

## 論文の要旨

題目 Synthesis and Optoelectronic Properties of Azine- and Azinium-Based Functional Dyes  
(アジンおよびアジニウム系機能性色素の合成と光電子特性)

氏名 榎 俊昭

機能性色素は、光・熱・電気・磁場などの外部刺激により機能を発現する色素であり、電子デバイス・光学センサー・生命化学などのハイテク分野への応用を目指した研究が進められている。窒素や硫黄、酸素などのヘテロ元素を導入した  $\pi$  骨格は、色素の光学・電気化学的特性および安定性を変化させるため、機能性色素を開発するうえで重要である。本研究では特に、窒素原子を導入した芳香族環であるアジン環に着目した。アジン環は電子吸引力を有し、アジン環上の窒素原子は強い塩基性を示す。これらの特徴から、アジン環はドナー- $\pi$ -アクセプター(D- $\pi$ -A)型色素のアクセプターユニットや、色素増感型太陽電池(DSSCs)用光増感剤のアンカーユニット、金属錯体の配位子など幅広い材料へと応用されている。さらに、アジン系色素はハロゲン化アルキルやスルトンと反応させることにより、アジニウム系色素へと変換することができる。アジニウム系色素のアジニウム部位は、対応するアジン系色素のアジン部位と比べてより強い電子吸引力を示し、求電子性を高めることから、アニオンレセプターなどへの応用が報告されている。以上に示したように、アジンおよびアジニウム系色素に関する研究は広く展開されており、更なる研究が求められている。本研究では、新たな機能を有するアジンおよびアジニウム系色素の開発を目指して、アジン環を有する新規な色素分子を分子設計、合成し、それらの光学・電気化学的特性について調査を行った。

Chapter 1 では、ピラジン環の 2,5 位および 2,6 位に D- $\pi$  ユニットを導入した D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 型ピラジン系色素を合成し、それぞれの光学および電気化学的特性を評価することで、D- $\pi$  ユニットの置換位置が、色素の物性に与える影響について調査した。D- $\pi$  ユニットを 2,5 位に導入した **2,5-PD** は、2,6 位に導入した **2,6-PD** と比べて安定化された LUMO 準位を有し、光吸収・蛍光発光波長が長波長シフトした。一方 **2,6-PD** は、**2,5-PD** と比べて基底状態( $\mu_g$ )と励起状態( $\mu_e$ )における双極子モーメントの差( $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ )が大きく、顕著な蛍光ソルバトクロミズム特性を示した。本研究から、D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 型ピラジン系色素は、D- $\pi$  ユニットを 2,5 位に導入することにより光吸収・蛍光スペクトルの長波長化が、2,6 位に導入することにより強い蛍光ソルバトクロミック特性を示すことがわかった。

Chapter 2 では、光線力学的療法(PDT)に用いる光増感色素として、D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 型ピラジニウム系色素を合成した。PDT は、体内に投与された光増感色素に対して、体外から光照射を行うことにより活性な一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )を発生させ、がん細胞などの腫瘍を壊死させることで治療を行う。PDT 用光増感剤として、ポルフィリン系色素が現在実用化されているが、ポルフィリン系色素は光過敏症を引き起こすことから、代替となる色素の開発が求められている。 $^1\text{O}_2$ は光照射により励起一重項状態( $^1\text{PS}^*$ )へ励起された光増感色素が、項間交差(ISC)により励起三重項状態( $^3\text{PS}^*$ )へ至り、基底状態の酸素分子へエネルギー移動を起こすことにより発生する。そのため、PDT に用いる光増感色素には、生体をよく透過する 650-900 nm の波長領域に光吸収特性を有することや、効率的な ISC による  $^3\text{PS}^*$  の生成が求められる。ピラジニウム色素はカチオン色素であり、長波長領域に光吸収特性を有するだけでなく、カウンターアニオンに高周期のアニオン種を用いることにより、重原子効果による効率的な  $^3\text{PS}^*$  の生成が期待できる。本研究では異なるカウンターアニオンを有するピラジニウム系色

素 **PD-Br**(Br)および **PD-I**(I)を合成し、可視光照射に伴う一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )発生特性を種々の有機溶媒中で評価することにより、ピラジニウム系色素の  $^1\text{O}_2$  発生特性におけるカウンターアニオンと溶媒の効果について調査した。**PD-Br** について、THF、アセトニトリル、DMSO およびジクロロメタン中における一重項酸素発生量子収率( $\Phi_\Delta$ )を評価したところ、THF 中で  $\Phi_\Delta=0.19$  を示し、他の溶媒中においては  $^1\text{O}_2$  の発生は確認されなかった。一方、カウンターアニオンに I を有する **PD-I** は全ての溶媒中で  $^1\text{O}_2$  の発生が確認され、特に、THF 中で高い  $\Phi_\Delta(0.22)$  を示した。これは、**PD-I** のカウンターアニオンである I のより強い外部重原子効果により、効率よく  $^3\text{PS}^*$  を形成したことに起因すると考えられる。また、それぞれの色素に対する  $\Phi_\Delta$  の溶媒依存性より、これらのピラジニウム色素は THF 中において ISC が促進され、効率よく  $^3\text{PS}^*$  を形成することが示唆された。本研究の結果から、D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 型ピラジニウム系色素の  $\Phi_\Delta$  は溶媒の種類に大きく依存し、カウンターアニオンとしてより高周期のアニオン種を用いることで  $^1\text{O}_2$  発生効率が向上することがわかった。

Chapter 3 では、環状ポルフィリンダイマーと、そのフラーレン( $\text{C}_{60}$ )包接錯体の  $^1\text{O}_2$  発生特性について調査した。近年、ポルフィリン-または BODIPY- $\text{C}_{60}$  の二成分系の光増感色素が注目を集めている。これらの光増感色素は、ポルフィリンまたは BODIPY ユニットと  $\text{C}_{60}$  間の電子移動あるいはエネルギー移動を通じて、高効率な  $^1\text{O}_2$  発生特性を有することが報告されている。さらに、九州大学の谷らの研究グループは、ブタジインで架橋された環状ポルフィリン二量体が、溶液中で  $\text{C}_{60}$  と包接錯体を形成することを報告している。本研究では特に、*meso* 位にピリジン環を有する環状ポルフィリン二量体 **CPD** と、その  $\text{C}_{60}$  包接錯体  **$\text{C}_{60}\subset\text{CPD}$**  について  $^1\text{O}_2$  発生特性を調査した。**CPD** と  **$\text{C}_{60}\subset\text{CPD}$**  は、可視光照射に伴い  $^1\text{O}_2$  発生特性を有し、それぞれの  $\Phi_\Delta$  は  $\Phi_\Delta(\text{CPD})=0.62$ 、 $\Phi_\Delta(\text{C}_{60}\subset\text{CPD})=0.52$  と比較的高い値を示した。谷らの研究により、 **$\text{C}_{60}\subset\text{CPD}$**  はポルフィリンの光励起に伴い電荷分離状態  **$\text{C}_{60}^{\cdot-}(\text{CPD})^+$**  を形成することが明らかとなっている。このことから、 $\Phi_\Delta(\text{C}_{60}\subset\text{CPD})$  が  $\Phi_\Delta(\text{CPD})$  と比べて低い値を示す理由として、 **$\text{C}_{60}^{\cdot-}(\text{CPD})^+$**  の失活過程が早く  **$\text{C}_{60}^{\cdot-}(\text{CPD})^*$**  の形成を阻害するためと考えられる。

Chapter 4 では、ジュロリジン骨格を有する  $\beta$ -カルボリン誘導体を開発した。 $\beta$ -カルボリンはインドール骨格にピリジン環が縮環した構造であり、ピリジン部位が水素結合受容体として機能することから、ブレンステッド酸やアルコール、ヌクレオチドなどの水素結合ドナーと強く相互作用することが知られており、これらの水素結合ドナー存在下における光学・電気化学的特性の調査が行われてきた。しかしながら、現在までに報告されている  $\beta$ -カルボリン誘導体は、アルキル基やハロゲン基などを導入したものがほとんどであり、アミンなどの電子状態を大きく変化させる置換基を導入した誘導体はほとんど報告されていない。そこで本研究では、強い電子供与性基であるジュロリジンを導入した  $\beta$ -カルボリン誘導体 **ET-1** を合成し、電子供与性基を有する  $\beta$ -カルボリンの光学・電気化学的特性について調査するとともに、三フッ化ホウ素またはトリフルオロ酢酸の滴定実験を行うことにより、ルイス酸およびブレンステッド酸に対する光学センシング特性について調査した。**ET-1** は電子供与性基を持たない 9-メチル  $\beta$ -カルボリン(**9-MP**)と比べて、 $\Delta\mu$  の値が大きく、顕著な蛍光ソルバトクロミック特性を示した。また **ET-1** は、ジュロリジンの強い電子供与性によりピリジン部位の塩基性が強められ、三フッ化ホウ素またはトリフルオロ酢酸と安定な **Py(N)-B** または **Py(N)-H** 錯体を形成し、ルイス酸およびブレンステッド酸に対する光学センサーとして機能することがわかった。

Chapter 5 では、水に対する光学センサーとして **9-MP** および **ET-1** の三フッ化ホウ素錯体(**9-MP-BF<sub>3</sub>** および **ET-1-BF<sub>3</sub>**)を合成した。水分量の変化に応答し、光学特性を変化させる水センサーは、簡便な操作で水分を視覚化できることから、実用化が期待されている。現在までに、光誘起電子移動や、分子内電荷移動特性を利用した光学水センサーが開発されてきたが、これらのセンサーは適用可能な水分領域が狭い(ca. <2 wt%)という問題点があった。一方、 $\beta$ -カルボリンは、含水量が 0-40 wt% と 40-80 wt%の領域において、それぞれ水素結合性の錯体と水素結合性のプロトン移動錯体を形成することによって光学特性が変化することが報告されており、中～高水分量領域に対する光学センサーとして機能する。加えて、 $\beta$ -カルボリンの三フッ化ホウ素錯体は、水の存在下で速やかに分解されるため、**9-MP-BF<sub>3</sub>** および **ET-1-BF<sub>3</sub>** は低～高水分量の試料に応用可能な光学水センサーとして機能することが期待できる。本研究ではこれら錯体について、種々の含水量のアセトニトリル溶液中における光吸収・蛍光発光スペクトル測定を行ったところ、低水分領域では水による錯体の分解により、また中～高水分領域では水分子と  $\beta$ -カルボリン骨格間の錯体形成に由来する光学特性の変化が観測され、 $\beta$ -カルボリン-三フッ化ホウ素錯体は、広い水分領域に応用可能な光学センサーとしての機能を有することが分かった。

本研究より、アジン系色素はハロゲン化アルキルや三フッ化ホウ素と反応させることにより、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 発生特性や広い水分濃度に対する光学センシング特性などの新たな機能を発現することが明らかとなった。