

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 12 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23750228

研究課題名（和文） 溶液中及び固体状態で近赤外領域に強い蛍光を示す新規色素の開発

研究課題名（英文） Development of novel dyes showing strong fluorescence in the near infrared region both in solution and in the solid state.

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

研究成果の概要（和文）：

新規な蛍光色素であるピラジンホウ素錯体およびチアゾールホウ素錯体を合成した。ピラジンホウ素錯体は導入した置換基により蛍光波長 $F_{\max}$ および量子収率 $\Phi_f$ が変化した(溶液中： $F_{\max}$ : 472–604 nm,  $\Phi_f$ : 0.28–0.71, 固体状態： $F_{\max}$ : 496–624 nm,  $\Phi_f$ : 0.03–0.32)。チアゾールホウ素錯体は通常の蛍光色素とは異なり、溶液中( $F_{\max}$ : 440–459 nm,  $\Phi_f \leq 0.04$ )よりも固体状態( $F_{\max}$ : 495–508 nm,  $\Phi_f$ : 0.23–0.26)において強い蛍光を示した。

研究成果の概要（英文）：

Novel fluorescent dyes, pyrazine–boron complex and thiazole–boron complexes, have been synthesized and their fluorescence properties were investigated. Synthesized pyrazine–boron complexes exhibited fluorescence in solution ( $F_{\max}$ : 472–604 nm,  $\Phi_f$ : 0.28–0.71) and in the solid state ( $F_{\max}$ : 496–624 nm,  $\Phi_f$ : 0.03–0.32). On the other hand, thiazole–BF<sub>2</sub> complexes exhibited higher  $\Phi_f$  values in the solid state ( $\Phi_f$ : 0.23–0.26) than in solution ( $\Phi_f \leq 0.04$ ); in other words, thiazole–BF<sub>2</sub> complexes have AIEE character.

交付決定額

(金額単位：円)

|       | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 交付決定額 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：蛍光・ホウ素錯体・固体蛍光・近赤外

## 1. 研究開始当初の背景

固体状態で蛍光を示す色素は有機 EL の発光材料などに応用されている機能材料である。しかしながら、これらのほとんどは可視光領域に蛍光を示すものである。また、溶液中で近赤外領域に蛍光を示す色素についてはいくつか報告されているが、固体状態において近赤外領域に強い蛍光を示す色素はこ

れまでに報告されていない新しい材料である。このような材料が実現すると色素増感太陽電池用近赤外増感剤や近赤外固体蛍光レーザーなどへの応用が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、溶液中だけでなく、固体状態においても近赤外領域に強い蛍光を発する

色素を合成する。

### 3. 研究の方法

一般的な色素は、希薄溶液中では強い蛍光を示しても、固体状態においては蛍光強度が著しく低下する。申請者は、溶液中では蛍光を示すが、固体状態では蛍光を示さないホウ素錯体において、ホウ素原子上に嵩高い置換基を導入することで、溶液中だけでなく、固体状態においても蛍光を発現させることが可能であることを見出した。この知見を元に、溶液中で近赤外領域に蛍光を示すホウ素錯体を合成し、ホウ素原子上の置換基をスクリーニングすることで溶液中だけでなく固体状態においても強い蛍光を示す色素を合成する。

### 4. 研究成果

新規な蛍光色素としてピラジンホウ素錯体とチアゾールホウ素錯体を合成し溶液中および固体状態での蛍光特性について調べた。

#### (1) ピラジンホウ素錯体

図1に合成したピラジンホウ素錯体の溶液中および固体状態での蛍光の写真を示した。また、表1に溶液中および固体状態の蛍光特性についてまとめた。

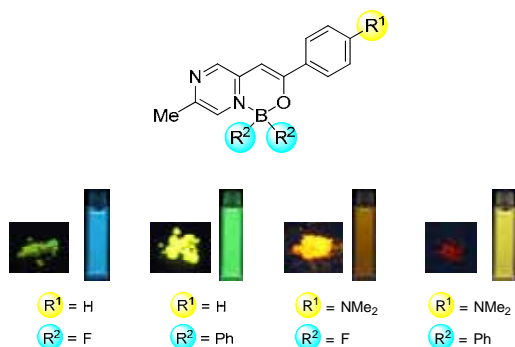


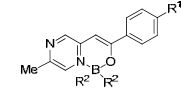
図1. 合成したピラジンホウ素錯体。

ジクロロメタン中において、無置換のホウ素錯体4 ( $F_{\max} = 480 \text{ nm}$ )および7 ( $F_{\max} = 520 \text{ nm}$ )に比べて、メトキシカルボニル基を有するホウ素錯体5 ( $F_{\max} = 472 \text{ nm}$ )および8 ( $F_{\max} = 520 \text{ nm}$ )の蛍光波長はほぼ同じであるのに対し、ジメチルアミノ基を有するホウ素錯体6 ( $F_{\max} = 604 \text{ nm}$ )および9 ( $F_{\max} = 583 \text{ nm}$ )は蛍光波長が大きく長波長化した。量子収率においては、 $\text{BPh}_2$ 錯体4-6 ( $\phi_f$ : 0.28-0.71)の方が対応する $\text{BF}_2$ 錯体7-9 ( $\phi_f$ : 0.07-0.57)よりも大きな値を示した。

固体状態においても、無置換のホウ素錯体4 ( $F_{\max} = 526 \text{ nm}$ )および7 ( $F_{\max} = 553 \text{ nm}$ )に比べて、メトキシカルボニル基を有するホウ素錯体5 ( $F_{\max} = 553 \text{ nm}$ )および8 ( $F_{\max} = 540 \text{ nm}$ )の蛍光波長はほぼ同じであるのに対し、ジメチル

ルアミノ基を有するホウ素錯体6 ( $F_{\max} = 597 \text{ nm}$ )および9 ( $F_{\max} = 624 \text{ nm}$ )は蛍光波長が長波長化した。量子収率については、単結晶X線構造解析の結果より、分子間での $\pi$ - $\pi$ 相互作用が小さいものが大きく、相互作用の大きなものが小さくなるという結果となった。

表1. ピラジンホウ素錯体の吸収・蛍光特性



| Compd | R <sup>1</sup>         | R <sup>2</sup> | In $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                 |          | Solid state     |          |
|-------|------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------|----------|-----------------|----------|
|       |                        |                | $\lambda_{\max}$ (nm)       | $F_{\max}$ (nm) | $\phi_f$ | $F_{\max}$ (nm) | $\phi_f$ |
| 4     | H                      | F              | 403 (24,000)                | 480             | 0.57     | 526             | 0.04     |
| 5     | $\text{CO}_2\text{Me}$ | F              | 402 (27,000)                | 472             | 0.32     | 553             | 0.32     |
| 6     | $\text{NMe}_2$         | F              | 466 (46,000)                | 604             | 0.07     | 597             | 0.11     |
| 7     | H                      | Ph             | 427 (14,000)                | 520             | 0.70     | 553             | 0.27     |
| 8     | $\text{CO}_2\text{Me}$ | Ph             | 429 (17,000)                | 520             | 0.71     | 540             | 0.18     |
| 9     | $\text{NMe}_2$         | Ph             | 474 (35,000)                | 583             | 0.28     | 624             | 0.03     |

#### (2) チアゾールホウ素錯体

一般に蛍光色素は、濃度消光により凝集状態において蛍光強度が減少することが知られている。最近、Tangらにより希薄状態よりも凝集状態において強い蛍光強度を示す(AIEE特性を示す)色素が報告され、注目されている。一方、ホウ素錯体は、優れた蛍光色素であるが、AIEE特性を示すものはほとんど報告されていない。本研究では、新規なチアゾールホウ素錯体の合成とそのAIEE特性について報告する。

図2に合成したチアゾールホウ素錯体の溶液中および固体状態での蛍光の写真を示した。また、表2に溶液中および固体状態の蛍光特性についてまとめた。

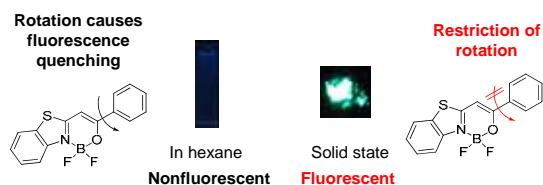
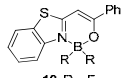


図2. 合成したチアゾール素錯体。

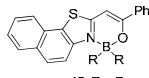
ヘキサン中において $\text{BF}_2$ 錯体化合物10の最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )は380nmであった(表2)。それに対し $\text{BPh}_2$ 錯体化合物11の $\lambda_{\max}$ は402nmで化合物10に比べレッドシフトした。また、モル吸光係数は化合物10(43,700)に比べ、化合物11(25,800)は小さな値を示した。化合物11の長波長な最大吸収波長とモル吸光係数は $\pi$ 平面の歪みが原因であると考えられる。ナフトチアゾール誘導体12,13の最大吸収波長と最大

蛍光波長はそれぞれ対応するベンゾチアゾール誘導体 **10**, **11** と比較して  $\pi$  共役の拡張により、レッドシフトした。

表2. チアゾールホウ素錯体の吸収・蛍光特性



10: R = F  
11: R = Ph



12: R = F  
13: R = Ph

| compd | in hexane <sup>d</sup> |                 |                                  |                                   |   |  | solid state                |                              |
|-------|------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|--|----------------------------|------------------------------|
|       | $\lambda_{\max}$ (nm)  | $F_{\max}$ (nm) | $\phi_{\text{int}}^{\text{b,c}}$ | $\tau_{\text{f}}^{\text{d}}$ (ns) | $k_{\text{f}}^{\text{e}}$ ( $10^9 \text{ s}^{-1}$ ) | $k_{\text{nr}}^{\text{f}}$ ( $10^9 \text{ s}^{-1}$ ) | $F_{\max}^{\text{g}}$ (nm) | $\phi_{\text{f}}^{\text{g}}$ |
| 10    | 380 (43.700)           | 440             | <0.01                            | — <sup>h</sup>                    | —   | —  | 495                        | 0.26                         |
| 11    | 402 (25.800)           | 499             | 0.41                             | 2.9                               | 0.14  | 0.20   | 503                        | 0.60                         |
| 12    | 396 (39.900)           | 459             | 0.04                             | 0.13                              | 0.31  | 7.38   | 508                        | 0.23                         |
| 13    | 406 (18.600)           | 510             | 0.49                             | 3.0                               | 0.16  | 0.17   | 527                        | 0.50                         |

固体状態における吸収波長は溶液状態に比べ、ブロードで長波長な吸収を示した。最大蛍光波長 ( $F_{\max}$ ) の値は495–527nmであり、ヘキササン溶液中よりレッドシフトした。また、溶液中よりも固体状態で高い量子収率の値を示し、これらのチアゾールホウ素錯体はAIEE特性を持つことがわかった。蛍光寿命を測定し、無輻射失活速度定数 ( $k_{\text{nr}}$ ) を計算した結果、**10** 及び **12** は大きな  $k_{\text{nr}}$  を示すことがわかった。このため、**10** や **12** がヘキササン中で弱い蛍光しか示さなかったのは、置換基の回転による無輻射失活の促進が原因であり、また固体状態で大きな蛍光量子収率を示したのは、置換基の回転が抑制されたためだと考えられる。

$\text{BF}_2$  錯体 **10** は 2 つの構造の異なる分子 **10A** および **10B** から構成されていることがわかった。また **10A** および **10B** はそれぞれスタッキングカラムを形成しており、それぞれ C...S (**10A**, 3.64 Å; **10B**, 3.68 Å) と CH/F 相互作用 (**10A**, 2.41–2.66 Å; **10B**, 2.47–2.66 Å) による連続した相互作用が存在した (図 3)。さらに CH/F 相互作用は **10A** と **10B** との間 (2.41–2.56 Å) にも存在していた。結果として  $\text{BF}_2$  錯体 **10** は分子全体に連続した相互作用が存在しているといえる。

$\text{BPh}_2$  錯体 **11** については、 $\text{BF}_2$  錯体 **10** と同様に CH/ $\pi$  (2.85–2.89 Å) および C-S 相互作用 (3.70 Å) によりスタッキングカラムが形成されていることがわかった。CH/ $\pi$  相互作用は CH/F 相互作用に比べ弱いため  $\text{BPh}_2$  錯体 **11** の相互作用は  $\text{BF}_2$  錯体 **10** よりも小さかったと考えられる。それに加え、 $\text{BPh}_2$  錯体 **11** は  $\text{BF}_2$  錯体 **10** と異なり、スタッキングカラム間に相互作用は観測されず、結果として CH/F 相互作用が抑制された。以上のことから、 $\text{BPh}_2$  錯体 **11** は  $\text{BF}_2$  錯体 **10** よりも高い量子収率を示したと考えられる。

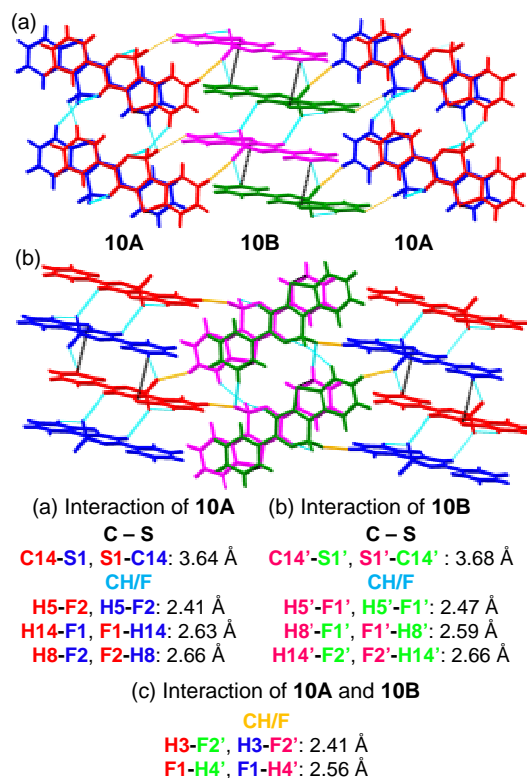


図 3.  $\text{BF}_2$  錯体 **10** のパッキング図。

## 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 2 件)

(1) Y. Kubota, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4682–4685.  
Synthesis and Fluorescence Properties of Tiazole–Boron Complexes Bearing a  $\beta$ -Ketoiminate Ligand  
DOI: 10.1021/ol302179r  
査読あり

(2) Y. Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6544–6547.  
Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Pyrazine–Boron Complexes Bearing a  $\beta$ -Iminoketone Ligand  
DOI: 10.1021/ol202819w  
査読あり

〔学会発表〕(計 17 件)

窪田裕大・笠谷幸平・尾崎洋佑・船曳一正・松居正樹, プリミジンホウ素錯体の吸収蛍光特性, 日本化学会第 93 春季年会(立命館大学), 2013, 3/24.  
窪田裕大・塚本将弘・船曳一正・松居正樹, スクアリリウム–ホウ素錯体の合成と光学特性, 日本化学会第 93 春季年会

(立命館大学), 2013, 3/23.  
窪田裕大・丹羽貴広・船曳一正・松居正樹, キノン-ホウ素錯体の合成と光学特性, 日本化学会第 93 春季年会(立命館大学), 2013, 3/23.  
窪田裕大・佐久間雄介・船曳一正・松居正樹, ピラジンホウ素錯体のソルバトクロミズム特性, 日本化学会第 93 春季年会(立命館大学), 2013, 3/23.  
窪田裕大・田中駿貴・船曳一正・松居正樹, チアゾール-ホウ素錯体の AIEE 特性, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋工業大学), 2012, 11/10.  
窪田裕大・笠谷幸平・尾崎洋佑・船曳一正・松居正樹, ピリミジン BF<sub>2</sub> および BPh<sub>2</sub> 錯体の合成と蛍光特性, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋工業大学), 2012, 11/10.  
窪田裕大・佐久間雄介・船曳一正・松居正樹, ピラジン単核および二核ホウ素錯体の合成と蛍光特性, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(名古屋工業大学), 2012, 11/10.  
窪田裕大・田中駿貴・船曳一正・松居正樹, チアゾールホウ素錯体の蛍光特性, 創立 85 周年記念 2012 年度色材研究発表会(大阪府立大学), 2012, 9/21.  
窪田裕大・尾崎洋佑・船曳一正・松居正樹, ピリミジンホウ素錯体の合成と蛍光特性, 平成 24 年度繊維学会年次大会(タワーホール船堀), 2012, 6/8.  
窪田裕大・田中駿貴・船曳一正・松居正樹, イミノケトン配位子を有するチアゾール-ホウ素錯体の合成と蛍光特性, 日本化学会第 92 春季年会(慶應義塾大学), 2012, 3/26.  
窪田裕大・笠谷幸平・船曳一正・松居正樹, ピリミジン二核ホウ素錯体の合成と蛍光特性, 日本化学会第 92 春季年会(慶應義塾大学), 2012, 3/26.  
窪田裕大・佐久間雄介・船曳一正・松居正樹, ピラジン二核ホウ素錯体の合成と蛍光特性, 日本化学会第 92 春季年会(慶應義塾大学), 2012, 3/26.  
窪田裕大・尾崎洋佑・船曳一正・松居正樹, 新規なビスホウ素錯体の合成と蛍光特性, 2011 年度色材研究発表会(タワーホール船堀), 2011, 11/15.  
窪田裕大・田中駿貴・船曳一正・松居正樹, イミノケトン配位子を有するホウ素錯体の開発, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(信州大学), 2011, 11/5.  
窪田裕大・尾崎洋佑・船曳一正・松居正樹, ピリミジンビスホウ素錯体の合成, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋

季大会(信州大学), 2011, 11/5.  
窪田裕大・都築俊博・船曳一正・松居正樹, ピリドメテン色素の合成, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(信州大学), 2011, 11/5.  
Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Fluorescence Properties of Boron Complexes, The Fifth East Asia Symposium on Functional Dyes & Advanced Materials, Hangzhou, China, 2011, 9/27.

〔その他〕  
ホームページ  
<http://www1.gifu-u.ac.jp/~matsui/la/>

6. 研究組織  
(1) 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