

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02688

研究課題名(和文)反芳香族化合物の系統的発光特性評価と希土類様発光色素の創製への展開

研究課題名(英文) Systematic luminescence characterization of antiaromatic compounds aimed at the design of novel rare-earth-like luminescent dyes

研究代表者

山下 健一 (YAMASHITA, Ken-ichi)

大阪大学・理学研究科・講師

研究者番号：40468145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体、特に希土類錯体は、多彩な発光特性を示す一方で、一般的な有機化合物は、Kasha則に則り最低励起状態S1からの発光のみが通常紫外～可視光領域に観測される。本研究は、反芳香族化合物に注目して、有機化合物で希土類錯体に匹敵するような多様な発光特性を実現することを目的とした。反芳香族性の強さの異なるイソフロリン誘導体の発光特性の評価を系統的に行った。反芳香族性を示したイソフロリンは、いずれも可視及び近赤外域での反カシャ二重蛍光特性を示した。一方、反芳香族性を示さないイソフロリンは蛍光を示さなかった。これより、反芳香族性を導入することが二重蛍光特性を実現するのに有効であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一つの色素から複数の発光を示す多重発光特性は、有機分子においては、実現するための一般的な分子設計は、申請者の知る限り現時点でほとんど知られていなかった。本研究では、反芳香族性が有機分子で多重発光、近赤外発光を実現するための合理的な分子設計指針であること明らかにした。これらの成果は、反芳香族ポルフィリノイドから、有機物で他に比類のない希土類錯体のような特異的な発光特性を実現できる可能性を示すことができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：While metal complexes, especially rare-earth complexes, exhibit diverse luminescence properties, common organic compounds usually emit only from the lowest excited state S1 in the UV to visible regions according to the Kasha's rule. In this study, we focus on antiaromatic compounds with the aim of realizing diverse luminescence properties in organic compounds comparable to those of rare-earth complexes.

The luminescence properties of isophlorin derivatives with different antiaromaticity were systematically evaluated. All of the antiaromatic isophlorins showed anti-Kasha dual fluorescence properties in the visible and near-infrared regions. On the other hand, isophlorin lacking antiaromaticity did not exhibit fluorescence. These results indicate that the introduction of antiaromaticity is an effective strategy to achieve dual fluorescence properties in organic compounds.

研究分野：構造有機化学・錯体化学・光化学

キーワード：反芳香族化合物 反Kasha発光 近赤外発光 有機発光色素

## 1. 研究開始当初の背景

発光色素の研究は、有機 EL などの発光素子、生体内での標識、センシングなど非常に幅広応用展開がなされており、基礎研究も含めて盛んに研究されている。また、発光色素も多岐にわたり、大きく無機系、金属錯体系、有機系に分類できる。この中で、金属錯体、特に希土類イオンを含む発光色素は、非常に特異的な発光特性を示す。具体的には、希土類イオンの種類に依存して、可視から近赤外領域(~1550 nm)にわたる鋭い発光を示す。また、後述するように通常の発光色素は励起波長によらず発光帯が一つだけであるのに対し、希土類錯体では波長の異なる複数の発光帯がみられる。また、励起光よりもエネルギーの高い短波長の発光を示すフォトンアップコンバージョンも知られている。このような特異性から、供給面などの問題を抱えながらも、代替が難しく、広く利用されている。

一方で、有機系の発光色素は、ほかの色素に比べて設計の自由度が圧倒的に高いという利点があるが、その発光特性は、他と比較すると単純である。すなわち通常、最低励起状態  $S_1$  から基底状態  $S_0$  への遷移に由来する発光 ( $S_1$  発光) のみが優位に観測される。これは、さらに上位の励起状態  $S_n$  に関しては、下位の励起状態とのエネルギー差が小さいため、非常に速やかに  $S_1$  まで無輻射失活が起こる(内部転換)ためである。これは、Kasha 則と呼ばれる。この制約により、同じ環境下では、発光色は励起波長に依存せず同じとなる。また、一般に発光波長は、紫外から可視領域に見られる。これは、 $S_1$ - $S_0$  エネルギー差に相当する HOMO-LUMO ギャップが多くの有機化合物においてその程度であるためである。

それでは、単一の有機化合物で上述のような希土類元素が示すような発光特性を実現することは可能なのか？この問いのうち近赤外発光に関しては、色素分子の HOMO-LUMO ギャップを小さくするという分子設計が明確であり、実際近年いくつかの有機近赤外発光色素が報告されるようになった。しかし、発光波長のさらなる長波長シフト、および量子収率の向上、色素自体の安定性などの問題点も残されている。

もう一方の問い、すなわち励起波長に依存した多重発光特性は、 $S_1$  以外の励起状態( $S_2$  など)からの発光を実現する、すなわち Kasha 則に従わない有機発光色素を創製することが必要となる。そのためには、各励起状態(特に  $S_1$  と  $S_2$ )のエネルギー差を大きくすることで、内部転換を抑制することが求められる。しかしながら、それを単一の有機分子で実現するための一般的な分子設計は、申請者の知る限り現時点でほとんど知られていない。また、これまでに報告されている  $S_2$  発光色素(アズレン、ポルフィリンなど)の量子収率は非常に小さく、通常の測定条件では観測が困難である。

本研究では、実現のための分子設計として環状  $4n+2$  電子系を有する反芳香族化合物に着目した。反芳香族化合物に見られる特徴の一つとして、類似芳香族化合物と比較して HOMO-LUMO ギャップが著しく小さいことが挙げられる(図 1)。これは、結合交代のない理想な状態で二重縮退していた軌道が、結合交代による安定化(ヤーンテラー効果)により分裂しそれぞれが HOMO および LUMO となるためである。このため、HOMO-LUMO 遷移に相当する  $S_1$  状態とおよそ HOMO-LUMO+1 遷移に相当する  $S_2$  のエネルギー差が一般的な有機化合物と比べて相当大きくなる

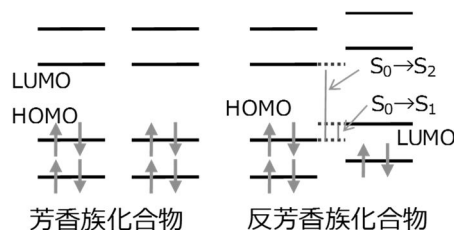


図 1 芳香族および反芳香族化合物の電子状態

有機化合物と比べて相当大きくなることを期待されるが、実際に多くの既報の反芳香族化合物の吸収スペクトルは、これを支持している。これはすなわち、反芳香族化合物が Kasha 則を破る可能性を示唆している。実際に 1990 年に、初めて反芳香族化合物である *s*-インダセン誘導体において発光特性が評価され、実際に弱いながらも  $S_2$  発光が観測されている。しかしその後、今日に至るまで反芳香族化合物の発光特性の報告は数例に限られており、十分な研究展開は、なされなかった。この原因として、そもそも反芳香族化合物が一般に不安定であり、比較的容易に扱えるものの中でもさらに発光を示すものが限られていたためであると考えられる。系統的な構造-物性相関解明、および実用に向けた応用研究を行うためには、ライブラリ構築が可能な発光性の反芳香族化合物群を発見する必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、近年多数報告されている反芳香族ポルフィリノイドに注目した。その中でも、イ

ソフロリン(図2)は、様々な電子状態および対称性を有する誘導体が報告されており、申請者自身もごく最近新規イソフロリン **1** を合成している。さらに、**1** の予備的な発光特性の調査から、強い  $S_2$  発光と思われる発光帯が観測された。申請者は、この予備的知見を糸口として、申請者が知る限り初めての反芳香族化合物の系統的な発光特性の評価を行う。これにより、反芳香族ポルフィリノイドから、有機物で他に比類のない希土類錯体のような特異的な発光特性(図3)を実現し、有機発光色素の新たな可能性を示すことを目的とした。

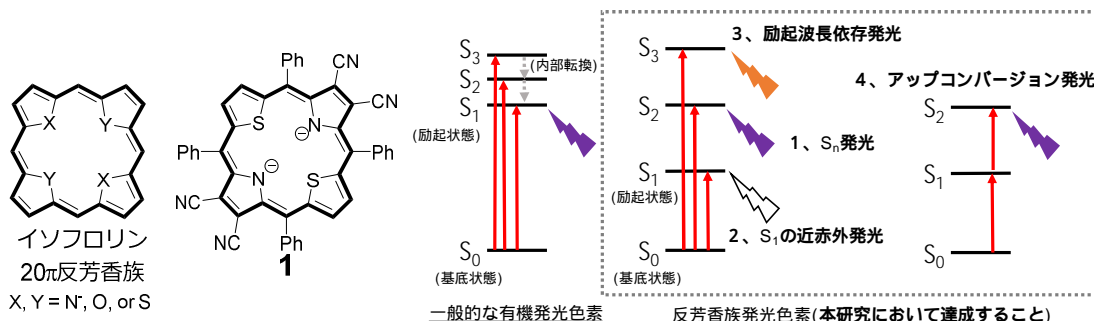


図2 反芳香族ポルフィリノイドの例 図3 一般的な有機発光色素の発光特性(左)と本研究で解明を目指した反芳香族化合物の発光特性(右)

### 3. 研究の方法

初めに、申請者が合成したイソフロリン誘導体 **1** において予備実験から  $S_2$  発光が示唆されていることから、この詳細な発光特性の評価を行った。具体的には、溶液中での発光の励起波長依存性を評価し、吸収スペクトルとの対応から発光の帰属を行った。また、同時に発光量子収率の決定を行った。

反芳香族イソフロリン誘導体は、化合物 **1** と同様に発光特性を示すと期待して、種々のイソフロリン誘導体を合成し、その発光特性の評価を行った。骨格をイソフロリンに限定することで、明確な構造-物性相関が得られることを期待した。周辺置換基または中心元素の異なるイソフロリン誘導体を合成し、得られた化合物において、その構造および芳香族性を X 線結晶構造解析、NMR、量子化学計算などから明らかにした。また、発光特性の評価を行い、これらから構造および芳香族性と、各励起状態間のエネルギーギャップおよび発光特性の間の相関関係の解明を試みた。

### 4. 研究成果

化合物 **1** の吸収スペクトルは、反芳香族分子に特有な形状であり、近赤外領域に非常に弱い  $S_1$  吸収帯、可視領域に  $S_2$ ,  $S_3$  吸収帯が観測された(図4)。発光スペクトルでは  $S_1$  吸収帯よりも短波長側の  $S_2$  吸収帯近傍に、反 Kasha 発光( $S_2$  発光)のピークが観測された(図4)。化合物 **1** の2電子酸化体である芳香族化合物の発光スペクトルを測定したところ、 $S_1$  状態からの近赤外発光( $\lambda_{max}=850$  nm)のみが観測された。このことから、反 Kasha 発光色素を得るための指針として分子構造に反芳香族性を導入することが有効と示唆された。また、化合物 **1** の  $S_2$  発光は目視可能であり、発光の量子収率は 3.5% と算出された。

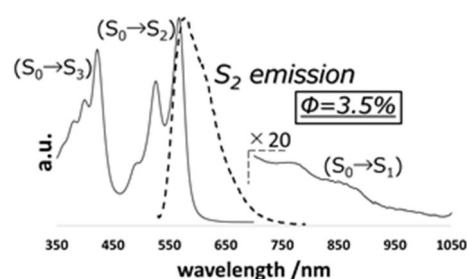


図4 化合物 **1** の吸収・発光スペクトル

既報のものも含めて種々のコア置換イソフロリンの合成を行い、その反芳香族性の評価を行った。その結果、3種類の強い反芳香族性を示すイソフロリンと、1種類の非芳香族イソフロリンを得た(図5)。得られたイソフロリンに対して、発光特性の評価を行ったところ、反芳香族イソフロリンは、すべて  $S_2$  からの可視発光に加えて、 $S_1$  からの近赤外発光が観測された(図6)。一方で非芳香族イソフロリンからは、発光は観測されなかった。DFT 計算などから、反芳香族イソフロリンのみが、反カシャ発光を示すのに必要な大きな励起状態間のエネルギーギャップを有することが明らかとなった。以上のことから、反 Kasha 発光特性は、少なくとも反芳香族イソフロリン類において普遍的にみられる現象であることを明らかにし、また当初の目標で

もあつた多重発光特性、近赤外発光特性を実現した。今後、単純な 拡張では達成が困難なより近赤外領域で発光する色素の創成や、多重発光特性を利用した応用研究が期待される。

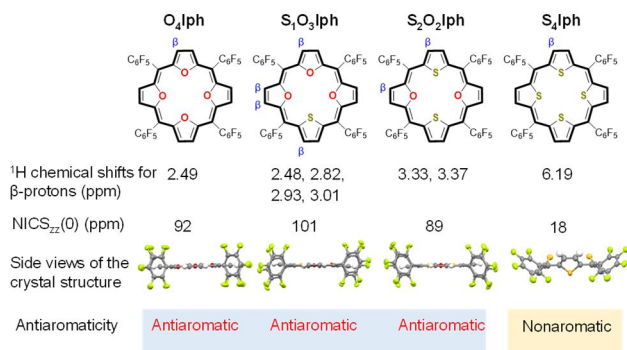


図5 合成したイソフロリンと反芳香族性

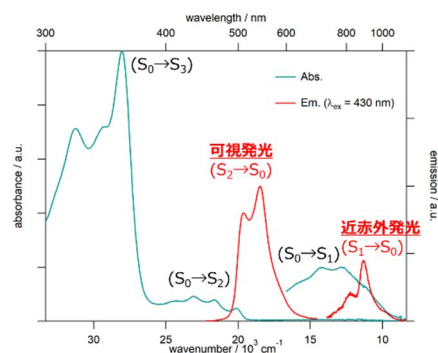


図6 O<sub>4</sub>Iph の吸収・発光スペクトル

また、新たな反芳香族化合物の合成も検討した。一例として、上述のコア置換イソフロリンに

関して周辺置換基の異なる誘導体を合成し、その構造と反芳香族性の評価を行った(図7)。その結果、*meso* 位の置換基のサイズが、イソフロリンの平面性、さらには反芳香族性に顕著な影響を与えることを明らかにした(図8)。具体的には立体障害が小さな2-チエニル基を導入したイソフロリンは、既報のフェニル基を有するイソフロリンよりも弱い反芳香族性を示すことを、NMR、結晶構造解析、および量子化学計算から明らかにした。また、量子化学計算から、かさ高い置換基を導入することで、イソフロリンの反芳香族性が顕著に強くなることが示唆された。これらの結果は、置換基によって反芳香族性のチューニングが可能であることを示しており、今後この知見を元に反カシヤ発光特性の制御を目指している。

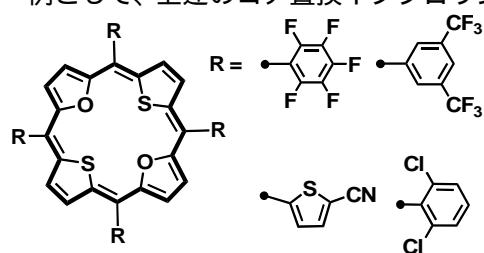


図7

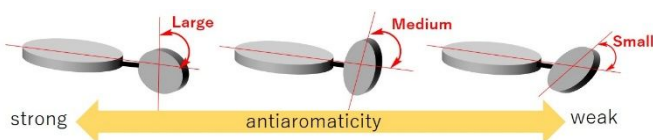


図8

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Yamashita Ken ichi, Furutani Kazuhiro, Ogawa Takuji	4. 巻 10
2. 論文標題 Outstanding Enhancement in the Axial Coordination Ability of the Highly Rigid Cofacial Cyclic Metalloporphyrin Dimer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ajoc.202100186	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 Yamashita Ken ichi, Nakajima Kana, Honda Yusuke, Ogawa Takuji	4. 巻 26
2. 論文標題 Facile Redox Induced Aromatic-Antiaromatic Interconversion of a Tetracyano 21,23 Dithiaporphyrin under Ambient Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3633 ~ 3640
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201905823	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9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Ken-ichi Yamashita, Kazuhiro Furutani, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Outstanding Enhancement in the Axial Coordination Ability of the Highly Rigid Cofacial Cyclic Metalloporphyrin Dimer
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Maika Isoda, Yusuke Honda, Ken-ichi Yamashita, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Meso-substituent effect on the antiaromaticity and intermolecular interaction of dithiadioxaisophlorins
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Haruna Sugimura, Kana Nakajima, Ken-ichi Yamashita, Takuji Ogawa
2. 発表標題 Synthesis and antiaromaticity of beta-tetracyanoisophlorins
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中島可奈・本多祐介・山下健一・小川琢治
2. 発表標題 -テトラシアノジチアポルフィリン誘導体の還元により得られる反芳香族イソフロリンの構造と性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本多祐介・中島可奈・山下健一・小川琢治
2. 発表標題 反芳香族ポルフィリノイドにみられるKasha則の破れ
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 遠山啓史・山下健一・小川琢治
2. 発表標題 希土類ポルフィリンダブルデッカー型錯体の酸化体における環回転のダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉村晴菜・中島加奈・山下健一・小川琢治
2. 発表標題 -テトラシアノイソフロリン金属錯体における安定性および反芳香族性の金属依存性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯田舞花、本多祐介、山下健一、小川琢治
2. 発表標題 ジチアジオキサイソフロリンの反芳香族性に及ぼすmeso置換基の効果
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉村晴菜・中島加奈・山下健一・小川琢治
2. 発表標題 -テトラシアノイソフロリンの合成と反芳香族性の評価
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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