

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Functional Strap Strategy for Excited-State Intramolecular Proton Transfer-Based Near Infrared Fluorophores
(機能性ストラップを鍵とする励起状態分子内プロトン移動型近赤外蛍光体の開発)

氏 名 鈴木 直弥

論 文 内 容 の 要 旨

蛍光は、 π 共役系化合物の光・電子機能の根幹を成す特性の一つであり、その追求は有機エレクトロニクスや生体イメージングなどの多岐にわたる応用の基礎となる。これまで多様な蛍光性材料が開発されているが、これら応用の発展には、依然、秀逸な蛍光特性を示す分子系の開発が不可欠である。一般に蛍光は、分子の最低一重項励起状態における最安定構造から発せられるため、秀逸な蛍光特性の実現には、分子の励起状態での挙動をいかに制御するかが重要となる。特異な蛍光特性をもたらす現象の一つに、励起状態における分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer: ESIPT) が知られている。これは、分子の励起状態において酸性度が上昇し、遊離したプロトンが分子内の塩基性部位に移動する現象である。ESIPT を伴う蛍光は、プロトン移動前後の電子構造の変化に起因して、大きなストークスシフトをもたらす。この特徴から、ESIPT は白色発光材料や近赤外発光材料、蛍光プローブ分子へと応用されてきた。しかし、従来の ESIPT 分子の大半は、keto-enol 互変異性に基づいた分子構造をもつものに限られており、この構造的制約が優れた ESIPT 発光特性のさらなる追求を困難にしてきた。これに対し本論文では、ESIPT 挙動を示す新たな分子骨格として、プロトン供与性の 2,5-ジチエニルピロールを、プロトン受容性のアルキルアミン鎖で分子内架橋した蛍光性分子骨格を設計した。本論文は、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールの合成と ESIPT 挙動の解明、近赤外発光特性の追求についてまとめたものであり、序論、本論三章、結言により構成されている。

序論では、従来の ESIPT 化合物の機能・物性と発現機構について、先行研究を挙げつつ論じ、本論文の背景、目的、概要を述べている。

第一章では、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールの合成と ESIPT 挙動について論じている。合成した標的基本骨格は、X 線結晶構造解析と $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定から、ピロールの N-H とアミン部位の間に分子内水素結合をもつことがわかった。蛍光特性を評価したところ、両末端にジメシチルボリル基を導入した誘導体が、溶媒の極性に応じて二重発光特性を示した。励起スペクトル測定、時間分解蛍光スペクトル測定、および架橋鎖中にアミン部位をもたない参照化合

物との比較から、長波長側の発光帯を ESIPT 状態からの発光に帰属した。ESIPT 発光の強度は高極性溶媒中で増大し、アセトン中で 607 nm に極大をもつ赤橙色蛍光が蛍光量子収率 $\Phi_F = 0.46$ で観測された。量子化学計算により、ESIPT 発光強度の増大は、極性溶媒中での双性イオン型 ESIPT 構造の安定化に起因することを明らかにした。さらに、ジメシチルボルリル体は、プロトン性溶媒中においても阻害されることなく強い ESIPT 発光 ($\Phi_F = 0.54$ in THF/H₂O = 60/40) を示した。

第二章では、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールの構造-物性相関について論じている。両末端に種々の置換基をもつ誘導体の比較から、強い電子受容性基の導入が ESIPT の発現に不可欠なことを明らかにした。なかでもホルミル体は、アセトン中でほぼ単一の ESIPT 発光帯を示し、蛍光量子収率は 0.60 と高い値を示した。ホルミル体の励起状態の解析から、ESIPT 状態での剛直なキノイド型構造が高い蛍光量子収率の要因になっていることが示唆された。また、ストラップ鎖を伸長した誘導体に関して X 線結晶構造解析と ¹H NMR スペクトル測定を行なったところ、分子内水素結合が阻害されることがわかった。この誘導体が ESIPT 発光も示さなくなることから、ストラップ鎖による分子内水素結合部位の近接・配向が、ESIPT 挙動の発現には不可欠といえる。ESIPT 発光は π 共役骨格を伸長しても維持され、ボルリエチニル基を導入した誘導体では、アセトン中で 708 nm に極大をもつ強い近赤外発光 ($\Phi_F = 0.55$) が観測された。加えて、この誘導体は、ドナー- π -アクセプター- π -ドナー型構造に由来した強い二光子吸収を示した ($\lambda_{TPA} = 880$ nm, $\sigma = 698$ GM)。また、アミン部位をもたない誘導体との比較から、分子内水素結合による π 共役系の固定が、近赤外領域での二光子吸収断面積の増大をもたらすという知見を得ている。ボルリエチニル体は近赤外光で二光子励起し、近赤外領域で蛍光を得ることが可能な分子系であり、生体深部イメージングや近赤外有機 LED への応用が期待される。

第三章では、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールを用いた近赤外発光性ポリマーの合成について論じている。まず、種々の電子受容性 π 骨格によって両末端を拡張したオリゴマーを合成し、発光特性を評価した。その結果、チアゾロチアゾール骨格を導入した誘導体が、極性溶媒中で高効率の近赤外 ESIPT 発光 ($\lambda_{em} = 744$ nm, $\Phi_F = 0.28$ in THF) を示した。量子化学計算による検討から、比較的弱い電子受容性をもつチアゾロチアゾールの導入が LUMO の非局在化をもたらし、電子遷移の振動子強度を増大させ、強い ESIPT 発光を誘起することが示唆された。この知見をもとに、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールとチアゾロチアゾールの共重合体を、パラジウム触媒を用いた直接的アリアル化により合成した。得られたポリマーは、極性溶媒中で ESIPT 挙動を示し、その発光波長は THF 中で 784 nm であった。近赤外発光性 ESIPT ポリマーの初めての例であり、この ESIPT 骨格の発光性ポリマーの構成単位としての有用性が示された。

結言では、以上の研究成果をまとめるとともに、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールの特異な ESIPT 挙動と、これを活かした機能発現に関する知見を抽出している。得られた知見は ESIPT 分子の化学に新たな視点をもたらすだけでなく、有機エレクトロニクスや生体イメージングに展開可能な、機能性発光材料の開発研究に大きく貢献するものである。