

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550049

研究課題名（和文） 蛍光性有機ケイ素化合物の開発と発光材料としての利用

研究課題名（英文） Development of fluorescent organosilicon compounds and utilization as light-emissive materials

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

研究成果の概要（和文）：蛍光性のケイ素置換芳香族化合物の合成とその発光機構の解明を行い、新しい発光材料の開発を目指した。その結果、蛍光性有機ケイ素化合物を設計する上で、芳香環およびケイ素上の官能基の種類と、アリールエチニル基およびアセチレンの個数が重要であり、蛍光の波長、強度、寿命はその分子構造により制御可能であることを明らかにした。また、外部環境に応じて発光色が変わる分子や、分子内エキシマー発光のみを示す分子の開発と、発光性のPMMAフィルムの作製にも成功した。

研究成果の概要（英文）：With the aim to develop novel light-emissive materials, synthesis of fluorescent organosilicon compounds and elucidation of emission mechanism were studied. As a result, aromatic rings and substituents on silicon atoms, and number of arylolefinyl groups and acetylene linkages, are important for design of fluorescent organosilicon compounds, and it was demonstrated that fluorescence wavelengths, intensities, and lifetimes can be controlled by their molecular structures. Development of light-emissive molecules whose color of emission changed depending on surrounding environments, development of molecules that exhibit only intramolecular excimer emissions, and preparation of light-emissive PMMA films were also achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：ケイ素, シラン, ピレン, ピレノファン, シリルエチニル基, エキシマー, 吸収, 蛍光

1. 研究開始当初の背景

近年の有機ケイ素化学の発展は目覚ましい。ケイ素を手がかりとする有用な有機合成反応がこれまでに数多く開発され、また、特異な構造をもつ有機ケイ素化合物が数多く合成され、その構造や反応性に関する議論が

続けられてきた。有機ケイ素化合物の光化学に関しては、例えばポリシランの吸収・発光特性や、オリゴシランへの照射によるシリレンやジシレンの発生、芳香族ジシランの分子内電荷移動錯体の光化学、比較的低い酸化電位を利用した電子受容性化合物との光誘起電子移動反応、などについて古くから研究

されてきたものの、その光化学的および光物理学的性質については未解明かつ興味深い点が多く残されている。特に、有機ケイ素化合物は $\sigma^{(*)}-\pi^{(*)}$ 相互作用、d軌道の関与、低い酸化電位、高い S_1-T_1 ギャップを示すため、それらの特徴をうまく活用できれば、これまでにない有用な発光材料のデザインが可能になると期待できる。

我々の研究グループでは最近、ピレンなどの多環式芳香族炭化水素類にシリル基またはシリルエチニル基を導入すると、吸収ならびに蛍光スペクトルが長波長シフトし、蛍光の量子収率が著しく増大し、蛍光寿命が短くなる現象を見出した。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。

2. 研究の目的

本研究では、有機ケイ素化合物を基本骨格とする蛍光性分子を合成し、その発光機構を解明するとともに、吸収・蛍光の波長と強度を分子構造によって制御する方法論の確立を目指した。また、構造変化に伴う発光強度と色の変化を明らかにすること、および発光性固体材料を作製することも目的とした。

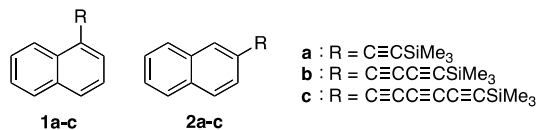
3. 研究の方法

ケイ素官能基やアセチレンリンカーの個数、芳香環の種類を変化させた化合物群を合成し、その構造と吸収・蛍光特性の相関を調べた。また、芳香環のモノマー発光とエキシマー発光、立体配座の変化に伴い吸収・蛍光特性が変化する分子の設計と合成を行った。さらに、発光性のPMMA（ポリ（メタクリル酸メチル））フィルム作製の作製と評価を行った。

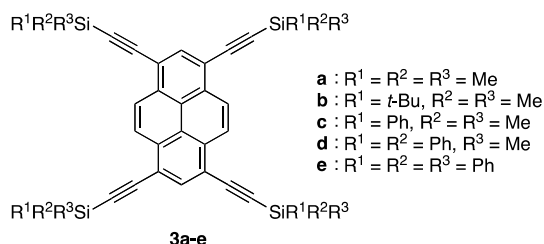
4. 研究成果

(1)ナフタレン環の1位および2位にシリルエチニル基、シリルブタジニル基、シリルヘキサトリニル基を導入した化合物**1a-c**、**2a-c**を合成し、その吸収・蛍光特性を調べたところ、シリルエチニル基を導入した化合物の蛍光量子収率は母体のナフタレンに比べて高いものの、シリルブタジニル基を導入すると蛍光量子収率は著しく減少し、シリルヘキサトリニル誘導体は全く蛍光を出さないことが分かった。過渡吸収スペクトルとりん光スペクトルを測定し、三重結合の数が増加するにつれて励起三重項へと項間

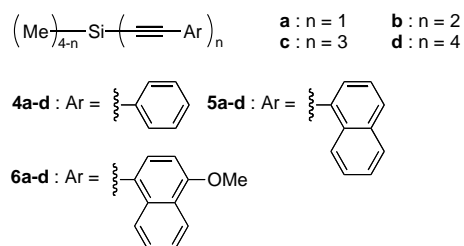
交差しやすくなることを確認した。この項間交差速度の増大は、面外変角振動による一重項と三重項のミキシングに起因するものと推定した。



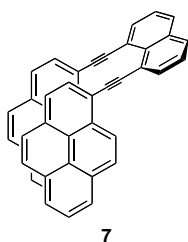
(2) テトラキス（シリルエチニル）ピレン誘導体**3a-e**を合成し、その吸収・蛍光特性に与えるケイ素上の置換基の効果を調べた。その結果、ケイ素上の置換基が、トリメチル、*tert*-ブチルジメチル、ジメチルフェニル、メチルジフェニル、トリフェニルの順に吸収が長波長側にシフトし、分子軌道計算によって求めたHOMOとLUMOのエネルギー差と良い相関を示した。蛍光も同じ順に長波長シフトし、5-7 nmほどのストークスシフトを示した。蛍光強度は無置換のピレンに比べて著しく大きく、ケイ素上の置換基による蛍光強度の差はほとんど認められなかった。ケイ素上の置換基が吸収・蛍光波長に与える効果は、主に $\sigma^{(*)}-\pi^{(*)}$ 相互作用に基づくものと推定した。



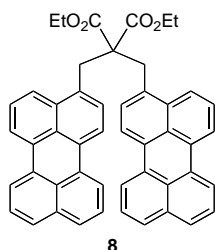
(3) フェニルエチニル基、ナフト-1-イルエチニル基、(4-メトキシナフト-1-イル)エチニル基を1個から4個導入したシラン類**4a-d**、**5a-d**、**6a-d**をそれぞれ合成し、吸収・蛍光特性を調べた。その結果、アリールエチニル基の数の増加に伴い蛍光量子収率(Φ_f)が増大し、最大で $\Phi_f=0.55$ となることが分かった。また、エチニル基-ケイ素-エチニル基の間の $\sigma-\pi$ 共役またはケイ素の空の3d軌道を介した共役の拡張効果はほとんどなく、アリールエチニル基はシラン類の蛍光特性において、LUMOを低下させる電子求引基として働くことを明らかにした。



(4) 分子内にピレンの剛直な並列構造をもつ化合物は、低濃度でもエキシマー発光のみを示すと期待される。本研究では、1,8-ナフチル基により二分子のピレンを分子内で並列に固定化した構造を有する 1,8-ビス(ピレン-1-イルエチニル)ナフタレン (**7**) を合成し、 10^{-5} M の濃度で蛍光スペクトルを測定したところ、460 nm 付近を極大とする顕著な分子内エキシマー発光のみを示す化合物であることが明らかになった。

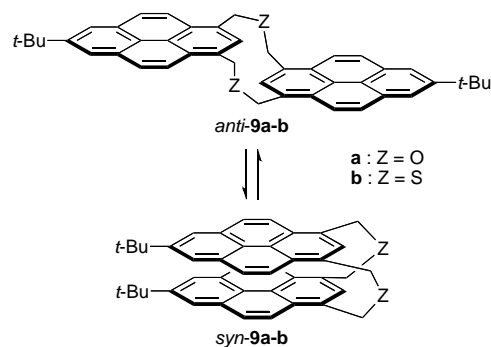


(5) ほとんど報告例のないペリレンエキシマーを示す分子の開発を目指し、2,2-ビス(エトキシカルボニル)-1,3-ジ(3-ペリレンイル)プロパン (**8**) を、ペリレンから 4 段階の反応を経て合成した。種々の溶媒で蛍光を測定したが、450-550nm にモノマー発光のみを示す分子であることが分かった。

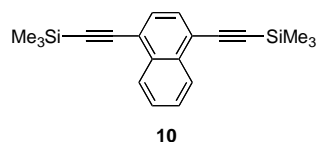


(6) ピレンのモノマー発光とエキシマー発光を外部刺激によって変えられるスイッチ分子の開発を目指し、酸素および硫黄で架橋された [3,3] (1,3) ピレノファン類 (**9a-b**) を合成し、その構造変化について検討した。化合物 **9a-b** は、シン体とアンチ体の立体配座がそれぞれエネルギー極小値として存在することが期待できる。実際、温度可変 ^1H NMR を測定した結果、室温ではシン体とアンチ体の速い平衡にあり、より低温ではコアレッセンスが観測された。また、吸収スペクトルを測定したところ、シン体とアンチ体では異なる波長領域に吸収帯をもつことが分かった。そこで、シン体とアンチ体のそれぞれを選択的に励起したところ、シン体からは分子内エキシマー発光が、アンチ体からはモノマー発光が主に観測された。吸収・蛍光スペクトルの溶媒依存性を調べたところ、溶媒の極性が小さい場合には主にアンチ体からのモノマー発光が観測され、溶媒の極性が増大するにつれてシン体からの分子内エキシマー発光の割合

が増加することが分かった。



(7) シリルエチニルナフタレン類を用いる発光性固体材料を作製した。シリルエチニル基を導入したナフタレン誘導体である 1,4-ビス(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (**10**) のトルエン-クロロホルム溶液に PMMA を添加し、自然乾燥を行ったところ、フィルム状の固体を作製することに成功した。このフィルムは紫外光の照射で鮮やかな青色の発光を示すことを明らかにした。



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 Maeda, H., Chiyonobu, K., Mizuno, K., Hydrogen Bonding Directed, Regioselective Photocycloaddition Reactions of Cyanonaphthalenes with Furanmethanols, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, in press, 査読有
- ② Maeda, H., Nishitsuji, N., Mizuno, K., Diastereoselective Protonation on Radical Anion in the Photoallylation and Photoreduction of 1,1-Dicyano-2-methyl-3-phenyl-1-butene by Allyltrimethylsilane, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*(5), 577-585, 査読有
- ③ Maeda, H., Matsuda, S., Mizuno, K., Regioselective Photoalkylation of 2-Cyano-6-methoxynaphthalene by Methoxy-Substituted 1,2-Diarylcyclopropanes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *206*(2), 129-133, 査読有
- ④ Maeda, H., Ishida, H., Inoue, Y.,

Merpuge, A., Maeda, T., Mizuno, K., UV Absorption and Fluorescence Properties of Fused Aromatic Hydrocarbons Having Trimethylsilyl, Trimethylgermyl, and Trimethylstannyl Groups, *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*(8-9), 939-948, 査読有

- ⑤ Maeda, H., Okumura, T., Yoshimi, Y., Mizuno, K., Asymmetric Induction in an Intramolecular [2+2] Photocycloaddition within Chirally Modified Zeolite Supercages, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*(3), 381-384, 査読有
- ⑥ Maeda, H., Tierney, D. L., Mariano, P. S., Banerjee, M., Cho, D. W., Yoon, U. C., Lariat-Crown Ether Based Fluorescence Sensors for Heavy Metal Ions, *Tetrahedron* **2008**, *64*(22), 5268-5278, 査読有
- ⑦ Ohashi, M., Nakatani, K., Maeda, H., Mizuno, K., Photoinduced Tandem Three-Component Coupling of Propanedinitrile, 2,5-Dimethylhexa-2,4-diene, and Cyanoarenes, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(21), 8348-8351, 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- ① 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, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川県横浜キャンパス
- ② 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, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川県横浜キャンパス
- ③ Matsuno, Y., Maeda, H., Segi, M., Synthesis and Properties of [3.3](1,6)Pyrenophanes, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 15-20 日, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA
- ④ Matsuno, Y., Maeda, H., Segi, M., Synthesis and Properties of [3.3](1,6)Pyrenophanes, The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 2010, 2010 年 10 月 23-26 日, Inter-Burgo Hotel, Daegu, Korea
- ⑤ 松野 佑, 前多 肇, 千木昌人, [3.3](1,6)ピレノファン類の合成とエキシマー発光, 平成 22 年度有機合成化学北陸セミナー, 2010 年 10 月 8-9 日, 石川県青少年総合研修センター

- ⑥ 廣西正人, 前多 肇, 千木昌人, ケイ素で架橋された[3.3](1,3)ピレノファンの合成, 平成 22 年度有機合成化学北陸セミナー, 2010 年 10 月 8-9 日, 石川県青少年総合研修センター
- ⑦ 松野 佑, 前多 肇, 千木昌人, [3.3](1,6)ピレノファンの合成とエキシマー発光, 2010 年光化学討論会, 2010 年 9 月 8-10 日, 千葉大学西千葉キャンパス
- ⑧ 前多 肇, 南田圭太, 藤井隆行, 山路 稔, 千木昌人, 水野一彦, ナフタレン誘導体の蛍光特性に及ぼすシリルエチニル基、シリルブタジイニル基、およびシリルヘキサトリイニル基の効果, 日本化学会平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 2009 年 11 月 28 日, 北陸先端科学技術大学院大学
- ⑨ 藤井隆行, 南田圭太, 前多 肇, 水野一彦, アリールエチニルシラン誘導体の光物理的特性, 第 20 回基礎有機化学討論会 (第 39 回構造有機化学討論会・第 59 回有機反応化学討論会), 2009 年 9 月 28-30 日, 群馬大学桐生キャンパス
- ⑩ Maeda, H., Development of Photochemical Reactions and Fluorescent Materials (Invited Lecture), International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009 at Ikaho, 2009 年 9 月 18-19 日, Lecture House of Gumma University at Ikaho, Ikaho, Japan
- ⑪ 石橋力弥, 前多 肇, 水野一彦, [3.3](1,3)ピレノファン誘導体の合成と特性評価, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16-18 日, 群馬大学桐生キャンパス
- ⑫ 前多 肇, 七井泰明, 山路 稔, 水野一彦, アルキニル基, シリルエチニル基, およびシリルブタジイニル基を有するペリレン誘導体の吸収・蛍光特性, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16-18 日, 群馬大学桐生キャンパス
- ⑬ 藤井隆行, 南田圭太, 前多 肇, 水野一彦, ポリアリールエチニルシラン類の光物理的特性, 第 56 回有機金属化学討論会, 2009 年 9 月 9-11 日, 同志社大学今出川キャンパス
- ⑭ 前多 肇, 南田圭太, 藤井隆行, 山路 稔, 千木昌人, 水野一彦, ナフタレン誘導体の蛍光特性に及ぼすシリルエチニル基、シリルブタジイニル基、およびシリルヘキサトリイニル基の効果, 第 56 回有機金属化学討論会, 2009 年 9 月 9-11 日, 同志社大学今出川キャンパス
- ⑮ Mizuno, K., Maeda, H., Maeda, T., Minamida, K., Fujii, T., Syntheses and Fluorescence Properties of Silylethynyl-Substituted Naphthalenes,

- 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (18th ISPPCC), 2009年7月4-9日, Gateaux Kingdom Sapporo Hotel & Spa Resort, Sapporo, Japan
- ①⑥ 南田圭太, 前多 肇, 山路 稔, 水野一彦, ナフタレン誘導体の蛍光特性に及ぼすシリルエチニル基、シリルブタジニル基、およびシリルヘキサトリニル基の効果, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27-30日, 日本大学船橋キャンパス
- ①⑦ 藤井隆行, 南田圭太, 前多 肇, 水野一彦, ケイ素上にアリールエチニル基を複数個有するシラン類の合成と蛍光特性, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27-30日, 日本大学船橋キャンパス
- ①⑧ 藤井隆行, 南田圭太, 前多 肇, 水野一彦, ケイ素上にかさ高い置換基をもつシリルエチニルナフタレン類の蛍光特性, 第55回有機金属化学討論会, 2008年9月28-30日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
- ①⑨ 南田圭太, 前多 肇, 山路 稔, 水野一彦, シリルエチニル基またはシリルブタジニル基をもつナフタレン誘導体の蛍光特性, 2008年光化学討論会, 2008年9月11-13日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
- ②⑩ 藤井隆行, 南田圭太, 前多 肇, 水野一彦, ケイ素上にかさ高い置換基をもつシリルエチニルナフタレン類の蛍光特性, 2008年光化学討論会, 2008年9月11-13日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
- ②⑪ Mizuno, K., Maeda, H., Fujii, T., Minamida, K., Fluorescence Properties of Silylethynyl-naphthalenes, The 15th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME 15) 2008年9月18-21日, Liaoning Sea Horizon Hotel, Dalian, China
- ②⑫ 前多 肇, 光誘起電子移動を用いる高効率・高選択的な有機光化学反応の開発, 第32回有機電子移動化学討論会, 2008年6月26-27日, 近畿大学本部キャンパス
- ②⑬ 前多 肇, Tierney, D. L., Mariano, P. S., Banerjee, M., Cho, D. W., Yoon, U. C., ナフタルイミド-シラン連結系化合物の光誘起電子移動反応によるラリアート型クラウンエーテル類の合成と金属イオン認識センサーとしての利用, 第32回有機電子移動化学討論会, 2008年6月26-27日, 近畿大学本部キャンパス
- ②⑭ Maeda, H., Minamida, K., Fujii, T., Mizuno, K., Yamaji, M., Photochemical and Photophysical Properties of Naphthalene Derivatives Bearing Silylethynyl Groups, Post ISOS XV Symposium, 2008年6月9-10日, Hotel Metropolitan Takasaki, Takasaki, Japan
- ②⑮ Maeda, H., Development of Fluorescent Materials and Control of Photochemical Reactions Using Organosilicon Compounds, Post ISOS XV Symposium, 2008年6月9-10日, Hotel Metropolitan Takasaki, Takasaki, Japan
- ②⑯ Maeda, H., Nanai, Y., Yamaji, M., Mizuno, K., UV-Vis Absorption and Fluorescence of Silylethynyl- and Silylbutadiynyl-Substituted Perylene Derivatives, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOS XV), 2008年6月1-6日, Haevichi Hotel & Resort, Jeju, Korea
- ②⑰ Mizuno, K., Maeda, H., Minamida, K., Fujii, T., Yamaji, M., Konishi, G., Asai, K., Fluorescence Properties of Silylethynyl-Substituted Naphthalenes, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOS XV), 2008年6月1-6日, Haevichi Hotel & Resort, Jeju, Korea

〔図書〕(計3件)

- ① Maeda, H., Mizuno, K., Recent Advances in Photocycloaddition of Unsaturated Bonds to Aromatic Rings, In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology Vol. 3*; Griesbeck, A. G. Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2011, in press.
- ② 水野一彦, 前多 肇, ナフタレン環の光アルキル化反応, アルケニルナフタレンのスピロ環化反応, アルケニルナフタレンの分子内光付加環化反応, アルキニルナフタレンの分子内光付加環化反応, 使える!有機合成反応 241 実践ガイド, 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡清 編著, 化学同人, 2010年4月1日発行, p 22-23, 74-75, 186-187, 188-189.
- ③ Mizuno, K., Ikeda, H., Maeda, H., Environmentally Harmonious Organic Photochemical Reactions, In *Environmentally Harmonious Chemistry for the 21st Century*, Anpo, M. and Mizuno, K. Eds., Nova Science Publishers, 2010, Chapter 5.

[その他]

ホームページ等

[http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/
lab4/lab4.html](http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab4/lab4.html)

[http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/
ohka5/index.html](http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka5/index.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 MASAHIRO)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：90135046

(H21-H22)

水野 一彦 (MIZUNO KAZUHIKO)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：10109879

(H20)

池田 浩 (IKEDA HIROSHI)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30211717

(H20)