

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05628

研究課題名（和文）ホウ素錯体化による新規蛍光色素の開発

研究課題名（英文）Boron-complexation for developing novel fluorescent 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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：新規な蛍光色素として、ピラジンホウ素錯体、ビスピロールスクアリリウム色素、ピロロピロール色素を合成した。ピラジンホウ素錯体において、ホウ素原子上の置換基が高高いホウ素原子が固体状態で大きな蛍光量子収率を示した。1,3-型スクアリリウム色素は対応する1,2-型スクアリリウム色素よりも長波長領域に蛍光を示した。非対称ピロロピロール色素はTICT蛍光のため、非常に大きなストークスシフト（230 nm）を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
色素の構造と光学特性との相関がより明らかになったという学術的意義がある。合成した近赤外蛍光色素をNIR発光ダイオードや蛍光プローブに応用することで光無線通信や医療診断の進歩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）：Pyrazine-boron complexes, bis(pyrrol-2-yl)squaraines and 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole dyes were synthesized as a novel fluorescent dye. In the pyrazine boron complex, boron complexes having bulky substituents on the boron atom tended to show a higher fluorescence quantum yield in the solid state. 1,3-Squaraines showed red-shifted maximum fluorescence wavelength compared to the corresponding 1,2-squaraines. Unsymmetrical 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole showed a very large Stokes shift (230 nm) due to TICT fluorescence.

研究分野：機能性色素

キーワード：近赤外吸収 近赤外蛍光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蛍光色素は、有機オプトエレクトロニクスなどの発展において重要な材料である。しかしながら、既存の色素は、量子収率や耐久性が低いなどの改善点を有している。

2. 研究の目的

本研究では、高い蛍光量子収率を有する蛍光色素の開発を行う。

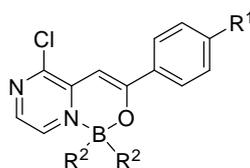
3. 研究の方法

既存の蛍光色素は、柔軟な骨格を有するため蛍光量子収率が小さくなる傾向にある。本研究では剛直な骨格を有する蛍光色素の開発を行う。

(1) ピラジンホウ素色素 (*J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **93**, 288–291 (2020))

ピラジンホウ素錯体 **1-6** はヘキサン溶液中で蛍光を示し、最大蛍光波長( $F_{\max}$ )および量子収率( $\phi_f$ )はそれぞれ、438–529 nm および 0.13–0.80 であった。また、**1-6** は固体状態でも蛍光を示し、 $F_{\max}$  および  $\phi_f$  はそれぞれ、524–672 nm および 0.04–0.29 であった。固体状態の  $F_{\max}$  および  $\phi_f$  はヘキサン中に比べて、分子間相互作用のためそれぞれ長波長化および低下する傾向にあった。また、結晶のパッキングと蛍光量子収率  $\phi_f$  との相関について調べた結果、フェニル誘導体 **4-6** ( $F_{\max}$ : 524–628 nm,  $\phi_f$ : 0.13–0.29) は対応するフッ素誘導体 **1-3** ( $F_{\max}$ : 531–672 nm,  $\phi_f$ : 0.04–0.13) に比べて弱い分子間相互作用が観測された。このため最大蛍光波長  $F_{\max}$  は短波長化し、高い  $\phi_f$  値を示した。ジメチルアミノ基を有するフェニル誘導体 **6** は無置換体フッ素誘導体 **1** よりも弱い分子間相互作用を示したにも関わらず、**6** と **1** の  $\phi_f$  値は同じであった。これは **6** の  $F_{\max}$  が長波長化し無輻射失活が促進されたためだと考えられる。

**Table.** Fluorescence properties of pyrazine boron complexes<sup>a</sup>



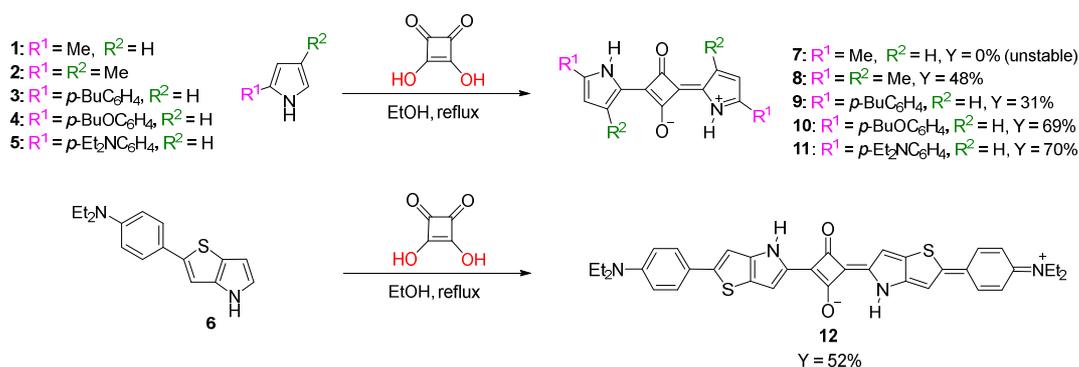
- 1: R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = F
- 2: R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = F
- 3: R<sup>1</sup> = NMe<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = F
- 4: R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph
- 5: R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph
- 6: R<sup>1</sup> = NMe<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Ph

Compd	In hexane		Solid state	
	$F_{\max}$ / nm	$\phi_f$	$F_{\max}$ / nm	$\phi_f$
<b>1</b>	446, 472	0.29	542	0.13
<b>2</b>	438, 464	0.13	531	0.12
<b>3</b>	506, 534	0.80	672	0.04
<b>4</b>	505, 531	0.62	536	0.29
<b>5</b>	502, 526	0.32	524	0.26
<b>6</b>	529, 549	0.71	628	0.13

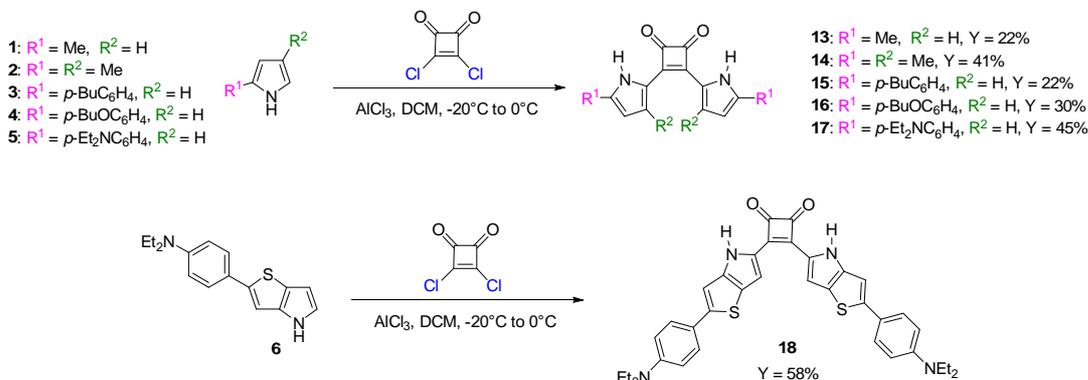
<sup>a</sup>Measured at a concentration of  $1.0 \times 10^{-5}$  M.

(2) ビスピロールスクアリリウム色素 (*Org. Chem. Front.* **8**, 6226–6243 (2021))

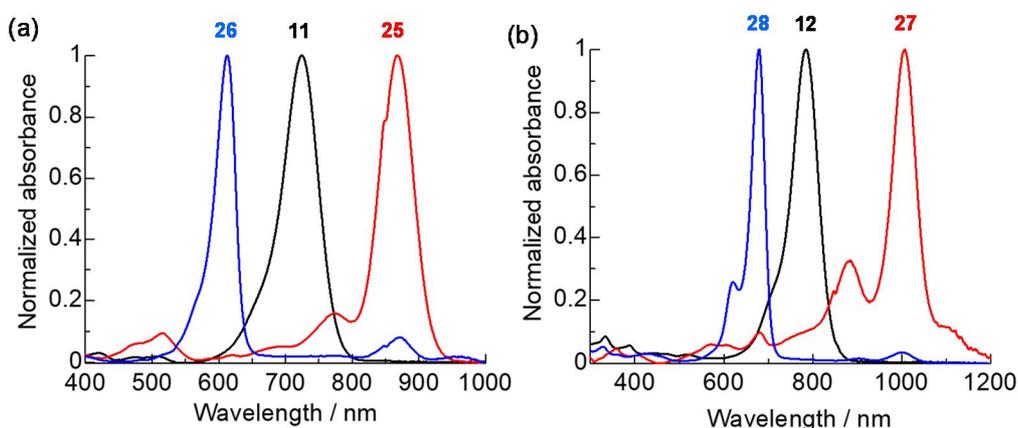
ピロール誘導体 **1–6** とスクアリン酸との反応により 1,3-型スクアリリウム色素 **8–12** が得られた (**Scheme 1**). 一方, ピロール誘導体 **1–6** とスクアリン酸との反応により 1,2-型スクアリリウム色素 **13–18** が得られた (**Scheme 1**). アルキル置換スクアリリウム色素 **8, 13, 14** はほとんど蛍光を示さなかったが, アリール基が置換されたスクアリリウム色素は蛍光を示した. 1,3-型スクアリリウム色素 **9–12** ( $F_{\max}$ : 648–833 nm,  $\Phi_f$ : 0.18–0.39) は対応する 1,2-型スクアリリウム色素 **15–18** ( $F_{\max}$ : 540–661 nm,  $\Phi_f$ : 0.20–0.45) よりも長波長領域に蛍光を示した (**Table 1**). ジエチルアミノ誘導体 **11** および **12** はモノプロトン化により最大吸収波長が長波長化し, ジプロトン化により短波長化した (**Figure 1**).



**Scheme 1.** Synthesis of 1,3-bis(pyrrol-2-yl)squaraines.



**Scheme 2.** Synthesis of 1,2-bis(pyrrol-2-yl)squaraines.



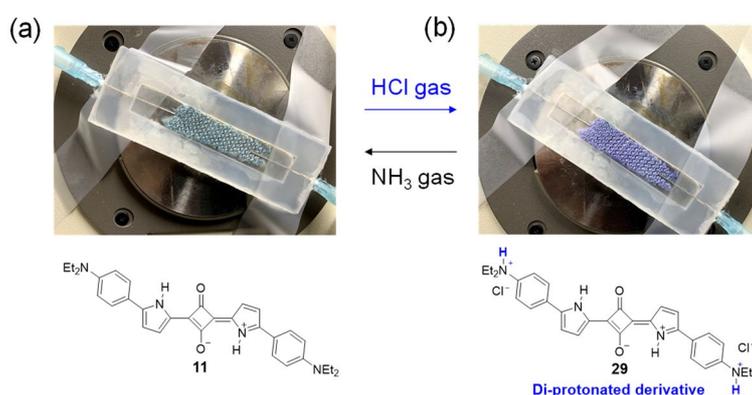
**Figure 1.** Changes in absorption spectra of dyes (a) **11** and (b) **12** in dichloromethane upon TFA addition.

**Table 1.** Optical properties of squaraine in chloroform<sup>a</sup>

Compd	$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ ) (nm)	$F_{\max}$ (nm)	$\phi_f^{b,c}$	$\tau_s^d$ (ns)	$k_f^e$ ( $10^9 \text{ s}^{-1}$ )	$k_{nr}^f$ ( $10^9 \text{ s}^{-1}$ )
<b>8</b>	554 (200,600)	570	< 0.01	— <sup>h</sup>	—	—
<b>9</b>	633 (208,000)	648	0.39	1.55	0.25	0.39
<b>10</b>	646 (234,000)	666	0.35	1.40	0.25	0.46
<b>11</b>	722 (254,000)	768	0.30	1.47	0.20	0.48
<b>12</b>	781 (273,000)	833	0.18	0.99	0.18	0.83
<b>13</b>	437 (51,600)	— <sup>g</sup>	—	—	—	—
<b>14</b>	439 (54,100)	— <sup>g</sup>	—	—	—	—
<b>15</b>	487 (56,400)	540	0.20	0.44	0.45	1.81
<b>16</b>	494 (68,000)	541	0.45	1.40	0.32	0.39
<b>17</b>	544 (78,000)	616	0.43	1.47	0.29	0.39
<b>18</b>	585 (85,200)	661	0.44	1.52	0.29	0.37
<b>19</b>	364 (49,000)	— <sup>g</sup>	—	—	—	—
<b>20</b>	372 (49,100)	— <sup>g</sup>	—	—	—	—
<b>21</b>	400 (50,800)	435	< 0.01	— <sup>h</sup>	—	—
<b>22</b>	409 (51,000)	465	< 0.01	— <sup>h</sup>	—	—
<b>23</b>	451 (55,600)	535	0.07	0.24	0.29	3.88
<b>24</b>	467 (60,500)	572	0.38	0.98	0.38	0.63

<sup>a</sup>Measured at a concentration of  $2.0 \times 10^{-6}$  M. <sup>b</sup>The excitation wavelengths ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) were as follows: **8** (550 nm), **9** (630 nm), **10** (645 nm), **11** (720 nm), **12** (770 nm), **13** (430 nm), **14** (430 nm), **15** (490 nm), **16** (490 nm), **17** (550 nm), **18** (580 nm), **19** (360 nm), **20** (370 nm), **21** (400 nm), **22** (410 nm), **23** (460 nm), and **24** (470 nm). <sup>c</sup>Measured using an integrating sphere method. <sup>d</sup>Measured using a single-photon-counting method. <sup>e</sup>Radiative rate constant ( $k_f = \Phi_f/\tau_s$ ). <sup>f</sup>Non-radiative rate constant ( $k_{nr} = (1 - \Phi_f)/\tau_s$ ). <sup>g</sup>Not observed. <sup>h</sup>Too short to be measured ( $\tau_s < 0.1$  ns).

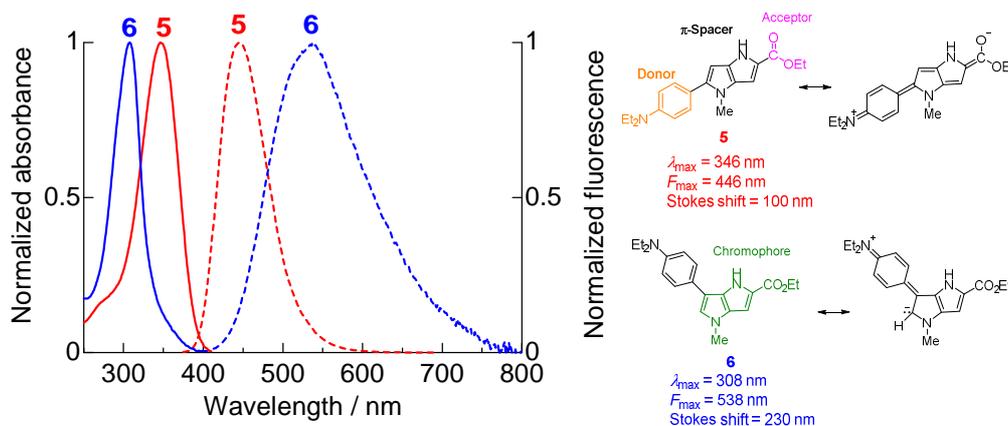
ジエチルアミノ誘導体 **11** はポリエチレン繊維に染色が可能であり，繊維上でプロトンセンサーとして機能した (Figure 2).



**Figure 2.** Photograph of the textile sensor (a) before acid addition and (b) exposed to 20 ppm HCl gas for 500 sec.

(3) ピロロピロール色素 (New J. Chem. **46**, 1533–1542 (2022) )

ピロロピロール色素 **6** ( $\lambda_{\max} = 308 \text{ nm}$ ,  $F_{\max} = 538 \text{ nm}$ ) はピロロピロール色素 **5** ( $\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$ ,  $F_{\max} = 446 \text{ nm}$ ) よりも短波長に最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) を示したが、TICT 蛍光のため最大蛍光波長 ( $F_{\max}$ ) は長波長化した。TICT 蛍光のため、ピロロピロール色素 **6** のストークスシフトは 230 nm と大きくなった。



#### 4. 研究成果

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) Y. Kubota, K. Koide, Y. Mizuno, M. Nakazawa, T. Inuzuka, K. Funabiki, H. Sato, M. Matsui, *New J. Chem.* **46**, 1533–1542 (2022), 査読あり。  
Synthesis and Fluorescence Properties of Unsymmetrical 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole Dyes  
DOI: 10.1039/D1NJ04663B
- (2) Y. Kubota, M. Nakazawa, J. Lee, R. Naoi, M. Tachikawa, T. Inuzuka, K. Funabiki, M. Matsui, T. Kim, *Org. Chem. Front.* **8**, 6226–6243 (2021), 査読あり。  
Synthesis of Near-Infrared Absorbing and Fluorescent Bis(pyrrol-2-yl)squaraines and Their Halochromic Properties  
DOI: 10.1039/D1QO01169C
- (3) Y. Kubota, Y. Haishima, K. Funabiki, M. Matsui, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **93**, 288–291 (2020), 査読あり。  
Relationship between Crystal Packing and Solid-State Fluorescence Quantum Yield in Pyrazine Monoboron Complexes  
DOI: 10.4011/shikizai.93.288

〔図書〕(計 1 件)

- (1) Y. Kubota, *Progress in the Science of Functional Dyes (BODIPY Dyes and Their Analogues, 119–220)*  
BODIPY Dyes and Their Analogues  
In: Ooyama Y., Yagi S. (eds) *Progress in the Science of Functional Dyes*. Springer, Singapore  
Print ISBN: 978-981-33-4391-7  
Online ISBN: 978-981-33-4392-4

〔招待講演〕(計 1 件)

- (1) 第 120 回東海技術サロン; 機能性有機色素, 2021 年 9 月 13 日 (オンライン).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yasuhiro Kubota, Masato Nakazawa, Junheon Lee, Ryoma Naoi, Motoki Tachikawa, Toshiyasu Inuzuka, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Taekyeong Kim	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of near-infrared absorbing and fluorescent bis(pyrrol-2-yl)squaraines and their halochromic properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 6226-6243
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1qo01169c	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 該当する

1. 著者名 Yasuhiro Kubota, Kenta Koide, Yuka Mizuno, Masato Nakazawa, Toshiyasu Inuzuka, Kazumasa Funabiki, Hiroyasu Sato, Masaki Matsui	4. 巻 46
2. 論文標題 Synthesis and fluorescence properties of unsymmetrical 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole dyes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New J. Chem.	6. 最初と最後の頁 1533-1542
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1nj04663b	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 Y. Kubota, Y. Haishima, K. Funabiki, M. Matsui	4. 巻 93
2. 論文標題 Relationship between Crystal Packing and Solid-State Fluorescence Quantum Yield in Pyrazine Monoboron Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Colour Mater	6. 最初と最後の頁 288-291
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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中澤 誠人、犬塚 俊康、船曳 一正、窪田 裕大
2. 発表標題 近赤外領域に吸収を有するクロコニウム色素の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤 誠人、犬塚 俊康、船曳 一正、窪田 裕大
2. 発表標題 ピロールを母体としたスクアリリウム色素およびクロコニウム色素の合成と光学特性
3. 学会等名 2021年度色材研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤 誠人、直井良磨、犬塚 俊康、船曳 一正、窪田 裕大
2. 発表標題 近赤外領域に吸収を有するスクアリリウム色素およびクロコニウム色素の合成
3. 学会等名 2021年度 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 窪田 裕大
2. 発表標題 機能性有機色素
3. 学会等名 東海技術サロン（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中澤誠人, 直井良磨, 犬塚俊康, 船曳一正, Junheon Lee, Taekyeong Kim, 窪田裕大
2. 発表標題 ピロールが置換したスクアリリウム色素の合成と光学特性
3. 学会等名 2020 年度 色材研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中澤 誠人, 犬塚 俊康, 船曳 一正, 窪田 裕大
2. 発表標題 近赤外領域に吸収を有するクロコニウム色素の合成と光学特性
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 Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui
2. 発表標題 Synthesis of near-infrared absorbing and fluorescing boron complexes
3. 学会等名 International Symposium on Dyes & Pigments (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・直井良磨・立川元貴・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ビスピロールスクアリリウム色素の合成とその光学特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・中澤誠人・小出健太・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 ピロロピロール誘導体の合成とその光学特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・犬塚俊康・船曳一正・松居正樹
2. 発表標題 近赤外吸収アントラキノンホウ素錯体の合成と光学特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・水野佑香・船曳一正・松居正樹
2. 発表標題 BODIPY類縁体の光学特性
3. 学会等名 2019年度色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・直井良磨・立川元貴・犬塚俊康・船曳一正
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田裕大・水野佑香・赤田宙生・犬塚俊康・船曳一正・松居正樹
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ooyama Y., Yagi S. (監修), Kubota Y (分担執筆)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 101
3. 書名 Progress in the Science of Functional Dyes (BODIPY Dyes and Their Analogues, 119-220)	

〔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		
韓国	Kyungpook National University		