

令和元年6月14日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05894

研究課題名(和文) 近赤外領域に吸収および蛍光を示す新規な分子骨格を有する色素の開発

研究課題名(英文) Development of novel near-infrared absorbing and fluorescing dyes

研究代表者

窪田 裕大 (Kubota, Yasuhiro)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：50456539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外領域に吸収・蛍光を示す色素は、色素増感太陽電池などの有機エレクトロニクス、癌治療などの医療などへの応用が可能であるため注目されている。しかしながら、このような特性を示す色素の分子骨格は限られており、今後の発展が望まれている。

本研究では近赤外領域に吸収および蛍光を示す新規色素として、チオフェン縮環BODIPY色素およびスクアリリウム色素の開発に成功した。チオフェン縮環BODIPY色素を色素増感太陽電池へ応用した結果、近赤外領域に高い光電変換を示した。また、スクアリリウム色素のホウ素錯体化が蛍光強度の向上に有用であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存の近赤外吸収・蛍光色素であるスクアリリウム色素のホウ素錯体化に世界で初めて成功し、スクアリリウム色素のホウ素錯体化が蛍光強度の向上に有用であることを見出した。

これらの結果は分子構造と機能との相関を明らかにするという点で学術的意義がある。また、高性能で高感度な分子イメージング(癌の診断、治療)の実現やこれまでにない電子機器(色素増感太陽電池)の開発に寄与するという社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Near-infrared (NIR) absorbing and fluorescing dyes have attracted much attention because of their widespread applications such as organic electronics (dye-sensitized solar cells) and medical treatment (cancer therapy). However, the molecular structure of NIR absorbing and fluorescing dyes is limited and future development has been desired.

In this study, we succeeded in developing novel NIR absorbing and fluorescing dyes including thiophene-fused BODIPY dyes and squaraines. When applied to dye-sensitized solar cells, thiophene-fused BODIPY dyes showed efficient photoelectric conversion in the NIR region. Additionally, the boron-complexation of squaraines led to the increase of the fluorescence intensity.

研究分野：機能性色素

キーワード：蛍光色素 色素増感太陽電池 スクアリリウム BODIPY 近赤外 ホウ素 ベンゾ[c,d]インドレニン
機能性色素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近赤外領域に吸収・蛍光を示す色素は、有機太陽電池、分子イメージング、近赤外色素レーザーなどへの応用が可能であるため注目されている。しかしながら、このような特性を示す色素の分子骨格は限られているため、吸収・蛍光の強度や波長の調整および色素の耐久性などの問題を抱えており、今後の発展が望まれている。

2. 研究の目的

本課題は、近赤外領域に吸収および蛍光を示す新規な分子骨格を有する色素の開発を行うものである。

3. 研究の方法

既存色素の π -共役系伸張による吸収・蛍光波長の長波長化および色素のホウ素錯体化により、新規な骨格を有する近赤外吸収・蛍光色素の実現を目指す。

4. 研究成果

スクアリリウム色素のホウ素錯体化による新規骨格を有する色素(スクアリリウムホウ素錯体)の開発(雑誌論文),スクアリリウム色素(雑誌論文)およびチオフェン縮環 BODIPY 色素(雑誌論文)の色素増感太陽電池用増感色素への応用が論文に掲載された。

(1) スクアリリウムホウ素錯体(新規な分子骨格)

スクアリリウム色素は優れた近赤外吸収・蛍光色素の一つである。また色素のホウ素錯体化は色素の分子骨格を剛直化し、多くの場合は蛍光量子収率の向上を導く。スクアリリウム色素 1 のホウ素錯体化により新規骨格を有する色素であるスクアリリウムホウ素錯体 3 を合成した(図 1a)。スクアリリウムホウ素錯体 3 の構造は単結晶 X 線解析などにより確認した(図 1b)。

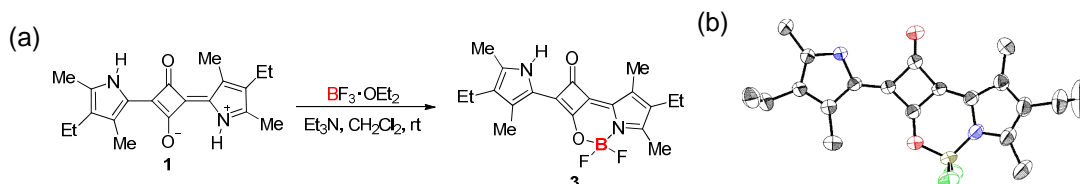


図 1. (a) スクアリリウムホウ素錯体の合成. (b) スクアリリウムホウ素錯体 3 の ORTEP 図.

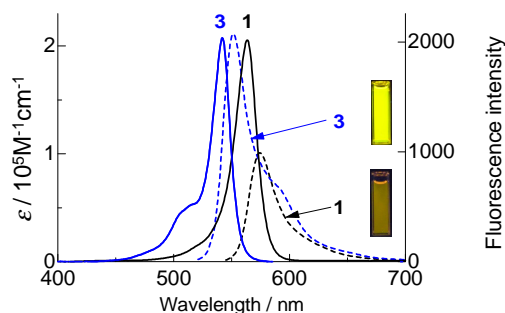


図 2. スクアリリウム色素 1 およびホウ素錯体 3 のヘキサン中での吸収・蛍光スペクトル.

スクアリリウム色素 1 とホウ素錯体 3 の吸収および蛍光スペクトルを図 2 に示した。ホウ素錯体化により最大吸収波長 (λ_{\max}) および最大蛍光波長 (F_{\max}) は若干短波長化し (1: $\lambda_{\max} = 564$ nm, $F_{\max} = 574$ nm, 3: $\lambda_{\max} = 542$ nm, $F_{\max} = 551$ nm), 蛍光量子収率 (ϕ_f) が大きく向上した (1: $\phi_f = 0.49$, 3: $\phi_f = 0.92$)。蛍光寿命を測定した結果、放射速度定数 (k_f) および無輻射速度定数 (k_{nr}) はそれぞれ以下のとおりであった: (1: $k_f = 0.23 \times 10^9$ s $^{-1}$, $k_{nr} = 0.24 \times 10^9$ s $^{-1}$, 3: $k_f = 0.35 \times 10^9$ s $^{-1}$, $k_{nr} = 0.03 \times 10^9$ s $^{-1}$)。ホウ素錯体化により無輻射速度定数が大きく減少したという結果は、蛍光量子収率の向上が分子の回転などによる無輻射失活の抑制に大きく起因することを示唆している。DFT および TDDFT 計算の結果は、1 および 3 の HOMO から LUMO への遷移は中心のシクロブテノン部位において、C=O 部位から C=C 部位への分子内電荷移動遷移の寄与があることを示唆している。

(2) スクアリリウム色素の色素増感太陽電池への応用

色素増感太陽電池用近赤外増感色素として、吸収の長波長化が期待できる 1*H*-Benzo[*c,d*]indol-2-ylidene 部位を有するスクアリリウム色素 **SQ1**–**SQ7** を合成した (図 3)。**SQ1**–**SQ7** はエタノール中で 771 nm から 820 nm に最大吸収波長を示した (図 4a)。

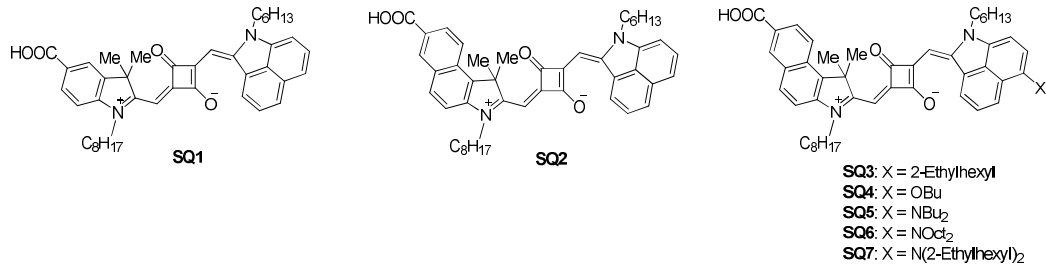


図 3. 1*H*-Benzo[*c,d*]indol-2-ylidene 型スクアリリウム色素。

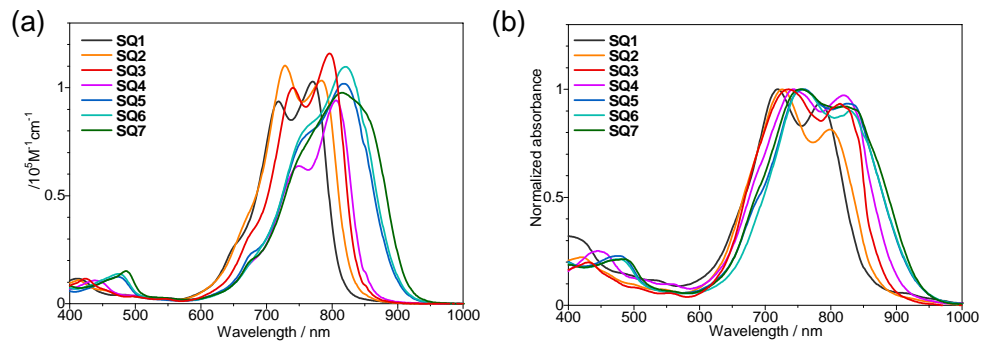


図 4. (a) エタノール中での吸収スペクトル。(b) TiO₂ 薄膜上での吸収スペクトル。

インドレニン部位へのベンゼン環の縮環により、吸収波長は若干長波長化した (**SQ1**: λ_{\max} = 771 nm, **SQ2**: λ_{\max} = 784 nm)。**SQ2** の 1*H*-Benzo[*c,d*]indol-2-ylidene 部位への電子供与基の導入により λ_{\max} は長波長化した (**SQ3**–**SQ7**: λ_{\max} = 796–820 nm)。酸化チタン膜上での吸収スペクトルはエタノール中でのスペクトルに比べてブロード化した (図 4b)。サイクリックボルタンメトリー (CV) および吸収スペクトルより求めた HOMO および LUMO のエネルギー準位を図 5b にまとめた。

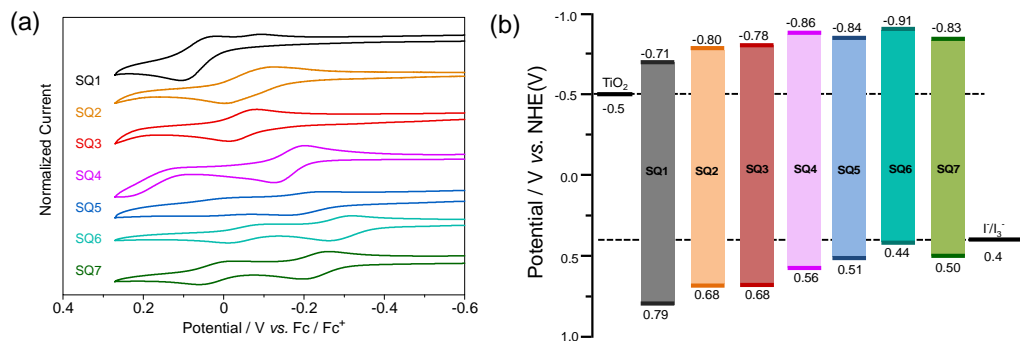


図 5. (a) DMF 中での CV スペクトル。(b) エネルギーレベル。

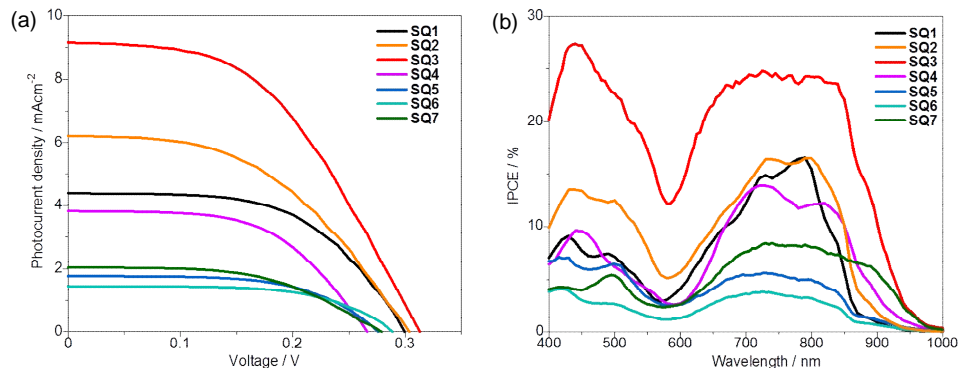


図 6. (a) I-V カーブ。(b) IPCE スペクトル。

SQ1–SQ7 は近赤外領域に光電変換を示した (図 6b). 特に SQ3 は 600 nm から 860 nm の範囲で IPCE 値が 20% 以上という高い近赤外増感能を示した. その結果, SQ3 が最も高い変換効率を示した ($\eta = 1.31\%$). SQ3 が最も高い変換効率を示したのは, 最適は HOMO および LUMO エネルギー準位によるものと考えられる.

(3) チオフェン縮環 BODIPY 色素

近赤外色素として, 強い電子供与基を有するチオフェン縮環 BODIPY 色素 5 および 6 を分子設計し合成した (図 7). ジクロロメタン溶液中において, 5 および 6 は近赤外領域に吸収 (5: $\lambda_{\max} = 783$ nm, 6: $\lambda_{\max} = 812$ nm) および蛍光 (5: $F_{\max} = 862$ nm, 6: $\lambda_{\max} = 916$ nm) を示した. 蛍光量子収率はそれぞれ 0.12 および 0.02 であった.

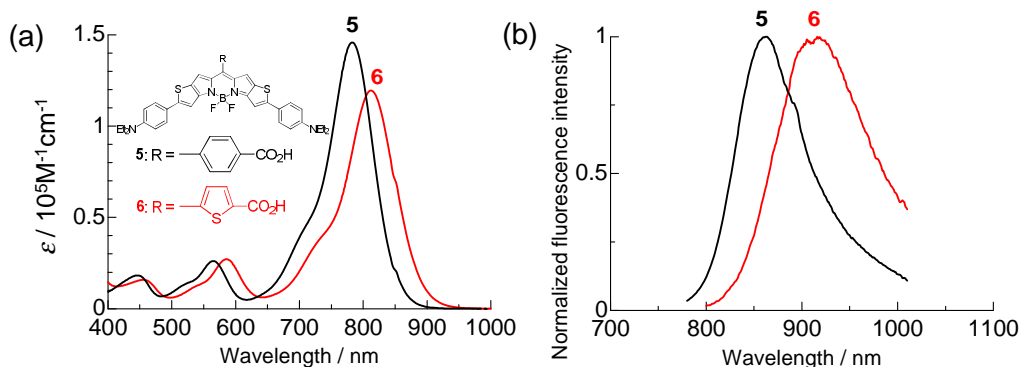


図 7. ジクロロメタン中での吸収スペクトル.

5 および 6 を色素増感太陽電池用増感色素として評価した結果, 最大 IPCE 値はそれぞれ 18.1% (790 nm) および 12.3% (810 nm) であった (図 8a). また, 5 および 6 の変換効率はそれぞれ 1.40% および 1.12% であった (図 8b).

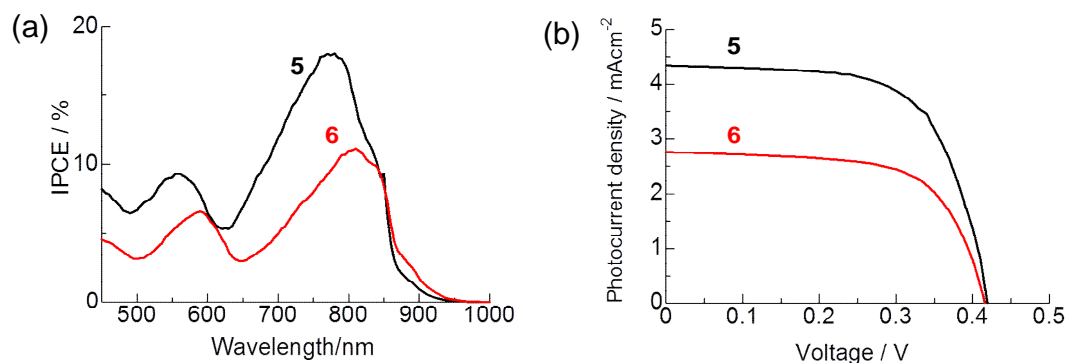


図 8. (a) IPCE スペクトル. (b) I-V カーブ.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

Y. Kubota, K. Kimura, J. Jin, K. Manseki, K. Funabiki, M. Matsui, *New J. Chem.* **43**, 1156–1165 (2019), 査読あり.

Synthesis of near-infrared absorbing and fluorescing thiophene-fused BODIPY dyes with strong electron-donating groups and their application in dye-sensitized solar cells

DOI: 10.1039/C8NJ04672G

Y. Haishima, Y. Kubota, K. Manseki, J. Jin, Y. Sawada, T. Inuzuka, K. Funabiki, M. Matsui *J. Org. Chem.* **83**, 4389–4401 (2018), 査読あり.

Wide-Range Near-Infrared Sensitizing 1*H*-Benzo[*c,d*]indol-2-ylidene-Based Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00070

Y. Kubota, M. Tsukamoto, K. Ohnishi, J. Jin, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Chem. Front.* **4**,

1522–1527 (2017), 査読あり .

Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Squarylium Boron Complexes

DOI: 10.1039/C7QO00225D

窪田裕大, 加工技術, 2017 年 10 月号, 8–15 (繊維社), 査読なし .

新規蛍光色素を合成する取り組み

〔学会発表〕(計 30 件)

- (1) 窪田裕大・直井良磨・立川元貴・犬塚俊康・船曳一正, 近赤外吸収・蛍光ビスピロールスクアリリウム色素の合成, 日本化学会第 99 春季年会(甲南大学), 2019, 3/16–3/19.
- (2) 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・犬塚俊康・船曳一正・松居正樹, アントラキノン骨格を有するホウ素錯体の合成と光学特性, 日本化学会第 99 春季年会(甲南大学), 2019, 3/16–3/19.
- (3) Yasuhiro Kubota, Yuka Mizuno, Hiroki Akada, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Synthesis, absorption and fluorescence properties of anthraquinone boron complexes, 6th International Symposium on Dyeing and Functionalization of Textiles and Polymers (ISDF 2018), Nagoya, Japan, 2018, 11/11–11/13.
- (4) 窪田裕大・木村興誠・萬関一広・船曳一正, チオフェン縮環 BODIPY 色素の合成と近赤外色素増感太陽電池用増感色素への応用, 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋大学), 2018, 11/3–11/4.
- (5) 窪田裕大・小出健太・船曳一正, ピロロピロール骨格を母体とする近赤外色素の開発, 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋大学), 2018, 11/3–11/4.
- (6) 窪田裕大・直井良磨・船曳一正, 1,2-型および 1,3-型スクアリリウム色素の開発, 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋大学), 2018, 11/3–11/4.
- (7) 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・船曳一正・松居正樹, アントラキノンを母体とするホウ素錯体の合成と光学特性, 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋大学), 2018, 11/3–11/4.
- (8) 窪田裕大・木村興誠・小出健太・立川元貴・船曳一正・松居正樹, 縮環ピロールからなる色素の開発, 2018 年色材研究発表会(近畿大学), 2018, 9/6–9/7.
- (9) 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・船曳一正・松居正樹, アントラキノンホウ素錯体の合成と光学特性, 2018 年色材研究発表会(近畿大学), 2018, 9/6–9/7.
- (10) 窪田裕大・船曳一正・松居正樹, ホウ素錯体の合成, 2018 年色材研究発表会(近畿大学), 2018, 9/6–9/7.
- (11) Yasuhiro Kubota, Synthesis of solid-state fluorescent boron dyes, The Asian Pacific Society for Materials Research 2018 (APSMR 2018) Annual Meeting, Hokkaido, Japan, 2018, 7/19–7/22, Invited lecture.
- (12) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Aggregation-induced emission properties of boron complexes, Spring Meeting 2018, Strasbourg, France, 2018, 6/18–6/22.
- (13) 窪田裕大・木村興誠・船曳一正, チオフェン縮環 BODIPY 色素の近赤外色素増感太陽電池用増感色素への応用, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学), 2018, 3/20–3/23.
- (14) 窪田裕大・小出健太・船曳一正, ピロロピロールを母体とする色素の合成, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学), 2018, 3/20–3/23.
- (15) 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・船曳一正・松居正樹, アントラキノン二核ホウ素錯体の合成と光学特性, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学), 2018, 3/20–3/23.
- (16) 窪田裕大・谷内優介・船曳一正, クロコニウム色素の合成と光学特性, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学), 2018, 3/20–3/23.
- (17) 窪田裕大・木村興誠・萬関一広・犬塚俊康・船曳一正, 近赤外色素増感太陽電池用チオフェン縮環 BODIPY の色素の開発, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(岐阜大学), 2017, 11/11–11/12.
- (18) 窪田裕大・小出健太・犬塚俊康・船曳一正, ピロール縮環 BODIPY 色素の開発, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(岐阜大学), 2017, 11/11–11/12.

- (19) 齋島 優生・窪田 裕大・犬塚 俊康・船曳 一正・萬関 一広・松居 正樹, 種々の置換基を有するベンズ $[c,d]$ インドレニン型スクアリリウム色素の色素増感太陽電池への応用, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(岐阜大学), 2017, 11/11-11/12.
- (20) Yasuhiro Kubota, Motoki Tachikawa, Toshiyasu Inuzuka, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Optical Properties of Squarylium Dyes and Their Boron Complexes, 90th JSCM Anniversary Conference, Tokyo, Japan, 2017, 10/17-10/18.
- (21) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Synthesis and Optical Properties of Boron Complexes, 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS8), Thiruvananthapuram, India, 2017, 9/20-9/22, Invited lecture.
- (22) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Squarylium Boron Complexes, 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology (SMST2), Canary Islands, Spain, 2017, 7/19-7/21.
- (23) 窪田裕大・牧野俊樹・船曳一正・犬塚俊康・松居正樹, 近赤外領域に吸収を示すスクアリリウムカチオン色素の開発, 日本化学会第97春季年会(慶応義塾大学), 2017, 3/16-3/19.
- (24) 窪田裕大・木村興誠・船曳一正・犬塚俊康・松居正樹, チオフェン縮環 BODIPY の色素増感太陽電池への応用, 日本化学会第97春季年会(慶応義塾大学), 2017, 3/16-3/19.
- (25) 齋島優生・窪田裕大・船曳一正・犬塚俊康・松居正樹, ベンズ $[c,d]$ インドレニンを基盤とするスクアリリウム色素の近赤外色素増感太陽電池への応用, 日本化学会第97春季年会(慶応義塾大学), 2017, 3/16-3/19.
- (26) 窪田裕大・小出健太・船曳一正・犬塚俊康・松居正樹, ピロール縮環 BODIPY の合成と光学特性, 日本化学会第97春季年会(慶応義塾大学), 2017, 3/16-3/19.
- (27) 窪田裕大・牧野俊樹・船曳一正・松居正樹, ナフチリジンハウ素錯体の合成と光学特性, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(豊橋技術科学大学), 2016, 11/5-11/6.
- (28) 窪田裕大・立川元貴・船曳一正・松居正樹, アミノ基を有するビスピロールスクアリリウム色素のカチオン化による長波長化の検討, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(豊橋技術科学大学), 2016, 11/5-11/6.
- (29) 窪田裕大・船曳一正・松居正樹, スクアリリウム色素およびそのハウ素錯体合成と吸収・蛍光特性, 2016年色材研究発表会(大阪大学), 2016, 10/13-10/14.
- (30) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Synthesis and fluorescence properties of bisboron complexes having β -iminoenolate ligands, 2nd Internacional Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, Lisbon, Portugal, 2016, 9/5-9/8.

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 機能性色素の新規合成・実用化動向(監修松居正樹), 窪田裕大(担当範囲: 第4章ハウ素錯体色素の開発), シーエムシー出版 2016年10月

〔その他〕

ホームページ

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~matsui/la/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。