **14** の光反応を行った。その結果、フェナントレン環の 9, 10 位



で反応した分子内光環化付加体 **15** がほぼ定量的に生成した。単離した **15** に光照射したところ **14** が高収率で再生された。**14** は 360–450nm に強い蛍光を示し、**15** の蛍光は **14** に比べてより短波長側でかつ弱いため、これらの化合物も ON(**14**)-OFF(**15**) 型の蛍光センサーとして利用可能である。**14** に長時間光照射すると、非常に効率は悪いがフェナントレン環の 10, 10a 位での光環化付加反応が進行し、新規 8 員環生成物 **16** が生成することも分かった。



より長波長側かつより強い蛍光を発する ON-OFF 型蛍光センサーの開発を目指して、ビニルピレンをジエステル鎖で架橋した化合物 **17** を合成し、光反応を検討した。その結果、分子内光環化付加体として **18, 19** が立体異性体の混合物として効率良く生成すること、および、**18, 19** への光照射により **17** を与える逆反応が進行し、蛍光の ON-OFF センサーとして利用できることが明らかになった。ケイ皮酸エステル **20** を用いた反応系が従来から知られているが、**17** は **20** に比べて反応効率が高く、立体異性体が少なく、蛍光が格段に強く長波長領域であり、可逆性にも優れていることが分かった。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ①Maeda, H., Fujii, T., Minamida, K., Mizuno, K., Fluorescence properties of 1-(silylethynyl)naphthalenes and 1,4-bis(silylethynyl)naphthalenes in solutions, thin films and solid states, *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, *342*, 153-160, 査読有, DOI:10.1016/j.jphotochem.2017.04.005
- ②Maeda, H., Uesugi, T., Fujimoto, Y., Mukae, H., Mizuno, K., Synthesis of Pentacyclic Compounds via Intramolecular [3+2] Photocycloaddition of Cycloalkene Linked Naphthalenes, *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, *337*, 198-206, 査読有, DOI:10.1016/j.jphotochem.2017.01.008
- ③Maeda, H., Hironishi, M., Ishibashi, R., Mizuno, K., Segi, M., Synthesis and fluorescence properties of dioxo-, dithia-, and diselena-[3.3](1,3)pyrenophanes, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16(2)*, 228-237, 査読有, DOI:10.1039/C6PP00402D
- ④Maeda, H., Takenaka, H., Mizuno, K., Intermolecular hydrogen bonding controlled stereoselective photocycloaddition of vinyl ethers to 1-cyanonaphthalenes, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15(11)*, 1385-1392, 査読有, DOI:10.1039/c6pp00281a
- ⑤Maeda, H., Matsuda, S., Mizuno, K., Intramolecular Photocycloaddition Reactions of Arylcyclopropane Tethered 1-Cyanonaphthalenes, *J. Org. Chem.* **2016**, *81(18)*, 8544-8551, 査読有, DOI:10.1021/acs.joc.6b01721
- ⑥Maeda, H., Nakashima, R., Sugimoto, A., Mizuno, K., Intramolecular [2+2] Photocycloaddition Reactions of Phenanthrenes with Linked Styrene, *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, *329*, 232-237, 査読有, DOI:10.1016/j.jphotochem.2016.07.001
- ⑦Hayamizu, T., Maeda, H., Ouchi, T., Kakiuchi, N., Mizuno, K., Synthesis and Conformational Analysis of 2,11-Disila[3.3]metacyclophanes, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, (23), 3934-3938, 査読有, DOI:10.1002/ejoc.201600800
- ⑧Watanabe, Y., Sakai, T., Maeda, H., Segi, M., Soeta, T., Ukaji, Y., Magnesium-Alkoxide Directed Photoaddition of Tetrahydrofurans to γ , γ -Disubstituted Allylic Alcohols, *Heterocycles* **2016**, *93(2)*, 833-844, 査読有, DOI:10.3987/COM-15-S(T)65
- ⑨Maeda, H., Wada, H., Mukae, H., Mizuno, K., Preparation of Polycyclic Compounds by

Intramolecular Photospirocyclization and Photocycloaddition Reactions of 4-Alkenyl-1-cyanonaphthalene Derivatives, *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, *331*, 29-41, 査読有, DOI:10.1016/j.jphotochem.2016.01.005

⑩Maeda, H., Nishimura, K., Yokoyama, A., Sugimoto, A., Mizuno, K., Hosoda, A., Nomura, E., Taniguchi, H., Intramolecular [2+2] Photocycloaddition and Cycloreversion of Ferulic Acid Derivatives, *Rapid Commun. Photosci.* **2015**, *4(1)*, 12-15, 査読有, DOI:10.5857/RCP.2015.4.1.12

[学会発表] (計 42 件)

- ①齊藤元暉, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇, オリゴエチレングリコール鎖で架橋した(1,6)ピレノファン類の合成と蛍光特性, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16日-19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)
- ②瀬川健太, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇, 1-ビニルピレン類の分子内光二量化反応, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16日-19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)
- ③二重作亮太, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇, メチレン鎖で架橋した(2,7)ピレノファンの合成と蛍光特性, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16日-19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)
- ④堀越 諒, 前多 肇, 山路 稔, 古山溪行, 千木昌人, ケイ素官能基を有するスチルベン誘導体の構造, 光反応, および蛍光特性, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月1-3日, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- ⑤中村瑛希, 前多 肇, 古山溪行, 千木昌人, ナフチロキシメチルナフタレン類のクライゼン転位反応, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月1-3日, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- ⑥齊藤元暉, 前多 肇, 古山溪行, 千木昌人, (1,6)ピレノファン類の合成, 構造, および蛍光特性, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月1-3日, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- ⑦瀬川健太, 前多 肇, 古山溪行, 千木昌人, 1-ビニルピレン類の分子内光二量化反応, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年9月1-3日, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- ⑧Maeda, H., Horikoshi, R., Furuyama, T., Segi, M., Synthesis, Fluorescence, and Photoreactions of Stilbene Derivatives Containing Silyl Groups, The 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, 2016年4月3-8日, 大阪市中央公会堂(大阪府・大阪市)
- ⑨堀越 諒, 前多 肇, 古山溪行, 千木昌人, ケイ素官能基を有するスチルベン誘導体の

合成、蛍光、および光反応, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24-27日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

⑩中村啓吾, 前多 肇, 千木昌人, クラウンエーテル部位を有する(1,3)ピレノファン類の合成とその蛍光特性, 第26回基礎有機化学討論会, 2015年9月24-26日, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛県・松山市)

⑪上野亮太, 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, シリルエチニルピレン類の吸収・蛍光特性に与えるピレン環上およびケイ素上の置換基の効果, 第26回基礎有機化学討論会, 2015年9月24-26日, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛県・松山市)

⑫堀越 諒, 前多 肇, 千木昌人, ケイ素官能基を有するスチルベン誘導体の合成、蛍光、および光反応, 第26回基礎有機化学討論会, 2015年9月24-26日, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛県・松山市)

⑬下司 誠, 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, (1,8)ピレノファン類の合成、構造、および蛍光特性, 2015年光化学討論会, 2015年9月9-11日, 大阪市立大学杉本キャンパス (大阪府・大阪市)

⑭上野亮太, 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, シリルエチニルピレン類の吸収・蛍光特性に与えるケイ素上およびピレン環上の置換基の効果, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26-29日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

⑮下司 誠, 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, (1,8)ピレノファン類の合成、構造、および蛍光特性, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26-29日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

⑯中村啓吾, 前多 肇, 千木昌人, クラウンエーテル部位を有する(1,3)ピレノファンの合成とその蛍光特性, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26-29日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

⑰前多 肇, 高効率・高選択的な新規有機光化学反応の開発, 第12回有機合成化学協会関西支部賞受賞講演会, 2014年12月2日, 大阪科学技術センター (大阪府・大阪市)

⑱鈴木 翼, 前多 肇, 千木昌人, 1,3,6,8-テトラシリルピレン誘導体の吸収・蛍光特性に及ぼすケイ素上の置換基の効果, 第18回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014年10月17-18日, ラフォーレ那須 (栃木県・那須郡)

⑲上野亮太, 前多 肇, 千木昌人, トリメチルシリルエチニル基を有するピレン誘導体の吸収・蛍光特性に与える電子求引基および電子供与基の影響, 第18回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014年10月17-18日, ラフォーレ那須 (栃木県・那須郡)

⑳中村啓吾, 前多 肇, 千木昌人, クラウンエーテル部位を有する(1,3)ピレノファンの合成とその蛍光特性, 2014年光化学討論会, 2014年10月11-13日, 北海道大学札幌キャンパス (北海道・札幌市)

㉑前多 肇, 高効率・高選択的な新規光化学反応と機能性蛍光材料の開発, 平成26年度有機合成化学北陸セミナー, 2014年10月3-4日, 港のホテル (福井県・坂井市)

㉒濱塚明宣, 松野 佑, 前多 肇, 千木昌人, 1,8-ビス(ピレン-1-イルエチニル)ナフタレン類の合成とその分子内エキシマー発光, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7-9日, 東北大学川内北キャンパス (宮城県・仙台市)

㉓平田良介, 前多 肇, 千木昌人, 2-(ベンジロキシメチル)ナフタレン類の吸収・蛍光特性と光反応性, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7-9日, 東北大学川内北キャンパス (宮城県・仙台市)

㉔下司 誠, 前多 肇, 千木昌人, (1,8)ピレノファン類の合成、構造、および蛍光特性, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7-9日, 東北大学川内北キャンパス (宮城県・仙台市)

㉕田中一弘, 荒谷萌菜, 前多 肇, 千木昌人, ベンゾクラウンエーテル-エチニルピレン連結系分子に基づく金属イオン応答型蛍光センサーの開発, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7-9日, 東北大学川内北キャンパス (宮城県・仙台市)

[図書] (計2件)

①前多 肇, 光転位反応, 有機合成実験法ハンドブック第2版, 有機合成化学協会編, 丸善出版, 2015年11月28日刊行, 総ページ数1166 (共著, 担当ページ984-986)

②前多 肇, 多環芳香族炭化水素の光化学, 光化学の事典, 光化学協会編, 朝倉書店, 2014年6月20日刊行, 総ページ数418 (共著, 担当ページ146-147)

[その他]

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab4/lab4.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前多 肇 (MAEDA, Hajime)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 40295720

(2) 研究分担者

千木 昌人 (SEGI, Masahito)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 90135046