

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：24405

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14614

研究課題名(和文)近赤外発光を示す新規 ESIPT 分子の創製と発光の高効率化

研究課題名(英文)Near-infrared fluorescent dyes based on a new ESIPT skeleton

研究代表者

鈴木 直弥 (Suzuki, Naoya)

大阪公立大学・大学院工学研究科 ・助教

研究者番号：80823492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高効率の近赤外発光を示す化合物群を創製するため、C-H結合からの励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)という新たなコンセプトを着想した。C-H結合からのESIPTを実現するため、大きな酸性度をもつインドリノン骨格に種々の窒素含有ヘテロ芳香環を導入した色素群を合成したところ、ベンゾチアゾールを導入した誘導体が結晶状態において二重発光特性を示すことを見出した。構造解析の結果、二重発光特性が結晶中におけるJ会合構造の形成に由来し、C-H結合からのESIPTによるものではないことが示唆されたものの、結晶誘起二重発光を示す新たな色素骨格の開発を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された色素が示す結晶化誘起二重発光は、単一分子から二つの発光が示されることから、白色発光材料やセンシング材料などの分野での応用が期待されている。これまでも結晶化誘起二重発光を示す色素は報告されているものの、その報告数は限られている。本研究で得られた成果は、結晶化誘起二重発光性色素の新たな分子骨格を提案するものであり、分子構造の多様性を増大させることで、発光性有機材料の開発に寄与する。

研究成果の概要(英文)：In this research, we newly suggested a concept, the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) from the C-H bond, as a methodology to achieve intense near-infrared fluorescence. In order to realize the ESIPT from the C-H bond, we design a series of dyes by introducing various nitrogen-containing heteroaromatic rings into a highly acidic indolinone skeleton, and found that a derivative bearing the benzothiazole skeleton exhibited the dual emission in the crystal state. Although the structural analysis suggested that the dual emission behavior was due to the formation of J-aggregates in the crystal and not due to ESIPT from the C-H bond, we have achieved the development of a new dye skeleton that exhibits crystallization induced dual emission.

研究分野：有機化学

キーワード：有機色素 凝集有機発光 二重発光 固体発光 ESIPT

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近赤外発光を示す化合物は、生物学や光電子工学の分野において有用性が注目されている。特に、近赤外光は生体透過性が高く、生体組織への光毒性が低いため、生体イメージングやパルスオキシメータなどの医療デバイスへ応用されている。このような背景から、様々な近赤外発光性化合物が報告されてきた。多くの近赤外発光性化合物では、電子豊富な分子構造（ドナー部位）と電子不足な分子構造（アクセプター部位）を組み合わせることで、励起状態において分子内電荷移動（Intramolecular charge transfer: ICT）を誘起している。ICT 性の電子遷移を起こす化合物においては、ドナー部位の導入により最高占有軌道（HOMO）の準位が上昇、また、アクセプター部位の導入により最低非占有軌道（LUMO）の準位が下降し、狭いエネルギーギャップを達成している。加えて、HOMO がドナー部位に、LUMO がアクセプター部位に局在化することで、励起状態が基底状態と比較して大きく分極する。その結果、極性条件において大きく分極した励起状態が安定化され、発光波長の長波長化が達成される。

しかし、HOMO、LUMO の局在化は軌道間の重なりを小さくし、電子遷移の確率を低下させてしまうため、ICT 性の電子遷移を起こす化合物では発光を伴う輻射失活が遅い。加えて、一般に近赤外発光性化合物は、発光を伴わない無輻射失活が早い傾向にあり、発光効率が低下してしまう。そのため、発光の高効率化には、発光に関与する分子軌道間の重なりを大きくし、いかに輻射失活を早めるかが重要となる。これまでも早い輻射失活過程と近赤外発光を両立した化合物が報告されているが、そのような例では吸収波長と発光波長のエネルギー差（ストークスシフト）が小さい場合が多く、自己吸収により発光効率が低下しうる欠点があった。

2. 研究の目的

本研究では、自己吸収を起こさず、かつ輻射失活が早いことで、高効率の近赤外発光を示す化合物を設計し、生体イメージングや有機エレクトロニクスに展開可能な高効率の近赤外発光を示す化合物群を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

申請者は、化合物が大きなストークスシフトを示すための手段として、励起状態における分子内プロトン移動 (ESIPT) に着目した。ESIPT は、励起状態においてプロトン供与性部位の酸性度が上昇し、プロトンが基底状態とは異なる分子内のプロトン受容性部位へと移動する現象である。ESIPT の構造変化に起因して、吸収波長と比較して発光波長が長波長化し、自己吸収を抑えることができる。ESIPT による発光波長の長波長化は、近赤外発光を達成するために有用であるため、これまでも近赤外発光性の ESIPT 化合物が報告されてきた。

しかし、高効率の近赤外発光を示す例は限られている。その原因として、従来の ESIPT 化合物では ESIPT 後に HOMO、LUMO が局在化し、輻射失活が遅くなることが挙げられる。本研究では、HOMO-LUMO 間の重なりが大きく、早い輻射失活を示す ESIPT 化合物を創製するため、C-H 結合からの ESIPT という新たなコンセプトを着想した。C-H 結合からの ESIPT が起こることで、 π 共役系に組み込まれていない飽和炭素原子上から、プロトンが移動する。その結果生じるカルポアニオンを介して、 π 共役系を拡張し、HOMO-LUMO 間の重なりを大きくすることで、発光効率の向上と、発光の長波長化が期待できる。本研究では、C-H 結合からの ESIPT を実現する構造として、大きな酸性度をもつインドリノン骨格にプロトン受容性部位である種々の窒素含有ヘテロ芳香環を導入した色素を合成し、発光特性を評価した。

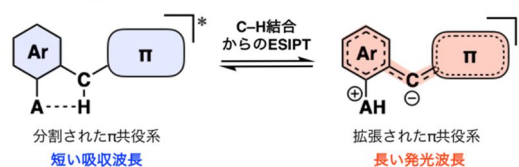
4. 研究成果

標的化合物であるインドリノン誘導体は、インドリノン骨格を有するボロン酸と窒素含有ヘテロ芳香環のハロゲン化物との鈴木・宮浦クロスカップリング反応によって合成された。得られたインドリノン誘導体の発光特性を評価したところ、以下の2点が明らかとなった。

a) 結晶化誘起二重発光特性の発現

合成したインドリノン誘導体について発光特性を評価したところ、ベンゾチアゾール環を有する誘導体が結晶状態で二重発光を示すことがわかった。当該化合物は有機溶媒中において 400 nm 付近に単一の発光帯をもち、結晶化に伴い 530 nm 付近に新たな発光体が生じた。結晶をす

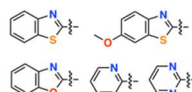
コンセプト: C-H結合からの ESIPT



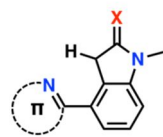
C-H結合からのESIPTは、励起状態でのみ広がる強発光性の π 共役系を実現しうる

分子設計: プロトンアクセプターをもつインドリノン誘導体

プロトンアクセプター:
窒素含有ヘテロ芳香環



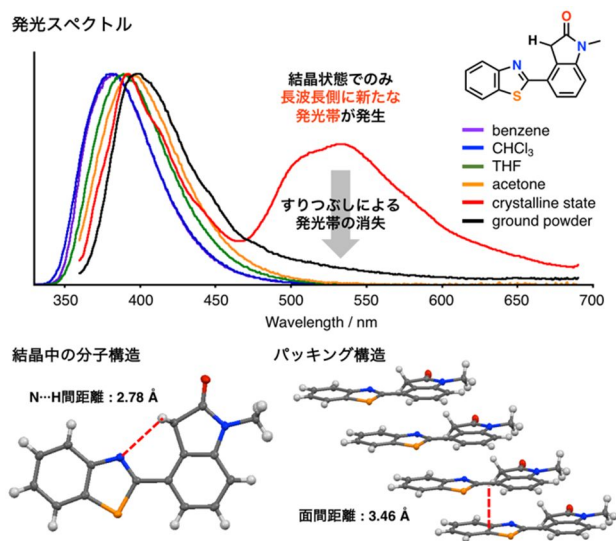
プロトンドナー: インドリノン



pKa = 18.8 (X = O)
pKa = 10.0 (X = S)
in DMSO

F. G. Bodwell,
J. Org. Chem. 1991, 56, 4218.

りつぶした粉末の発光スペクトルにおいては長波長側の発光帯が消失したことから、結晶中の分子構造が二重発光特性に寄与していることが示唆された。そこで単結晶 X 線結晶構造解析を行い結晶中の分子構造を特定した。インドリノン骨格の酸性度の大きい水素原子とベンゾチアゾール環の窒素原子間の距離は 2.78 Å であり、分子内水素結合の形成がなかったことから、結晶状態における発行波長の長波長化は ES IPT によるものではないことが示唆された。結晶中のパッキング構造に着目したところ、色素の π 共役面が約 50°ずれて積層したスリップスタック構造が観測され、結晶中における J 会合体の形成が発光の長波長化に寄与していることが示唆された。量子化学計算を用いた波長の評価においても、実験結果を支持する計算結果が得られている。



b) 窒素含有ヘテロ芳香環の構造が発光特性に与える影響

種々の窒素含有ヘテロ芳香環を導入したインドリノン誘導体の発光特性を比較したところ、結晶状態における二重発光と窒素含有ヘテロ芳香環に明確な相関があることが明らかとなった。六員環であるピリジンおよびピリミジンを導入した誘導体は溶液・固体ともに発光を示さず、X 線結晶構造解析においても J 会合体の形成は観測されなかった。ピリジンを有する誘導体については、量子化学計算から励起状態において分子構造のねじれに由来する消光が示唆されている。4-メトキシベンゾチアゾールを導入した誘導体については、溶液状態では発光を示したものの、結晶化に伴う二重発光は観測されなかった。また、ベンゾチアゾールのかわりにベンゾオキサゾールを導入した誘導体はわずかに結晶化誘起二重発光を示した。X 線結晶構造解析から、ベンゾオキサゾール誘導体も結晶中で J 会合体を形成することが明らかになっているが、ベンゾチアゾール誘導体と比較して明確に長波長側の発光帯の強度が弱く、僅かな分子構造、パッキング構造の違いが結晶化誘起二重発光の効率に大きく影響することがわかった。結晶化誘起二重発光はセンシングや白色発光材料の開発において注目されているが、その報告例は少ない。本研究で得られた結果は結晶化誘起二重発光を示す新たな色素骨格を提案するものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 八木啓太, 鈴木直弥, 酒巻大輔, 前田壮志, 藤原秀紀, 八木繁幸
2. 発表標題 結晶化誘起二重発光特性を示す新規インドリノン誘導体
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023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
---------	---------