

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05474

研究課題名(和文) 多環芳香族化合物の立体配座の変化と光反応に基づく強発光性蛍光センサーの開発

研究課題名(英文) Development of highly emissive fluorescence sensors based on conformational changes and photoreactions of polycyclic aromatic 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族化合物の立体配座の変化と光反応に基づく強発光性蛍光センサーの開発を行った。クラウンエーテルまたはオリゴエチレングリコール鎖を導入したピレン、ペリレン、フェナントレン誘導体はカチオンを選択的に認識する蛍光センサーとして働いた。ピレン-アルケン連結型化合物の光反応により、金属イオンと光照射の有無を同時に計測できる強発光性蛍光センサーを設計した。ピレンに電子供与基と電子求引基を導入した化合物は、溶媒の極性に応答する蛍光センサーとして機能した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高性能な発光材料の開発は、有機EL、照明、発光ダイオード、インクなどの分野にとって重要である。本研究は添加物、光照射、溶媒によって可逆的に強い蛍光の色が変わる、色が消える、色がつくという材料の開発を扱ったものであり、工業的にはこれまでにない優れた高機能性発光材料の提供へと結びつくことが期待される。また、光励起状態にある分子の性質の解明、蛍光強度の増大と蛍光波長の長波長化・短波長化に関する基礎データを提供するものとして、学術的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：Highly emissive fluorescence sensors based on the conformational changes and photoreactions of polycyclic aromatic compounds have been developed. Pyrene, perylene and phenanthrene derivatives with crown ethers or oligoethylene glycol chains worked as fluorescence sensors that recognize cations selectively. Fluorescence sensors capable of simultaneously recognizing the presence or absence of metal ions and light irradiation were designed by photoreactions of pyrene-alkene linked compounds. Pyrene derivatives having both electron-donating and electron-withdrawing groups worked as fluorescence sensors that respond to the polarity of the solvents.

研究分野：有機化学

キーワード：ピレン ペリレン フェナントレン クラウンエーテル オリゴエチレングリコール 金属イオン 光反応 蛍光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高性能な発光材料の開発は、有機 EL、照明、発光ダイオード、インクなどの分野にとって重要である。それぞれの分野で発光材料に求められる性能は異なり、多様化しているが、多くの分野において、より強く光る材料の開発が常に求められている。我々の研究グループではこれまで、ケイ素とアセチレンを導入した多環芳香族化合物は蛍光量子収率が 0.99 に達することを示すとともに、その発光機構の解明と応用研究に取り組んできた。

2. 研究の目的

有機分子の可逆的な構造変化によって蛍光の色や強度が変化する、あるいは蛍光の ON-OFF が達成される例として、水素または水素イオンの結合位置が変化するケト-エノール互変異性や、アゾベンゼンなどのシストランス光異性化、ジアリールエテンのフォトクロミズムに代表される光環化-開裂反応などが知られている。極めて強い蛍光を発し、より劇的に性質が変化するスイッチ分子を開発すれば、多様な物性を示す、あるいは多段階スイッチが可能になるなど、応用範囲が広まるばかりでなく、有機構造化学的な観点からも興味深い。そこで本研究では、強い蛍光を示し、立体配座の変化または光反応によりその蛍光特性が変化するスイッチ分子を設計・合成し、高性能な強発光性蛍光センサーとして利用することを目的とした。

3. 研究の方法

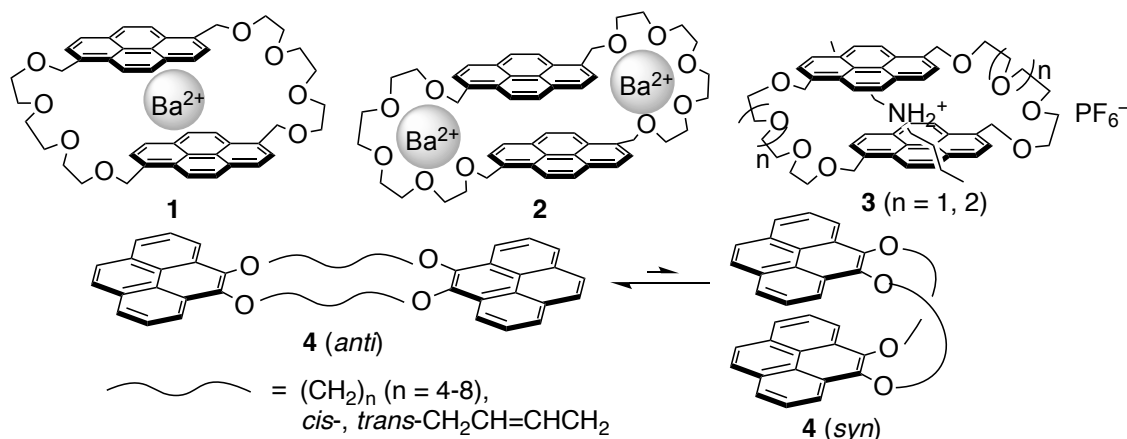
蛍光発色団として、比較的強い蛍光を示し、光安定性が高いことが知られている、ピレン、ペリレン、フェナントレンを選んだ。立体配座の変化に応じて蛍光特性が変化する分子として 2 枚のピレンを 2 カ所で架橋したシクロファン (ピレノファン)、カチオン認識部位としてクラウンエーテル、オリゴエチレングリコール鎖、クリプタンドを選び、それらを連結した化合物群を合成した。光反応には、以前我々が開発した芳香環へのアルケンの光環化付加反応を用いた。これらの化合物の溶液に添加物を加える、光を照射する、あるいは溶媒を変えた時の蛍光の変化について検討した。

4. 研究成果

(1) 多環芳香族化合物の立体配座の変化を用いるカチオン認識型蛍光センサーの開発

ピレンの 1,6 位をオリゴエチレングリコール鎖で架橋した(1,6)ピレノファン類を合成し、各種金属イオンを添加した時の蛍光スペクトルの変化を調べた。その結果、オリゴエチレングリコール鎖の鎖長が短い場合は、金属イオンの添加に伴いピレンの分子内エキシマー発光が減少し、モノマー発光が増加したのに対し、鎖長が長い場合は分子内エキシマー発光のまま短波長側にシフトした。ジョブズプロットおよび NMR スペクトルにより、前者はピレノファン:金属イオン = 1:1 のサンドイッチ型錯体 **1** を、後者は 1:2 のダンベル型錯体 **2** を形成していることが明らかになった。ジブチルアンモニウムイオンを添加した場合は擬ロタキサン **3** を形成し、モノマー発光が増大することも分かった。

これまでに合成例のない(4,5)ピレノファンの合成についても検討した。ピレンからピレン-4,5-ジオールを調製したのち、KOH存在下、ジトシラートとの反応を行ったところ、ジオキサメチレン鎖で架橋された7種類の(4,5)ピレノファン**4**の合成に成功した。溶液中で蛍光スペクトルを測定したところ、いずれの化合物もピレンのモノマー発光のみを示した。すなわち、今回合成した(4,5)ピレノファン**4**の立体配座は、メチレン鎖の影響により、ピレン環同士が離れたアンチ型構造に大きく片寄っていることが分かった。

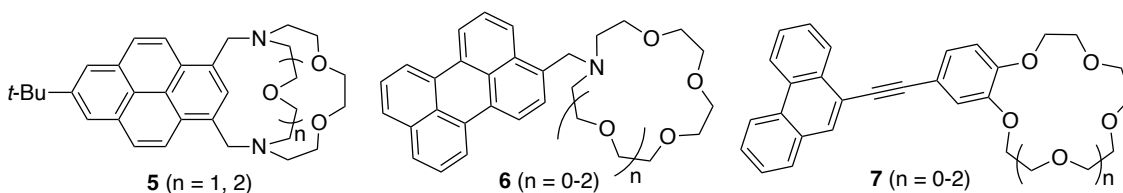


(2) クラウンエーテルを導入した多環芳香族化合物による金属イオン認識型蛍光センサーの開発

ピレンの 1,3 位でジアザクラウンエーテルを連結したピレノクリプタンド **5** を合成し、蛍光特性と金属イオン認識能を調査した。各種金属イオンを添加して溶液中で蛍光スペクトルを測定

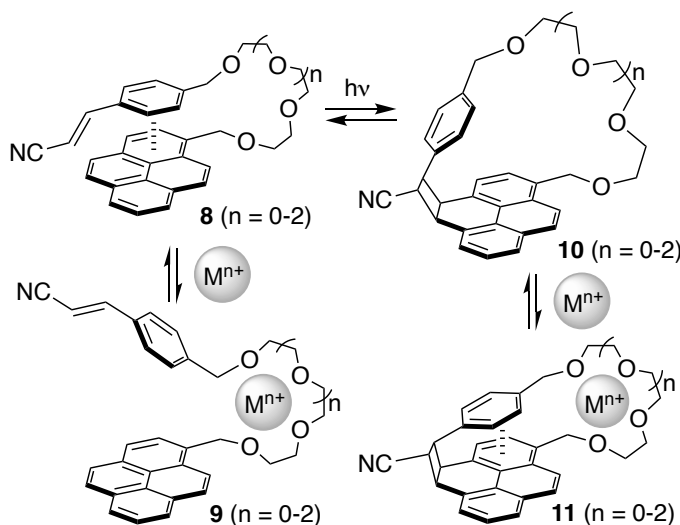
したところ、15員環を持つものは Na^+ を添加した際に、18員環を持つものは Mg^{2+} または Ba^{2+} を添加した際に、それぞれモノマー発光の強度が著しく増大することが分かった。また、ペリレンと12, 15, 18員環のアザクラウンエーテルをメチレンで連結した化合物**6**の溶液に各種金属イオンを添加し、蛍光スペクトルを測定した場合にも、サイズ選択的に蛍光強度が増大した。すなわち、環サイズに応じて金属イオンをそれぞれ選択的に認識できる turn-ON 型(OFF→ON 型)強発光性蛍光センサーとして働いたことになる。**5**では金属イオンとの錯形成により電子移動消光の抑制、分子内エキシプレックス形成の抑制、エチレングリコール鎖の固定による熱的失活過程の抑制が起こり、モノマー発光の蛍光強度が増大したと考えられる。**6**の HOMO はペリレン環上にあり窒素の n 電子よりもエネルギー準位が高いため、金属イオン非存在下では電子移動消光が起こらない。**6**が金属イオンを捕捉することでクラウンエーテル部分の分子運動が抑制されて熱的失活過程が減少し、蛍光強度が増大する機構が考えられる。

一方、フェナントレンとベンゾクラウンエーテルを連結した化合物**7**は、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} などの金属イオンを選択的に認識する turn-OFF 型(ON→OFF 型)強発光性蛍光センサーとして機能した。**7**が金属イオンを捕捉するとフェナントレンから金属含有ベンゾクラウンエーテルへの電子移動が進行するため蛍光強度が減少する機構が考えられる。



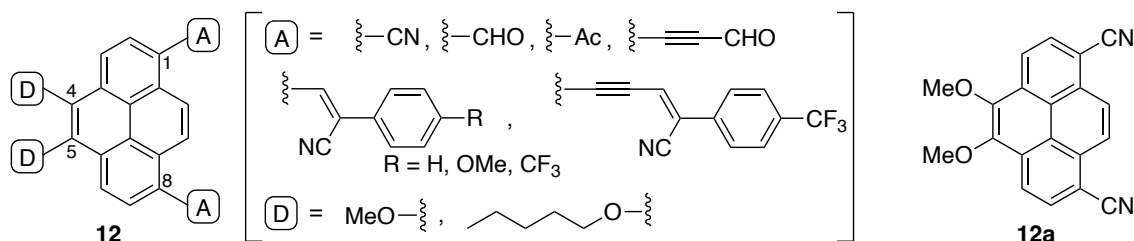
(3) 多環芳香族化合物の光反応を用いる金属イオン認識型蛍光センサーの開発

ピレン-アルケン連結型化合物**8**はピレンのモノマー発光と分子内エキシプレックス発光が混ざった水色蛍光を示した。これに Li^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} イオンを加えると、エチレングリコール鎖が金属イオンと錯形成する(**9**)ことで構造が規制され、ピレンのモノマー発光の比が高まり、青色蛍光へと変化した。**8**のベンゼン溶液を Pyrex 製容器に入れて高圧水銀灯を用いて紫外線($\lambda > 280\text{nm}$)を1-3時間照射したところ、分子内[2+2]光環化付加体**10**が主生成物として22-67%の収率で生成した。**10**は光反応によりフェナントレン骨格となったことで蛍光が短波長シフトした。また、シクロファンとして構造が規制されているため、分子内エキシプレックス発光をほとんど示さない。ここに金属イオンを加えると、エチレングリコール鎖の構造が制御され(**11**)、分子内エキシプレックス発光が現れてくること分かった。すなわち、金属イオンと光照射の有無を同時に計測できる強発光性蛍光センサーとして有用であることを見出した。



(4) D-A 型多環芳香族化合物を用いる溶媒極性認識型蛍光センサーの開発

ピレンの1,8位に電子求引基(A)、4,5位に電子供与基(D)としてアルコキシ基を導入した化合物**12**を10種類合成し、それらの蛍光スペクトルにおける溶媒依存性を調べたところ、いずれの化合物も溶媒の極性が大きくなるにつれて極大蛍光波長は長波長側に移動し、正のソルバトフルオロクロミズムを示すことが明らかになった。各化合物の基底状態と励起状態の双極子モーメントの差と蛍光波長の移動量に良い相関が認められた。蛍光量子収率は三重結合を導入することによって増加した。また、化合物**12a**は、比較的高い蛍光量子収率(0.43-0.54)を保ったまま、発光極大波長の移動量が53 nm (ベンゼン~DMF)と最も大きいことが分かった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4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 Hajime Maeda, Saki Nakamura, Taniyuki Furuyama, Masahito Segi	4. 巻 1274
2. 論文標題 Regioselective rearrangement reactions of naphthyl naphthylmethyl ethers by using Lewis acids or UV light irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 134450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2022.134450	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 Hajime Maeda, Genki Saito, Taniyuki Furuyama, Masahito Segi	4. 巻 47
2. 論文標題 (1,6)Pyrenophanes containing crown ether moieties as fluorescence sensors for metal and ammonium ions. Formation of sandwich, dumbbell, and pseudorotaxane complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 1388-1400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2nj04790j	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 -
1. 著者名 前多 肇	4. 巻 53
2. 論文標題 ピレノファンおよびピレン クラウンエーテル連結化合物の立体配座と蛍光センサーとしての利用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 10-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Hajime Maeda, Yuta Kubo, Ryota Nakashima, Kazuhiko Mizuno, Taniyuki Furuyama, Masahito Segi	4. 巻 2022
2. 論文標題 Synthesis of 3-Oxatricyclo[7.2.0.01,5]undeca-7,10-dienes through Intramolecular Photocycloaddition Reactions of Alkenes to 1,8a-Position of Naphthalene Ring	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202201051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202201051	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 Hajime Maeda, Ryo Horikoshi, Minoru Yamaji, Taniyuki Furuyama, Masahito Segi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Photophysical Properties of Silyl-Substituted Stilbene Derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3410-3422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202000397	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12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山田沙代子, 古山溪行, 前多 肇
2. 発表標題 9-シアノフェナントレンとアルキンの分子内光環化付加反応
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 長井幹太, 古山溪行, 前多 肇
2. 発表標題 (4,5)ピレノファンの合成とその蛍光特性
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 川井一輝, 古山溪行, 前多 肇
2. 発表標題 ピレン-ジアザクラウンエーテル連結系分子に基づくカチオン認識型蛍光センサーの開発
3. 学会等名 2022年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 忠谷悠史, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇
2. 発表標題 ルイス酸を用いるアリールメチルピレニルエーテルの芳香族転位反応
3. 学会等名 2022年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三部伊吹, 古山溪行, 前多 肇
2. 発表標題 ペリレン-アザクラウンエーテル連結分子による金属イオン認識型蛍光センサーの開発
3. 学会等名 2022年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川井一輝, 古山溪行, 前多 肇
2. 発表標題 ピレンとジアザクラウンエーテルを連結した金属イオン認識型蛍光センサーの開発
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 三部伊吹, 古山溪行, 前多 肇
2. 発表標題 ペリレン-アザクラウンエーテル連結分子による金属イオン認識型蛍光センサーの開発
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 島田晃一, 高山奈菜, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇
2. 発表標題 ピレンをコアとする dendritic 分子の合成と蛍光特性
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 忠谷悠史, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇
2. 発表標題 ルイス酸を用いるアリールメチルピレニルエーテルの芳香族転位反応
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 椎名泰亮, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇
2. 発表標題 ドナー・アクセプター性置換基を持つピレン誘導体の合成とそのソルバトフルオロクロミック特性の評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江端佑太, 古山溪行, 千木昌人, 前多 肇
2. 発表標題 縮環芳香族エステル類の光フリー転位反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前多 肇
2. 発表標題 縮合多環芳香族化合物の特徴を利用する光化学反応と蛍光物質の開発
3. 学会等名 岡山大学大学院自然科学研究科講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

金沢大学理工研究域物質化学系応用化学コース精密有機合成化学研究室ホームページ http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab4/lab4.html

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
---------	---------