

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550047

研究課題名(和文) 環境応答型強発光性スイッチ分子の開発

研究課題名(英文) Development of environment-responsible and highly emissive switching molecules

研究代表者

前多 肇 (Maeda, Hajime)

金沢大学・物質化学系・准教授

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、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：高い発光効率をもつ環境応答型スイッチ分子の設計と合成、発光特性の解明を行った。ナフタレンやピレン環にシリル基またはシリルエチニル基を導入すると、蛍光強度が著しく増大した。(1,3)ピレノファンおよび(1,8)ピレノファン類は、溶媒の極性と温度により蛍光特性が変化するスイッチ分子としてはたらいだ。ベンゾクラウンエーテルとエチニルピレンを連結させた分子は、金属イオンを選択的に認識して蛍光特性が変化した。

研究成果の概要(英文)：Environment-responsible, highly emissive switching molecules has been designed and synthesized, and their emission properties were characterized. When silyl and silylethynyl groups were attached on naphthalene and pyrene rings, fluorescence intensity dramatically increased. (1,3)pyrenophanes and (1,8)pyrenophanes are found to act as switching molecules whose fluorescence properties changed depending on solvent polarity and temperature. Benzocrown ether-ethynylpyrene linked molecules selectively recognized metal ions to change fluorescence properties.

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：蛍光 吸収 光反応 ピレン ピレノファン ケイ素官能基 クラウンエーテル スイッチ分子

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とって重要である。それぞれの分野において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、ピレンなどの多環式芳香族炭化水素類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、蛍光の量子収率が著しく増大する現象を見出した。特に、ピレンの蛍光量子収率は 0.32 であるのに対し、トリメチルシリルエチニル基を 4 つ導入したピレン誘導体の蛍光量子収率は 0.99 に達し、ほぼ蛍光放射のみで基底状態へと失活する分子の開発に成功した。

また、我々はこれまで、ナフタレン、フェナントレン、ピレンなどの芳香環への分子間および分子内光環化付加反応、光アルキル化反応について研究を行ない、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。また、ナフタレン環を有するラリアート型クラウンエーテルが、金属イオンを選択的に検出する蛍光センサーとして有用であることを実証してきた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究で蓄えてきた蛍光性分子の設計指針ならびに分子内エキシマーの構造と反応性、形成の可逆性に関するノウハウを基盤とし、極めて高い蛍光量子収率をもつ環境応答型スイッチ分子を設計・合成し、蛍光特性を解明することを目的とした。特に、溶媒、温度、金属イオンの添加、光照射に対して敏感に応答し、分子構造が変化し、それに伴って蛍光特性が可逆的に変化する強発光性スイッチ分子の開発に焦点を絞った。強発光性スイッチ分子の開発が成功すれば、環境認識素子、分子認識素子、記録材料、生体分子認識素子として、これまでにない高性能な蛍光材料が提供できることになる。

3. 研究の方法

環境応答型強発光性スイッチ分子の設計と合成、物性評価を行った。発光効率の向上のためにナフタレンやピレン環に直接ケイ素官能基やアセチレン鎖を導入したときの効果、溶媒・温度応答型分子としてピレノファン類、金属イオン応答型分子としてピレノ

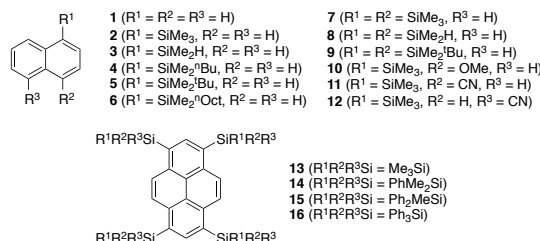
クラウンエーテルおよびエチニルピレン-ベンゾクラウンエーテル連結系分子、光照射応答型分子としてナフタレンと芳香族アルケンまたはアルキンとの分子内光環化付加反応を扱い、それぞれの系について構造最適化と強発光化を図った。

4. 研究成果

(1) ケイ素官能基が蛍光特性に与える効果の調査

ナフタレンの 1 位または 1,4 位にケイ素官能基を導入した化合物 **2-12** を合成し、その吸収・蛍光スペクトルを測定した。その結果、ケイ素官能基を導入すると吸収・蛍光の波長が長波長側に移動し、吸光係数と蛍光強度が増大した。メトキシ基やシアノ基を 4 位または 5 位に導入すると、それらの効果がより顕著に現れた。9,10-ジシアノアントラセンの蛍光は **2-12** によって消光され、その消光速度定数はケイ素官能基のかさ高さに依存することが分かった。

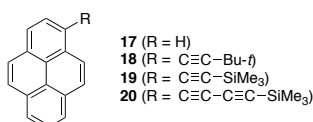
ピレンの 1,3,6,8 位にケイ素官能基を導入した化合物 **13-16** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、ケイ素上のフェニル基の数が多いほど、長波長シフトの度合いは大きかった。**13-16** の 10^{-5} M シクロヘキサン溶液を凍結脱気して蛍光量子収率を測定したところ 0.56~0.70 となり、無置換のピレンの蛍光量子収率(0.32)に比べて大きいことが分かった。また、ジクロロメタンを溶媒として飽和濃度で **13-16** の蛍光スペクトルを測定しても、エキシマー発光は観測されなかった。B3LYP/3-21G による計算を行った結果、**13-16** のケイ素官能基はペリ位の水素との立体反発が生じていることが分かった。分子軌道計算および ^{29}Si NMR の化学シフト値により、ケイ素上のフェニル基の数が増えると $\sigma(\text{C-Si})-\pi^*$ 相互作用により π 共役が拡張し、隣接する π 電子によりケイ素が遮蔽される効果があるものと推定した。



(2) アセチレン鎖が蛍光特性に与える効果の調査

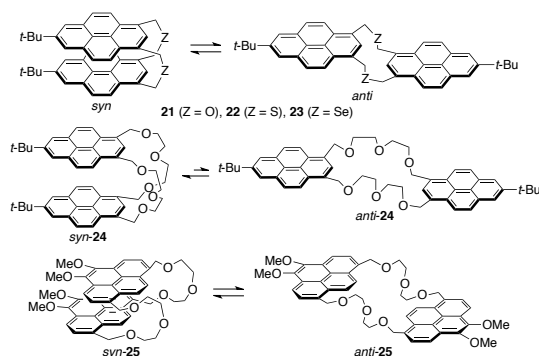
ピレンの 1 位に *tert*-ブチルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基、およびトリメチルシリルブタジニル基を導入した化合物 **18-20** を合成し、その吸収・蛍光特性を調べた。その結果、トリメチルシリルエチニル基を導入することにより蛍光放射の速度定数と蛍光量子収率が増大するのに対し、トリメチルシリルブタジニル基を導入すると

蛍光放射の速度定数とともに項間交差の速度定数が増大し、蛍光量子収率が増加しない原因となることが明らかになった。



(3) 溶媒・温度応答型の強発光性スイッチ分子の開発

酸素、硫黄、セレンで架橋された [3.3] (1,3)ピレノファン類 **21-23** を合成し、その立体配座に基づく蛍光特性の変化について検討した。温度可変 ¹H NMR、温度可変蛍光スペクトルの測定と、分子軌道計算を行った結果、ピレン環が重なった形のシン体と、逆方向を向いたアンチ体が、それぞれエネルギーの極小値として存在しており、分子内エキシマー発光 ($\lambda_{\text{max}} \sim 500 \text{ nm}$) とモノマー発光 ($\lambda_{\text{max}} \sim 400 \text{ nm}$) を発する化学種にそれぞれが対応していることを明らかにした。シン体とアンチ体の比は溶媒の極性と温度によって制御可能であり、特に溶媒の極性が高いほど分子内エキシマー発光の割合が増加した。また、シン体とアンチ体の異性化における活性化エネルギーは、結合鎖が酸素 (**21**) > 硫黄 (**22**) > セレン (**23**) の順に低下することが分かった。結合鎖を延長した (1,3)ピレノファン **24** もシン体とアンチ体の平衡状態にあるが、**21-23** に比べるとよりシン体へと偏っていることが分かった。(1,8)ピレノファン **25** はアンチ体よりシン体の方がわずかに安定であり、溶媒の極性が高く、低温であるほどシン体へと平衡が偏った。以上の結果、ピレノファン類 **21-25** は、溶媒の極性や温度といった外部環境により蛍光特性が変化するスイッチ分子としてはたらくことを明らかにした。

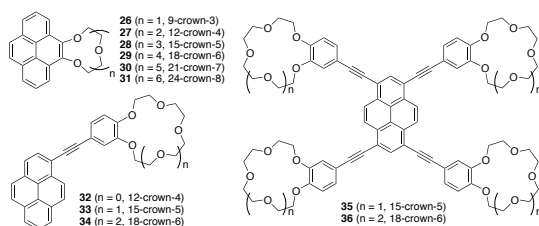


(4) 金属イオン応答型の強発光性スイッチ分子の開発

ピレンの4,5位でクラウンエーテルを縮環したピレノクラウンエーテル型化合物**26-31**を合成し、その金属イオン認識センサーとしての利用について検討した。15-クラウン-5を有する化合物**28**の10⁻² Mアセトニトリル溶液にMg(ClO₄)₂を添加したところ、蛍光強度が著しく増大したのに対し、Pb(ClO₄)₂を添加す

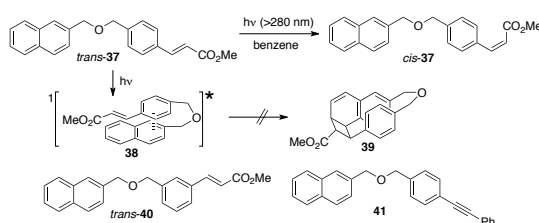
ると蛍光がまったく観測されなくなった。一方、Ba(ClO₄)₂を添加すると、0.5当量加えたときに最も強いエキシマー発光を示すことが分かった。これらの現象は、1:1錯体および2:1錯体の形成、金属イオンの添加による静電反発、濃度消光の抑制、重原子効果により説明可能であることを明らかにした。

ベンゾクラウンエーテルとエチニルピレンを連結させた分子**32-36**を合成し、そのアセトニトリルまたはアセトニトリル:ジクロロメタン=1:1溶液に各種金属イオンの過塩素酸塩を添加して、吸収・蛍光スペクトルの変化を調べた。その結果、Li、Na、K、Rb、Csイオンを加えた場合、金属イオンの当量数が増えるにつれて蛍光が短波長シフトし、蛍光強度が増大する現象が見られ、環サイズとイオン半径に相関が認められた。また、Mgイオンを加えた場合、最も短波長シフトと蛍光強度増加の度合いが大きいことが分かった。以上の結果、特にMgイオンを選択的に認識する高感度な蛍光スイッチ分子の開発に成功することになる。観測された蛍光の変化は、錯形成によるHOMOレベルの低下、分子間静電反発による濃度消光の減少、熱的失活過程の抑制により説明可能である。



(5) 光照射応答型の強発光性スイッチ分子の開発

芳香環への分子内光環化付加反応を可逆な系として設計することができれば、蛍光の変化を光照射によって制御できるスイッチ分子として有用である。そこで、芳香環-芳香環-不飽和結合を連結した化合物を合成し、その光反応を種々検討した。*trans*-**37**のナフタレン部分の蛍光は大きく分子内消光されていることが分かったが、光照射を行ってもアルケンの異性化が進行した *cis*-**37**のみが得られ、シクロファン**39**は生成しなかった。ベンゼン環のメタ位で架橋した *trans*-**40** およびアルキンを連結させた **41** の光反応も検討したが、シクロファン型生成物は得られなかった。蛍光の分子内消光により、光反応の中間体である一重項エキシプレックス **38** は生成しているものと考えられるため、今後は



ナフタレン環上に置換基を導入し、可逆的な光反応系の開発に向けて検討したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- ① Mizuno, K., Negoro, N., Nagayama, Y., Maeda, H., Ikeda, H., Formation of a New Benzotriquinane Skeleton via Intramolecular Photocycloaddition Reactions of a Phenylethyne Moiety to a 1-Cyanonaphthalene Ring System, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*(2), 145-148, 査読有, DOI:10.1039/C3PP50243K
- ② Yamaji, M., Maeda, H., Minamida, K., Maeda, T., Asai, K., Konishi, G., Mizuno, K., Emission and transient absorption measurements of substitution effects of C-C triple bonds on relaxation processes of the fluorescent state of naphthalenes, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*(1), 321-345, 査読有, DOI:10.1007/s11164-012-0652-4
- ③ Maeda, H., Nashihara, S., Mukae, H., Yoshimi, Y., Mizuno, K., Improved Efficiency and Product Selectivity in the Photo-Claisen Type Rearrangement of an Aryl Naphthylmethyl Ether Using a Microreactor/Flow System, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*(1), 301-310, 査読有, DOI:10.1007/s11164-012-0650-6
- ④ Yamaji, M., Maeda, H., Nanai, Y., Mizuno, K., Substitution effects of C-C triple bonds on deactivation processes from the fluorescent state of pyrene studied by emission and transient absorption measurements, *ISRN Phys. Chem.* **2012**, manuscript ID 103817, 査読有, DOI:10.5402/2012/103817
- ⑤ Maeda, H., Maeda, T., Mizuno, K., Absorption and Fluorescence Spectroscopic Properties of 1- and 1,4-Silyl-Substituted Naphthalene Derivatives, *Molecules* **2012**, *17*(5), 5108-5125, 査読有, DOI:10.3390/molecules17055108
- ⑥ Yamaji, M., Maeda, H., Nanai, Y., Mizuno, K., Substitution effects of C-C triplet bonds on the fluorescent properties of perylenes studied by emission and transient absorption measurements, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *536*, 72-76, 査読有, DOI:10.1016/j.cplett.2012.03.108
- ⑦ Maeda, H., Chiyonobu, K., Mizuno, K., Hydrogen Bonding Directed, Regioselective Photocycloaddition Reactions of Cyanonaphthalenes with Furanmethanols, *Photochem. Photobiol.*

Sci. **2011**, *10*(9), 1445-1449, 査読有, DOI:10.1039/C1PP05060E

〔学会発表〕(計32件)

- ① 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, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス
- ② 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, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス
- ③ 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, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス
- ④ 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, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス
- ⑤ Maeda, H., Suzuki, T., Shoji, T., Segi, M., Effect of Substituents on Silicon Atoms upon Absorption and Fluorescence Properties of Tetrasilylpyrenes and Tetrakis(silylethynyl)pyrenes, The 14th International Symposium Organized by Institute for Chemical Research, Kyoto University (ICRIS'14) "The Science and Technology of Smart Materials", 2014年3月10-12日, 京都大学宇治キャンパス
- ⑥ 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, 平成25年度有機合成化学北陸セミナー, 2013年10月4-5日, 石川県青少年総合研修センター
- ⑦ 田中一弘, 前多 肇, 千木昌人, ベンゾクラウンエーテル-テトラ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, 平成25年度有機合成化学北陸セミナー, 2013年10月4-5日, 石川県青少年総合研修センター
- ⑧ 鈴木 翼, 前多 肇, 千木昌人, 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, 平成25年度有機合成化学北陸セミナー, 2013年10月4-5日, 石川県青少年総合研修センター
- ⑨ 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, ピレノクラウンエーテルの合成とその金属イオン認識に基づく蛍光の変化, 平成25年度有機合成化学北陸セミナー, 2013年10月4-5日, 石川県青少年総合研修センタ

- ー
- ⑩ 前多 肇, 鈴木 翼, 庄司智一, 千木昌人, テトラシリルピレンおよびテトラキス(シリルエチニル)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60回有機金属化学討論会, 2013年9月13-15日, 学習院大学目白キャンパス
- ⑪ 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-テトラ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, 2013年光化学討論会, 2013年9月11-13日, 愛媛大学城北地区
- ⑫ 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, 2013年光化学討論会, 2013年9月11-13日, 愛媛大学城北地区
- ⑬ 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, ピレノクラウンエーテルの合成とその金属イオン認識に基づく蛍光の変化, 第24回基礎有機化学討論会, 2013年9月5-7日, 学習院大学目白キャンパス
- ⑭ 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, ピレノクラウンエーテルの合成とその金属イオン認識能, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日-25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- ⑮ Maeda, H., Hironishi, M., Segi, M., Ishibashi, R., Mizuno, K., Conformation and Fluorescence Properties of [3.3](1,3)Pyrenophanes, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), 2012年11月12-15日, 大阪大学銀杏会館
- ⑯ 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, ピレン-4,5-ジオンを鍵中間体とするピレンの4,5位二置換体の合成とその吸収・蛍光特性, 平成24年度有機合成化学北陸セミナー, 平成24年10月5-6日, 富山観光ホテル
- ⑰ 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, テトラキス(シリルエチニル)ピレン誘導体の吸収・蛍光特性に与えるケイ素上の置換基の効果, 平成24年度有機合成化学北陸セミナー, 平成24年10月5-6日, 富山観光ホテル
- ⑱ 前多 肇, 荒谷萌菜, 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23回基礎有機化学討論会, 2012年9月19-21日, 京都テルサ
- ⑲ 広瀬研二, 前多 肇, 千木昌人, ピレン-4,5-ジオンを鍵中間体とするピレンの4,5位二置換体の合成とその吸収・蛍光特性, 2012年光化学討論会, 2012年9月12-14日, 東京工業大学大岡山キャンパス
- ⑳ 前多 肇, 荒谷萌菜, 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, 2012年光化学討論会, 2012年9月12-14日, 東京工業大学大岡山キャンパス
- ㉑ Maeda, H., Hironishi, M., Segi, M., Ishibashi, R., Mizuno, K., Fluorescence Properties of [3.3](1,3)Pyrenophanes Tethered by Group 16 Elements, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012年5月20-25日, 京都大学宇治キャンパス
- ㉒ Shoji, T., Maeda, H., Segi, M., Effect of Substituents on Silicon Atoms upon Absorption and Fluorescence Properties of Tetrakis(silylethynyl)pyrenes, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012年5月20-25日, 京都大学宇治キャンパス
- ㉓ 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, テトラキス(シリルエチニル)ピレン誘導体の吸収・蛍光特性に与えるケイ素上の置換基の効果, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25-28日, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 矢上キャンパス
- ㉔ 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, テトラキス(シリルエチニル)ピレン誘導体の吸収・蛍光特性に与えるケイ素上の置換基の効果, 第38回有機典型元素化学討論会, 2011年12月7-9日, 石川県立音楽堂邦楽ホール
- ㉕ 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, テトラキス(シリルエチニル)ピレン誘導体の吸収・蛍光特性に与えるケイ素上の置換基の効果, 日本化学会近畿支部 平成23年度北陸地区講演会と研究発表会, 2011年11月18日, 金沢大学角間キャンパス
- ㉖ 廣西正人, 前多 肇, 千木昌人, 石橋力弥, 水野一彦, [3.3](1,3)ピレノファン類の合成とその構造変化, 日本化学会近畿支部 平成23年度北陸地区講演会と研究発表会, 2011年11月18日, 金沢大学角間キャンパス
- ㉗ 前多 肇, 芳香環への分子内光環化付加反応による多環式化合物の合成(招待講演), 島根大学総合理工学部物質科学科講演会, 2011年11月8日, 島根大学総合理工学部
- ㉘ 松野 佑, 前多 肇, 千木昌人, ピレンの選択的エキシマー発光を指向した分子内並列構造の設計と合成, 平成23年度有機合成化学北陸セミナー, 2011年10月, 福井県坂井市 港のホテル
- ㉙ 前多 肇, 芳香環への新規光環化付加反応の開発と、ピレンの蛍光特性に基づく強発光性分子および光スイッチ分子の開発, 2011年光化学討論会 境界領域の光化学に関するワークショップ, 2011年9月8-9日, 宮崎県宮崎市 青島パームビーチ

ホテル

- ③⑩ 庄司智一, 前多 肇, 千木昌人, テトラキス (シリルエチニル) ピレン誘導体の吸収・蛍光特性に与えるケイ素上の置換基の効果, 2011年光化学討論会, 2011年9月6-8日, 宮崎市河畔コンベンションエリア
- ③⑪ 松野 佑, 前多 肇, 千木昌人, ピレンの選択的エキシマー発光を指向した分子内並列構造の設計と合成, 2011年光化学討論会, 2011年9月6-8日, 宮崎市河畔コンベンションエリア
- ③⑫ 廣西正人, 前多 肇, 千木昌人, 石橋力弥, 水野一彦, [3.3](1,3)ピレノファン類の合成とその構造変化, 2011年光化学討論会, 2011年9月6-8日, 宮崎市河畔コンベンションエリア

[図書] (計4件)

- ① 前多 肇, 光転位反応, 有機合成化学ハンドブック, 第27章第2節第4項, 有機合成化学協会編集, 丸善出版株式会社, 2014年刊行予定, 印刷中のためページ番号未定
- ② 前多 肇, 多環芳香族炭化水素の光化学, 光化学の事典-だれでもわかる光化学の初歩-, 第4章第1節(5), 光化学協会編集, 朝倉書店, 2014年刊行予定, 印刷中のためページ番号未定
- ③ 前多 肇, The Fate of Excited States, 実践・化学英語リスニング 物理化学編 世界のトップの化学者と競うために, 第1部第3章, 福井希一, 福住俊一, ルーク・上田サーゾン編, 化学同人, 2014年4月10日発行, pp 14-19
- ④ Maeda, H., Mizuno, K., Inter- and Intramolecular Photocycloaddition of Aromatic Compounds, In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Third Edition*; Griesbeck, A., Oelgemöller, M., Ghetti, F. Eds., CRC Press: Boca Raton, 2012, vol. 1, pp 489-509

[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・准教授
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