

# 論文内容の要旨

博士論文題目

近赤外発光材料を志向した $\pi$ 共役系拡張フルオロンの合成と光物性に関する研究

氏名 勢造 恭平

(論文内容の要旨)

近赤外領域(波長 700-1400 nm)に光吸収および発光を示す有機分子は、生体による吸収や散乱が少ない領域での光応答を行えるためバイオイメージング色素として有用である。 $\pi$ 共役系分子は紫外から可視域までに吸収を示すため、従来の有機合成分野で近赤外吸収分子を構築するためには、分子の $\pi$ 共役系を拡張して吸収波長を長波長化するという手法が主にとられてきた。しかし、例えばオリゴアセンの $\pi$ 共役系拡張は、その化学的安定性の問題からペンタセン(最長吸収およそ 600 nm)がデバイス化に用いる限界である。効率良く、すなわち小さい分子サイズで近赤外吸収を達成するには、これまでとは異なる戦略が必要である。本論文では、高い蛍光量子収率を示す新規近赤外発光分子を構築することを志向し、 $\pi$ 共役系を拡張したキサントゲン系色素の合成を目指した。

第1章では、これまでに報告された拡張型キサントゲン系色素の研究内容を概説し、それらを踏まえた上で、本研究の目的と概要について記述した。キサントゲン系色素であるローダミンやフルオレセインは、アントラセン(最長吸収およそ 380 nm)と同程度の分子サイズの小さい分子であるが、約 500 nm の可視光を吸収・発光を示す。これは、分子が有する電荷が共鳴構造により非局在化し、結合交替が小さくなることで達成されていることを端的に表している。

第2章では、キサントゲン系色素であるフルオロンの $\pi$ 共役系を拡張した、 $\pi$ 共役系拡張フルオン **1** の合成および光物性を報告した。分子 **1** はフルオンと同様に塩基性条件でアニオン化し、長波長に強い吸収と発光を示した。アセトニトリル中での最大吸収波長は 778 nm、最大蛍光波長は 809 nm と近赤外域に存在することを明らかにした。相対蛍光量子収率は 7.7% であり、フルオレセイン等と比較すると低い。有機化合物の近赤外発光分子としては良好な値であった。しかし、分子 **1** は高極性溶媒の DMSO 中で水付加反応が進行する不安定性を有することが明らかとなった。このため、第3章では求核攻撃に対する安定性を確保するために、フッ素置換基の導入により立体的に安定性を確保した誘導体 F2-1 を合成した。F2-1 は DMSO 中でも水付加反応が進行せず、分子 **1** と同様に塩基性条件で近赤外域に強い吸収と発光を示した。さらに塩基性条件

での溶液中、光照射条件における安定性は、分子 **1** よりも **F2-1** の方が高いことがわかった。これらの結果から、分子 **F2-1** は分子 **1** よりも化学的安定性を有する有用な分子であることを示すことができた。

第 4 章では、本論文で得られた成果を総括した。本論文で得られた分子は現段階では水溶性を示さないが、合成ステップも短く非常にシンプルな分子構造であり合成途中での置換基導入が容易であるため、今後、置換基の導入により、水溶性に変換できる可能性がある。またさらなる  $\pi$  共役系拡張により、これまでに報告例の少ない 1000 nm 付近に吸収と蛍光を示す有機分子の構築も可能となり、新たなアプリケーションを開拓できることが期待される。

## (論文審査結果の要旨)

本論文は、 $\pi$ 共役系の拡張と分子内電荷の非局在化を組み合わせることにより、キサントン系色素よりさらに長波長に吸収と発光を示す化学的に安定な新規近赤外吸収・発光分子の構築を目指した研究である。これまで中性化合物の $\pi$ 共役系拡張により吸収スペクトルの長波長化が行われてきたが、たとえばアセン系の $\pi$ 共役拡張は化学的な安定性の問題からペンタセンがデバイスに用いられる限界である。効率のよい、すなわち比較的小さいサイズの分子で近赤外吸収を達成するためには別の戦略が必要である。その一つとして電荷の非局在化によって結合交替を小さくする手法により、近赤外吸収・発光色素の構築を試みた。

本論文ではまず、キサントン系色素であるフルオロンの $\pi$ 共役系を拡張した分子の合成を目指した。フルオロンはアニオンの状態では分子が対称系になり、電荷が $\pi$ 共役系を非局在化することにより約 500 nm の可視光領域に吸収と蛍光を示す色素である。その $\pi$ 拡張型分子の合成は 2,7-ジヒドロキシナフタレンから合計 3 ステップで行われた。アセトニトリル溶液中、塩基として DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene) を 1.5 当量加えることで脱プロトン化し、吸収および発光スペクトル測定を行った結果、アニオン化体は近赤外領域の 778 nm を極大とする吸収および 809 nm を極大とする蛍光を示すことを明らかにした。しかしながらこの脱プロトン化体は、室内光、酸素雰囲気下で速やかに退色することがわかり、またわずかな水分によっても求核攻撃を受けやすいことが明らかとなった。そのため、その対策として 13 位にある求核攻撃を受けやすい炭素を、フェニル基の両オルトにフッ素を導入することで立体的に保護し、化学的な安定性の確保を検討した。先と同様に市販試薬から計 3 ステップで合成が達成され、アセトニトリル中、DBU により脱プロトン化し、吸収・発光スペクトル測定を行った結果、アニオン化体は若干長波長シフトし、近赤外領域の 802 nm を極大とする吸収および 837 nm を極大とする蛍光を示すことを明らかにした。またその安定性の評価を行った結果、フッ素の導入によって DMSO 溶液中、酸素雰囲気下、光照射条件においてより 2 倍程度安定化できていることを実験的に示した。

以上、本論文では $\pi$ 共役系拡張フルオロンのアニオン化体が近赤外領域に吸収と蛍光を示すことを実験的に明らかにし、 $\pi$ 共役系の拡張と分子内電荷の非局在化を組み合わせることにより、効率よく長波長に吸収と発光を示す化学的に安定な新規近赤外吸収・発光分子が得られることを明らかにした。本研究で得られた知見は、低分子有機発光材料を含む機能性有機材料科学の分野に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。