

称号及び氏名 博士（工学） 林 祐一郎

学位授与の日付 令和3年 3月31日

論文名 「Development of Novel Intramolecular Charge Transfer Functional
Dyes Based on Control of the Excited States」
(励起状態の制御に基づく新規分子内電荷移動型機能性色素
の開発)

論文審査委員 主査 八木 繁幸
副査 池田 浩
副査 小川 昭弥

論文要旨

電子ドナー (D) と電子アクセプター (A) が共役して同一分子内に存在する有機分子ではしばしば、光励起時に分子内で電荷移動 (Intramolecular Charge Transfer、以下、ICT) が起こる。ICT を経て得られた励起種の電荷分布は、基底状態の電荷分布と大きく異なる。すなわち、ICT 型分子では、ドナー部位とアクセプター部位がそれぞれ HOMO と LUMO に大きく寄与するため、フロンティア軌道は D-A 系全体に広がったものとなる。このような電子構造上の特徴から、ICT 型分子では電子遷移が低エネルギー化し、電子吸収スペクトルの可視領域に幅広い吸収帯をもたらす。この遷移は一般的に ICT 遷移と称され、 π 共役系の拡張でさらなる低エネルギー化がもたらされ、赤色～近赤外領域の光の吸収が可能となる。このように、ICT 型分子を基盤とした有機化合物では、電子ドナーと電子アクセプターの組み合わせによって多様な分子構造の構築が可能であるため、様々な光物性や機能を有する機能性色素の創出が期待できる。実際に、ICT 型分子を基盤とする機能性色素は、非線形光学、有機電界発光、光電変換、バイオセンシングなど、様々な分野への応用が進められている。

本論文では、ICT 型分子の幅広い技術応用の可能性を背景に、新規 ICT 型機能性色素の創出と、その光物理過程の制御を検討した。特に焦点を当てた光物理過程は、励起一重項から励起三重項への項間交差 (Intersystem Crossing、以下、ISC) とねじれ型分子内電荷移動 (Twisted Intramolecular Charge Transfer、以下、TICT) である。ISC によって生成する励起三重項は、三重項基底状態の酸素へのエネルギー移動によって活性酸素種の一つである一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) を発生させる。 $^1\text{O}_2$ の高い反応活性は、低侵襲がん治療法の一つである光線力学的療法 (Photodynamic Therapy、以下、PDT) に利用され、

PDT 用 $^1\text{O}_2$ 発生光増感剤には効率的に励起三重項を生成する機能性色素が用いられる。本論文では、PDT 用増感色素の基盤骨格として、赤色～近赤外領域の光に対して吸収を示す 2 種類の ICT 型分子系を創出した。一つは、電子ドナー性 π 共役側鎖を有する D-A-D 型ジピリド[3,2-*a*:2',3'-*c*]フェナジン (dppz) 誘導体であり、もう一つは電子ドナー性の架橋ビチオフェン二量体の両端に電子アクセプター部位を導入した A-D-A 型分子である。これらの誘導体の ISC の制御を目指して、分子骨格に重原子を導入し、その導入位置と $^1\text{O}_2$ 発生との構造-機能相関について検討した。一方、TICT は、電子ドナー部位と電子アクセプター部位を連結する結合回りのねじれ運動を介して起こる、ICT 過程の一つである。このねじれ運動は蛍光消光過程を促進させるため、TICT 過程を制御することによって、高い発光量子収率を示す ICT 型蛍光色素の開発が可能となる。本論文では、環状エノラートをドナー部位、4-チエニルピリジニウムをアクセプター部位とする新規 ICT 型蛍光性ベタイン色素を創出するとともに、環状エノラート部位と発光特性の構造-機能相関について検討し、TICT を制御するための方法論を明らかにした。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全 4 章で構成されている。

第 1 章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的、および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、赤色～近赤外光を吸収する ICT 型色素を創出し、重原子の導入によって ISC 過程を制御することで $^1\text{O}_2$ 発生光増感剤としての可能性について検討した。

第 2 章第 1 節では、10,13 位に π 共役電子ドナー側鎖を導入した 10 種類の D-A-D 型 dppz 誘導体を合成した。いくつかの誘導体には、項間交差を促進させることを目的として重原子を導入した。例えば、**S-Flu-Br** は、 π 共役側鎖にチオフェン環を有する基本色素 **S-Flu** に対して、dppz の 2,7 位にブロモ基を導入した色素である。また、**Se-Flu** は、**S-Flu** のチオフェン環をセレノフェン環に置換した色素であり、**Pt-S-Flu** は、**S-Flu** の dppz の 4,5 位の窒素に塩化白金 (II) が配位した錯体である。これらの D-A-D 型 dppz 誘導体はジクロロメタン中で、吸収極大が 556–615 nm、モル吸光係数が 12000–19500 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ の、ICT 遷移に帰属される幅広い吸収帯を示した。1,3-ジフェニルイソベンゾフラン (DPBF) を $^1\text{O}_2$ トラップ剤として用いて、630 nm 単色光による $^1\text{O}_2$ 発生能を評価したところ、**Se-Flu** など、 π 共役側鎖にセレノフェン環を有する色素で比較的高い $^1\text{O}_2$ 発生量子収率 (Φ_{Δ} ; 0.173–0.255) が得られた。一方、ブロモ基の導入 (**S-Flu-Br**) や塩化白金 (II) の配位 (**Pt-S-Flu**) は $^1\text{O}_2$ 発生には効果的ではなかった。光物理過程の解析から、セレノフェン環を有する色素では、他の誘導体よりも ISC が加速されることがわかった。さらに、理論計算による軌道解析から、**Se-Flu** のセレン原子は **S-Flu-Br** の臭素原子や **Pt-S-Flu** の白金原子よりもフロンティア軌道に大きく寄与し、その強いスピン-軌道相互作用によって ISC が促進されると考えられる。以上の結果から、ICT 型色素の $^1\text{O}_2$ 発生光増感能を向上するための方法論として、重原子をフロンティア軌道に関与する位置に配置することが有効であることが明らかとなった。

第 2 章第 2 節では、高いモル吸光係数を達成し、最低一重項励起状態 (S_1) から基底状態 (S_0) への内部転換を抑制することで、より優れた $^1\text{O}_2$ 発生光増感能を有する機能性色素の創出を目指した。色素の基本骨格には、電子ドナーとして架橋ビチオフェン二量体を用い、その両末端にジシアノビニル (DC) 基やチオバルピツリルメチレン (TB) 基を電子アクセプターとして配置することで、A-D-A 型色素を設計・合成した。ビチオフェン部位の架橋元素としては、炭素、ケイ素、およびゲルマニウムの 14 族元素を導入した。DC 基を有する誘導体は、500–650 nm の領域において、モル吸光係数

82000–101000 M⁻¹ cm⁻¹の強い吸収を示した。一方、TB 基を有する誘導体は、TB 基のより強い電子求引性によって吸収帯が 550–750 nm の領域まで長波長化し、モル吸光係数も 112000–134000 M⁻¹ cm⁻¹まで向上した。これら一連の色素は赤色および近赤外領域において、発光量子収率 Φ_{PL} が 0.32–0.45 の蛍光を示し、赤色および近赤外蛍光色素としては高い値を示した。さらに、DPBF を用いて Φ_{Δ} を評価したところ、いずれの色素もジクロロメタン中で効率的に ¹O₂ 発生を増感することがわかった (Φ_{Δ} ; 0.35–0.68)。架橋元素の Φ_{Δ} への効果は顕著ではなく、これは架橋元素のフロンティア軌道への寄与が小さいためであると考えられる。よって、チオフェン部位の硫黄原子がスピン軌道相互作用を高めている可能性が高いと考えられる。一方で、これらの誘導体の高い Φ_{PL} と Φ_{Δ} は、S₁–S₀ 内部転換の大幅な抑制を示唆しており、開発した A–D–A 型色素は PDT 用 ¹O₂ 発生光増感剤のみならず、生体イメージング材料としても有望な色素骨格であることがわかった。ジチエノシロール (DTS) 二量体の 3,3'位へプロモ基を導入した色素についても検討したところ、プロモ基を持たないものと比較して吸収と発光の劇的なブルーシフトが観測された。理論計算の結果を考慮すると、このブルーシフトは、プロモ基の立体障害で DTS 間の単結合が大きくねじれ、 π 共役を部分的に切断したためである。一方、3,3'位にプロモ基を有する TB 末端化 DTS 二量体では Φ_{Δ} が 0.88 まで向上し、優れた ¹O₂ 光増感能が認められた。これは、プロモ基の導入位置はフロンティア軌道への寄与が大きく、効果的なスピン軌道相互作用によって ISC が大きく促進されたためと考えられる。

第 3 章では、新規チエニルピリジニウム–環状エノラートベタイン (TPB) 蛍光色素を開発し、環状エノラートの立体構造や電子構造の違いが光物理特性に及ぼす影響について検討した。合成した 4 種類の TPB 誘導体 (TPB-1–TPB-4) はいずれも 350–500 nm に電子吸収帯を有するが、6 員環エノラートを有する TPB-2 は他の 5 員環エノラートを有する誘導体に比べて低いモル吸光係数を示した。これは、5 員環エノラートの場合、ピリジニウム環の α 水素と環状エノラート部位のカルボニル基の酸素が分子内水素結合を介して共平面構造をとるのに対し、6 員環エノラートでは立体反発によってねじれた構造をとるためである。また、無置換の環状エノラートを有する TPB-1 と TPB-2 はそれぞれジクロロメタン中で黄色と橙色の発光を示したが、 Φ_{PL} は極めて低く、構造緩和による蛍光消光が示唆された。一方、電子ドナー性を低減させた環状エノラートを有する TPB-3 と TPB-4 はそれぞれ、ジクロロメタン中で淡青色および緑色の発光を示し、TPB-1 や TPB-2 と比較して Φ_{PL} が大幅に向上した。理論計算の結果から、TPB-1 と TPB-2 の蛍光消光はピリジニウム–環状エノラート間の TICT に起因することが示唆され、TPB-3 と TPB-4 では、環状エノラート部位の電子求引性が TICT を抑制すると考えられる。以上の結果から、TPB 蛍光色素では、環状エノラート部位の分子構造によって TICT を制御できることがわかった。

第 4 章では、本論文で得られた結論を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、蛍光発光、ならびに、¹O₂ 発生光増感に関する機能発現を目的とした、励起状態での光物理過程の制御に基づく ICT 型機能性色素の開発について研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) dppz を基盤とする一連の ICT 型色素を合成した。これらの色素の ICT 遷移に基づく光吸収特性を利用して、赤色光による $^1\text{O}_2$ 発生光増感能を評価し、ドナー部位に重原子を導入した色素について効率的な $^1\text{O}_2$ 発生が得られることを見出した。光物理過程の解析から、効率的な $^1\text{O}_2$ 発生を達成するためには、励起一重項から励起三重項への ISC を、重原子効果により、基底状態への内部転換よりも促進させることが重要であることを明らかにした。さらには、理論化学計算により、効果的な重原子効果を得るには、フロンティア軌道への適切な重原子の導入が重要であることを示した。
- (2) 架橋ピチオフェン二量体の分子末端にアクセプター基を導入した一連の ICT 型色素を合成し、これらが赤色～近赤外領域に効率的な蛍光を示すとともに、赤色光による $^1\text{O}_2$ 発生光増感能を示すことを明らかにした。また、理論化学計算から、効率的な蛍光発光と $^1\text{O}_2$ 発生光増感能は、架橋ピチオフェンの剛直な構造による励起状態での構造緩和の抑制に起因することを示した。さらには、フロンティア軌道に寄与する架橋ピチオフェン部位にプロモ基を導入し、重原子効果により卓越した $^1\text{O}_2$ 発生光増感能を達成した。
- (3) 新規チエニルピリジン-環状エノラート型ベタイン色素を合成し、環状エノラート部位の環構成原子数が蛍光特性に影響を及ぼすことを明らかにした。X 線結晶構造解析と理論化学計算を駆使し、効率的な蛍光発光を得るには、無放射失活過程である TICT を分子内水素結合により抑制することが重要であることを明らかにした。

以上の諸成果は、低侵襲がん治療である光線力学療法に資する光増感色素や、生体分析用蛍光色素、さらには、有機エレクトロニクス用発光材料に至るまで、幅広い研究領域における機能性色素の創出に多大な示唆を与えるものであり、この研究が有機機能化学分野の発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。