

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 15 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870293

研究課題名(和文) 大きなストークスシフトを有し凝集状態においても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 with strong solid-state fluorescence and a large Stokes shift

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規な蛍光色素としてピリミジン単核ホウ素錯体，ピリミジン二核ホウ素錯体，ピラジン単核ホウ素錯体およびキノイド型二核ホウ素錯体を合成した。ピリミジン二核ホウ素錯体はアセトニトリル中で大きなストークスシフト(174 nm)を有し近赤外領域(Fmax: 710 nm)に蛍光を示した。また，凝集状態(固体状態)で近赤外領域(Fmax: 709 nm)に蛍光を示した。

研究成果の概要(英文)：Novel fluorescent dyes such as pyrimidine mono- and bisboron complexes, pyrazine monoboron complexes and quinoid-type bisboron complexes have been synthesized and their fluorescence properties were investigated. Cyano-substituted pyrimidine bisboron complex showed near infrared fluorescence (Fmax: 710 nm) with a large Stokes shift (174 nm) in acetonitrile. Furthermore, trifluoromethyl-substituted pyrimidine bisboron complex showed near infrared fluorescence (Fmax: 709 nm) in the solid state.

研究分野：機能性有機色素

キーワード：機能性色素 蛍光 近赤外 固体蛍光 ストークスシフト ソルバトクロミズム 包接 AIEE

1. 研究開始当初の背景

近赤外領域の光は、目に見えない、生体内で吸収されにくいという可視領域の光にはない特徴を持つ。このため、近赤外蛍光色素は、近赤外色素レーザーや分子イメージングなどへの応用が可能であり、注目されている。しかしながら、近赤外領域に蛍光を示す色素の種類は極めて少ない。また既存の色素においては、凝集状態における蛍光強度の低下や小さなストークスシフトなどが、蛍光色素の性能や機能の低下を引き起こす原因となっている。

2. 研究の目的

本研究では、大きなストークスシフトを有し、希薄状態だけでなく凝集状態においても、近赤外領域に強い蛍光を示す有機蛍光色素を開発する。

3. 研究の方法

申請者らは以前にβ-iminoenolate 配位子を有するホウ素錯体が大きなストークスシフトを示すことを報告している (*Org. Lett.* **13**, 6544–6547 (2011)). また、ホウ素原子上にフェニル基のような嵩高い置換基を導入することで、固体蛍光が発現することも報告している (*Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6195–6198 (2010)). これらの知見を元に、β-iminoenolate 配位子およびホウ素原子上に嵩高い置換基を有する新規なホウ素錯体の合成し、大きなストークスシフトを有し、かつ凝集状態でも消光しない近赤外蛍光色素の実現を目指す。

4. 研究成果

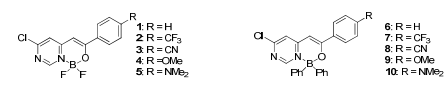
新規な色素としてピリミジン単核ホウ素錯体(雑誌論文③および⑤)、ピリミジン二核ホウ素錯体(雑誌論文①)、ピラジン単核ホウ素錯体(雑誌論文④)、キノイド型二核ホウ素錯体(雑誌論文②)を合成し溶液中および固体状態での蛍光特性について調べた。

(1) ピリミジン単核ホウ素錯体

合成したピリミジン単核ホウ素錯体の溶液中および固体状態の蛍光特性についてまとめた(表1)。

BF₂ 錯体 **1–5** (λ_{\max} : 372–459 nm, ϵ : 35,800–70,800) に比べて, BPh₂ 錯体 **6–10** (λ_{\max} : 397–461 nm, ϵ : 20,000–64,100) の最大吸収波長 (λ_{\max}) は長波長化し, モル吸光係数 (ϵ) は低下した。無置換体, トリフルオロメチル誘導体, シアノ誘導体はジクロロメタン溶液中ではほとんど蛍光を示さなかったが, メトキシおよびジメチルアミノ誘導体は強い蛍光を示した(図1)。これは, 溶液中におけるアリアル基の回転のしやすさ(無輻射過程の起こりやすさ)の違いによるものと考えられる。すなわち, 電子供与基の導入により, アリアル基の回転が抑制され無輻射過程が抑制され, メトキシおよびジメチルアミノ誘導体は蛍光を示したと考えられる。

表1. ピリミジン単核ホウ素錯体の吸収・蛍光特性



Compd	In dichloromethane						Solid state	
	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Φ_f	τ_s (ns)	k_f (10 ⁹ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁹ s ⁻¹)	F_{\max} (nm)	Φ_f
1	375 (42,600), 391 (33,300)	411, 429	0.02	—	—	—	512	0.13
2	372 (35,800), 388 (24,400)	407, 426	0.01	—	—	—	486	0.15
3	378 (32,800), 394 (20,400)	414, 433	0.01	—	—	—	524	0.09
4	391 (42,200), 407 (41,000)	437	0.52	1.37	0.38	0.35	542	0.30
5	459 (70,800)	529	0.78	2.81	0.28	0.08	629	0.20
6	398 (23,300)	452, 469	0.05	0.67	0.07	1.42	491	0.47
7	397 (22,100)	456, 477	0.01	0.30	0.03	3.30	474	0.41
8	402 (20,200)	466, 486	<0.01	—	—	—	486	0.16
9	408 (30,900)	455, 474	0.53	2.49	0.21	0.19	490, 534	0.37
10	461 (58,400)	512	0.76	2.65	0.29	0.09	618	0.22

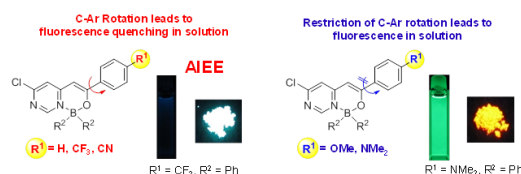


図1. 置換基の違いによる蛍光特性の変化。

ジメチルアミノ誘導体 **5** および **10** は, ソルバトクロミズムを示した。無極性溶媒であるヘキサン溶液中での最大蛍光波長 (**5**: F_{\max} = 456 nm, **10**: F_{\max} = 467 nm) に比べて極性溶媒であるアセトニトリル中での最大蛍光波長 (**5**: F_{\max} = 565 nm, **10**: F_{\max} = 542 nm) は大きく長波長化した。また, **5** および **10** は, アセトニトリル中でストークスシフトが 113 nm および 86 nm と非常に大きな値を示した。

通常色素は濃度消光を起こすが, 合成したホウ素錯体 **1–3** および **6–8** は溶液中よりも固体状態において高い蛍光量子収率 (Φ_f) を示した。すなわち, AIEE 特性を示すことがわかった(図2および図3)。

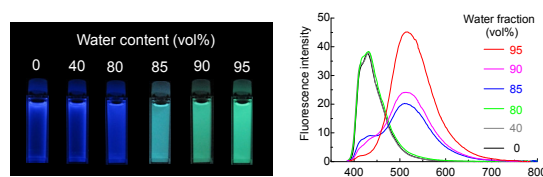


図2. ホウ素錯体1のAIEE特性。

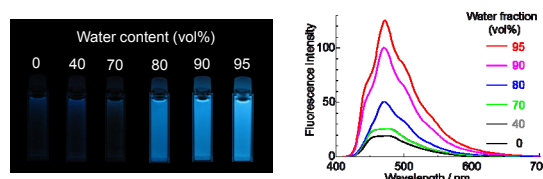


図3. ホウ素錯体7のAIEE特性。

固体状態において, BPh₂ 錯体 **6–10** (F_{\max} : 474–618 nm, Φ_f : 0.16–0.47) の最大蛍光波長 (F_{\max}) は対応する BF₂ 錯体 **1–5** (F_{\max} : 486–629 nm, Φ_f : 0.09–0.30) に比べ短波長化した, 量

子収率 (Φ_f) は高い値を示した。

これは、 BF_2 錯体のホウ素原子上のフェニル基が立体障害として働き、分子間での π - π 相互作用を抑制したためと考えられる(図4および図5)。

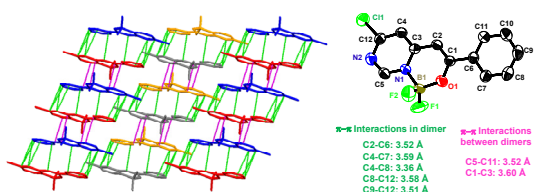


図4. BF_2 錯体 **1** の分子パッキング。

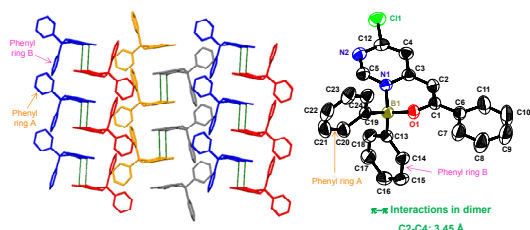


図5. BPh_2 錯体 **6** の分子パッキング。

(2) ピリミジン二核ホウ素錯体

吸収蛍光波長の長波長化を目指し、 π -共役系を拡張させた二核ホウ素錯体 **11–15** を合成し、その吸収・蛍光特性について調べた(表2)。

表2. ピリミジン二核ホウ素錯体の吸収・蛍光特性

11: $R^1 = H, R^2 = H$
 12: $R^1 = H, R^2 = NMe_2$
 13: $R^1 = OMe, R^2 = NMe_2$
 14: $R^1 = CF_3, R^2 = NMe_2$
 15: $R^1 = CN, R^2 = NMe_2$

Compd	In dichloromethane						Solid state	
	λ_{max} (ϵ) (nm)	F_{max} (nm)	ϕ_f	τ_s (ns)	k_f ($10^9 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^9 s^{-1}$)	F_{max} (nm)	ϕ_f
11	463 (56,400), 489 (78,000)	506, 538	0.52	1.78	0.29	0.27	578	0.27
12	531 (98,200)	592	0.57	2.22	0.26	0.19	655	0.12
13	534 (119,600)	583	0.84	2.52	0.33	0.06	663	0.16
14	536 (81,900)	618	0.11	0.64	0.17	1.39	694, 668, 709	0.08, 0.16, 0.04
15	541 (73,600)	639	0.06	0.22	0.27	4.27	706	0.06

二核ホウ素錯体 **12** の単結晶 X 線構造解析の結果から、二核ホウ素錯体のホウ素原子上の二つのフェニル基は互いにクロモファーに対して反対側にほぼ垂直に位置していることが明らかになった。このことから、ホウ素原子上への嵩高い置換基の導入は二核ホウ素錯体においても、分子間 π - π 相互作用の抑制に有用であると考えられる。

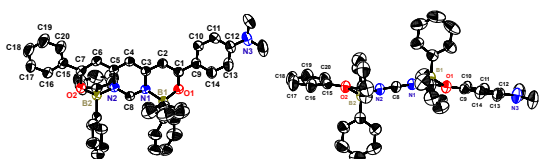


図6. 二核ホウ素錯体 **12** の ORTEP 図。

ジクロロメタン溶液中において、二核ホウ素錯体 **11–15** (λ_{max} : 489–541 nm, ϵ : 78,000–119,600, F_{max} : 506–639 nm, Φ_f : 0.06–0.84) は目的どおり、単核錯体に比べて長波長領域に吸収蛍光を示し、モル吸光係数 (ϵ) も向上した。

D- π -A 構造を持つ二核ホウ素錯体 **12–15** は蛍光ソルバトクロミズムを示した。二核ホウ素錯体 **15** はヘキサン溶液中での F_{max} は 551 nm であるのに対して、アセトニトリル中の F_{max} は 710 nm と溶媒の極性が高くなるにつれ、 F_{max} が大きく長波長化した。二核ホウ素錯体 **15** はアセトニトリル中において、近赤外領域で蛍光を示し ($F_{max} = 710$ nm), そのストークスシフトは 174 nm と非常に大きな値を示した。

二核ホウ素錯体 **11–15** は固体蛍光を示した (F_{max} : 578–706 nm, Φ_f : 0.06–0.28)。興味深いことに、トリフルオロメチル誘導体 **14** はトルエンおよび酢酸エチルと包接化合物を形成した(図7)。トルエン包接化合物 (F_{max} : 668 nm, Φ_f : 0.16) は溶媒が包接していない状態 **14** よりも F_{max} が短波長化し、 Φ_f が増加した。逆に、酢酸エチル包接化合物 (F_{max} : 709 nm, Φ_f : 0.04) の F_{max} は長波長化し、 Φ_f は低下した。

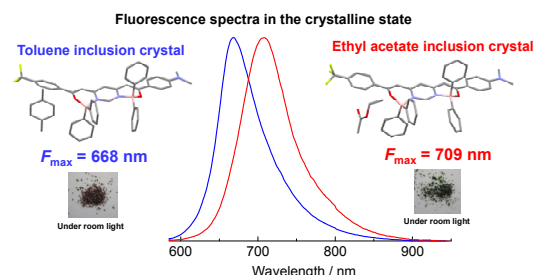


図7. 溶媒の包接による固体蛍光特性の変化。

近赤外領域に固体蛍光を示す色素として、シアノ誘導体 **15** (F_{max} : 706 nm, Φ_f : 0.06) および **14** のトルエン包接化合物 (F_{max} : 709 nm, Φ_f : 0.04) の合成に成功した。

(3) ピラジン単核ホウ素錯体

合成したピラジン単核ホウ素錯体の溶液中蛍光特性についてまとめた(表3)。

表3. ピラジン単核ホウ素錯体の蛍光特性

16: $R^1 = H, R^2 = F$
 17: $R^1 = CF_3, R^2 = F$
 18: $R^1 = NMe_2, R^2 = F$
 19: $R^1 = H, R^2 = Ph$
 20: $R^1 = CF_3, R^2 = Ph$
 21: $R^1 = NMe_2, R^2 = Ph$

Compd	λ_{max} (ϵ) / nm	F_{max} / nm	ϕ_f	τ_s / ns	$k_f / 10^9 s^{-1}$	$k_{nr} / 10^9 s^{-1}$
16	410 (25,300), 428 (17,400)	446, 472	0.29	2.1	0.14	0.34
17	404 (24,400), 423 (17,000)	438, 464	0.13	0.7	0.19	1.24
18	462 (37,800), 482 (32,000)	506, 534	0.80	1.6	0.50	0.13
19	438 (15,300)	505, 531	0.62	9.0	0.07	0.04
20	435 (13,200)	502, 526	0.32	4.4	0.07	0.15
21	476 (33,100), 499 (28,700)	529, 549	0.71	5.9	0.12	0.05

ヘキサン溶液中において、ピラジン BPh₂ 錯体 **16-18** (λ_{max} : 435–476 nm, ϵ : 13,200–33,100) は BF₂ 錯体 **19-21** (λ_{max} : 404–462 nm, ϵ : 24,400–37,800) に比べて長波長領域に最大吸収波長を示し、モル吸光係数は低下した。最大蛍光波長についても、BPh₂ 錯体 **16-18** (F_{max} : 505–529 nm, Φ_f : 0.32–0.71) は BF₂ 錯体 **19-21** (F_{max} : 464–506 nm, Φ_f : 0.13–0.80) に比べて長波長化した。

ジメチルアミノ誘導体 **18** および **21** は蛍光溶バトクロミズムを示した。特に、**18** は LE 状態および TICT 状態の二つの励起状態からの発光、すなわち Dual fluorescence という珍しい現象が観測された(図 8)。

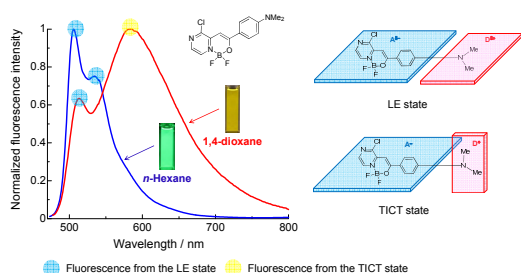


図 8. Dual fluorescence.

(4) キノイド型二核ホウ素錯体

吸収極大波長の長波長化を目指し、キノイド型二核ホウ素錯体の合成を行った。キノイド型二核ホウ素錯体は、近赤外領域(800 nm)に弱い吸収を 620 nm 付近に強い吸収を示した(図 9)。

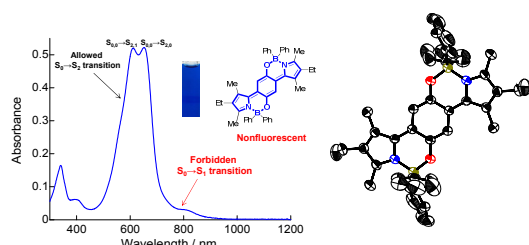


図 9. キノイド型二核ホウ素錯体の吸収スペクトル。

また、キノイド型二核ホウ素錯体は二電子還元によりジアニオンが生成し、エレクトロクロミズムを示した(図 10)。

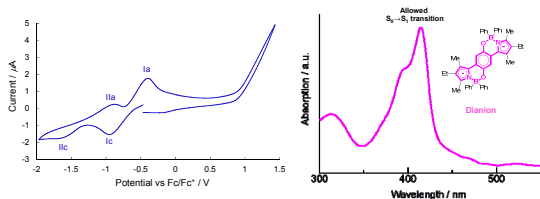


図 10. キノイド型二核ホウ素錯体のエレクトロクロミズム。

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 5 件)

- ① Y. Kubota, K. Kasatani, T. Niwa, H. Sato, K. Funabiki, M. Matsui, *Chem. Eur. J.* **22**, 1816–1824 (2016), 査読あり.
Synthesis and Fluorescence Properties of Pyrimidine-Based Diboron Complexes with Donor- π -Acceptor Structures
DOI: 10.1002/chem.201503625
- ② Y. Kubota, T. Niwa, J. Jin, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **17**, 3174–3177 (2015), 査読あり.
Synthesis, Absorption, and Electrochemical Properties of Quinoid-Type Bisboron Complexes with Highly Symmetrical Structures
DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01547
- ③ Y. Kubota, K. Kasatani, H. Takai, K. Funabiki, M. Matsui, *Dalton Trans.* **44**, 3326–3341 (2015), 査読あり.
Strategy to enhance solid-state fluorescence and aggregation-induced emission enhancement effect in pyrimidine boron complexes
DOI: 10.1039/C4DT03318C
- ④ Y. Kubota, Y. Sakuma, K. Funabiki, M. Matsui, *J. Phys. Chem. A* **118**, 8717–8729 (2014), 査読あり.
Solvatochromic Fluorescence Properties of Pyrazine-Boron Complex Bearing a β -Iminoenolate Ligand
DOI: 10.1021/jp506680g
- ⑤ Y. Kubota, Y. Ozaki, K. Funabiki, M. Matsui, *J. Org. Chem.* **78**, 7058–7067 (2013), 査読あり.
Synthesis and Fluorescence Properties of Pyrimidine Mono- and Bisboron Complexes
DOI: 10.1021/jo400879g

[学会発表] (計 24 件)

- (1) 窪田裕大・牧野俊樹・船曳一正・松居正樹, ナフチリジンを母体とした二核ホウ素錯体の合成と光学特性, 日本化学会第 96 春季年会(同志社大学), 2016, 3/26.
- (2) 窪田裕大・立川元貴・船曳一正・松居正樹, 近赤外領域に吸収・蛍光を示すチエノピロールを母体としたスクアリリウム色素の開発, 日本化学会第 96 春季年会(同志社大学), 2016, 3/26.
- (3) 窪田裕大・立川元貴・船曳一正・松居正樹, 近赤外領域に吸収・蛍光を示すジアルキルアミノフェニル基を有するビスピロールスクアリリウム色素の合成, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(三重大学), 2015, 11/17.
- (4) 窪田裕大, 新規な色素骨格を有する有機蛍光ホウ素錯体, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(三重大学), 2015, 11/17 (招待講演).
- (5) 窪田裕大, 笠谷幸平, 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, 2015 年度色材研究発表会(千葉工業大学), 2015, 10/20-10/21.
- (6) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Synthesis and Fluorescence Properties of Pyrimidine Mono- and Bisboron Complexes, The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (Osaka Prefecture University, Japan), 2015, 9/2-9/5 (Invited lecture).
- (7) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsui, Synthesis and Fluorescence Properties of Pyrimidine Based Bisboron Complexes Having D- π -A Structure, 12th International Symposium on Functional π -Electron Systems, (University of Washington, USA), 2015, 7/19-7/24.
- (8) 窪田裕大・笠谷幸平・船曳一正・松居正樹, 近赤外固体蛍光材料を指向した二核ホウ素錯体の開発, 日本化学会第 95 春季年会(日本大学), 2015, 3/27.
- (9) 窪田裕大・立川元貴・塚本将弘・大西克洋・船曳一正・松居正樹, スクアリリウム-ホウ素錯体の合成と吸収・蛍光特性, 日本化学会第 95 春季年会(日本大学), 2015, 3/26.
- (10) 窪田裕大・〇丹羽貴広・船曳一正・松居正樹, キノンホウ素錯体のエレクトロクロミズム特性, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(中部大学), 2014, 11/29.
- (11) 窪田裕大・塚本将弘・船曳一正・松居正樹, ビスピロールスクアリリウム色素およびそのホウ素錯体の蛍光特性, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(中部大学), 2014, 11/29.
- (12) 窪田裕大, 丹羽貴広, 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, 2014 年度色材研究発表会, (名古屋市工業研究所), 2014, 10/24.
- (13) 窪田裕大, 丹羽貴広, 金継業, 船曳一正, 松居正樹, 高い対称性を有するキノン二核ホウ素錯体の合成と吸収およびエレクトロクロミズム特性, 2014 年度色材研究発表会, (名古屋市工業研究所), 2014, 10/24.
- (14) 窪田裕大, 〇塚本将弘, 船曳一正, 松居正樹, スクアリリウム色素を配位子としたホウ素錯体の合成とその蛍光特性, 2014 年度色材研究発表会, (名古屋市工業研究所), 2014, 10/23.
- (15) 窪田裕大・高井裕貴・船曳一正・松居正樹, ホウ素原子上に嵩高い置換基を有するピリミジン単核ホウ素錯体の合成と光学特性, 日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学), 2014, 3/28.
- (16) 窪田裕大・丹羽貴広・船曳一正・松居正樹, 高い対称性を有するキノンを母体骨格とした二核ホウ素錯体の合成とその光学特性, 日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学), 2014, 3/27.
- (17) 窪田裕大・塚本将弘・船曳一正・松居正樹, 近赤外領域に蛍光を示すスクアリリウム色素の合成, 日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学), 2014, 3/27.
- (18) 窪田裕大・笠谷幸平・船曳一正・松居正樹, 種々の置換基を有するピリミジンホウ素錯体の合成と固体蛍光特性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(静岡大学), 2013, 11/2.
- (19) 窪田裕大・塚本将弘・船曳一正・松居正樹, スクアリン酸およびピロールから成る化合物を配位子とした BF₂ 錯体の合成と吸収・蛍光特性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(静岡大学), 2013, 11/2.
- (20) 窪田裕大・佐久間雄介・船曳一正・松居正樹, ピラジン単核 BF₂ および BPh₂ 錯体の合成と蛍光ソルバトクロミズム特性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(静岡大学), 2013, 11/2.
- (21) 窪田裕大・丹羽貴広・船曳一正・松居正樹, キノンおよびピロールから成る化合物を配位子とした BPh₂ 錯体の合成とその吸収特性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(静岡大学), 2013, 11/2.
- (22) Yasuhiro Kubota, Yousuke Ozaki, Kazumasa Funabiki Masaki Matsui, Synthesis and fluorescence properties of pyrimidine-BF₂ complexes, 85th JSCM Anniversary Conference (Tokyo, Japan), 2013, 10/24-10/25.
- (23) 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吸収蛍光特性, 2013 年光化学討論会(愛媛大学), 2013, 9/13.
- (24) Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Masaki Matsu, Synthesis of fluorescent boron complexes based on pyrimidine ring, The Sixth East Asia Symposium on Functional Dyes & Advanced Materials (Hsinchu, Taiwan), 2013, 9/3-9/6.

[その他]

ホームページ

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

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