

氏名	安中 辰朗		
博士の専攻分野の名称	博士（理学）		
学位記号番号	博理工甲第 973 号		
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	Luminescent 1-Chalcogeno-1,3-butadiene: Elucidation of Photophysical Properties and Application to Hydrogen Sulfide Sensor (発光性 1-カルコゲノ-1,3-ブタジエン：光物性の解明と硫化水素蛍光センサーへの応用)		
論文審査委員	委員長	教授	石井 昭彦
	委員	教授	斎藤 雅一
	委員	准教授	杉原 儀昭
	委員	教授	高柳 敏幸

論文の内容の要旨

発光性有機化合物は古くから様々な研究開発が盛んに行われており、それらは生体認識材料、有機 EL ディスプレイおよび化学センサーなど幅広い分野で用いられている。近年の有機エレクトロニクス分野の発展は目覚ましいが、それら発光性有機化合物の主役となっているのは炭素-炭素不飽和結合がつながった π 共役化合物である。しかしながら、従来の炭素系-共役化合物は合成や溶解度制御に難があり、理想的な有機発光材料の開発には未だ至っていない。

それに対し、ヘテロ原子は電気陰性度、電子数、配位数などの点で炭素とは大きく異なるため、ヘテロ元素を有機分子に導入することによって特徴的な分子構造、電子構造、さらには機能性を有する化合物を生み出すことが可能になる。ヘテロ原子の中でも、ホウ素、ケイ素、リンを含む発光性化合物は数多く知られているが、16族元素であるカルコゲンを含む発光性化合物はこれらに比べて多くない。しかしながら、カルコゲンは多様な酸化数をとることができるため、カルコゲン上の修飾によって構造や物性を容易にコントロールできる。

一方、申請者が所属する研究室ではこれまでに、嵩高いジベンズパレレン骨格に組み込まれた 1,2-ビス（メトキシカルボニル）-1-カルコゲノ-1,3-ブタジエン誘導体を合成することに成功しており、そのスルフィドおよびセレニド誘導体は非常に強い蛍光を示す。一般に、重原子を含む化合物の蛍光性はその重原子効果によって著しく低下することが知られているが、セレニド誘導体はセレンのような重原子を含むものにもかかわらず非常に強い蛍光を示す。このような蛍光挙動はこれまでにほとんど例がなく、これら誘導体の緩和過程の解明やこの性質を利用した応用展開は非常に興味深い。

申請者は博士前期課程において、発光性 1-カルコゲノ-1,3-ブタジエン誘導体の新規かつ効率的な合成法として、分子内にアントラセンとアルキンを有する 1-カルコゲノ-1-ブテン-3-イン誘導体の分子内環化付加反応を報告した。この合成法は簡便、効率的かつ基質の適応範囲が広く、1,4-ジアリール体やチオフェン縮環体が合成できるだけでなく、前駆体としてナフタレンやシアノ基を有するエンインにも適応可能であ

る。この合成法によって得られた化合物群の多くは非常に強い蛍光を示すことを明らかにしている。本博士論文では、中でも効率的合成が可能で強い蛍光性を有する 1,4- ジアリール -1- カルコゲノ -1,3- ブタジエン誘導体を用いた研究を報告する。

まず初めに、長波長領域の発光、例えば赤色や近赤外の発光は生体認識材料、暗視装置、白色発光の発現やフルカラーディスプレイなどへの応用展開に向けて必要不可欠な発光色である。近年では、分子内に電子求引基と電子供与基を有する化合物の電荷移動型の発光によって長波長領域の発光が達成されている。しかしながら、このような分子内で大きく分極している化合物は分子間相互作用に基づく熱失活によって強い固体発光を達成するのが困難である。一方、1,4- ジアリール -1- カルコゲノ -1,3- ブタジエン誘導体は嵩高いジベンゾバレレン骨格によって発光部位である 1- カルコゲノ -1,3- ブタジエン部分の分子間相互作用を抑制できる。また、カルコゲニドは電子供与基としての性質を有するが、カルコゲン上の酸化によって電子求引基へと性質が大きく変化する。本項目では、長波長領域の発光を目指し、分子内に電子供与基であるジフェニルアミノ基と電子求引基であるスルホキシドもしくはスルホンユニットを有する push-pull 型の 1- チオ -1,3- ブタジエンオキシドおよびジオキシド誘導体の合成と光物性の解明を行った。

次に、テルルを含む有機化合物は低周期カルコゲン元素である硫黄やセレン類縁体とは大きく異なる性質を示すだけでなく、超原子価構造を安定にとることができるため新たな修飾に基づく物性変換が可能である。そのため、有機エレクトロニクス材料への応用に期待されているが、テルルの強い重原子効果によって発光性化合物としての応用例はほとんどない。一方、当研究室で合成したセレンを含む化合物はその重原子効果によらず強い蛍光を示す。そのため、テルルを含む誘導体でも同様に強い発光を示すことが期待できる。結果として、1,4- ジフェニル -1- テルロ -1,3- ブタジエン誘導体は有機テルル化合物では数例しか報告のなかった温度依存性の蛍光を示し、室温では発光をほとんど示さなかったが、77 K ガラス状態においては中程度の蛍光を示した。

最後に、セレノキシド/セレニドの酸化還元系を利用した可逆的で turn-on 型の硫化水素蛍光センサーへの応用を検討した。硫化水素は毒性ガスとして知られているが、近年では生理活性物質としての注目が集まっている。それに伴って、非破壊的硫化水素検出として発光プローブの開発が盛んに行われている。それらの多くはフルオレセインを発光体として用いたアジドの還元、求核置換反応および硫化金属の脱離といった反応に基づくプローブである。これらは良好な検出能を示すが、再利用性がないためコストや生体内コントロールといった問題点が挙げられている。一方、筆者らがデザインした 1,4- ジフェニル -1- セレノ -1,3- ブタジエン誘導体を基盤としたセレノキシド/セレニドの酸化還元系は非常に高い蛍光 on-off 性を示し、硫化水素を迅速、定量的かつ選択的に検出することが可能である。さらに、次亜塩素酸によって選択的にセレノキシドを与え、可逆的な酸化還元系を構築することができた。

論文の審査結果の要旨

本学位論文は、強い蛍光性を示す、ジベンゾバレレン骨格に組み込まれた1,4-ジアリール-1-カルコゲノ-1,3-ブタジエン誘導体の合成と光物性、硫化水素センサーへの応用に関するものである。第1章で研究の背景、第2章から第4章で研究成果、第5章で結論が述べられている。

第1章 序論

発光性有機化合物に関するバックグラウンド、特に近年盛んに研究されているヘテロ原子を含む発光性化合物について纏められている。

第2章 長波長領域の発光を目指した push-pull 型誘導体の合成と光物性

赤色発光は光の三原色の一つとしてとして重要なだけでなく、高い細胞透過性を有するため生体認識材料としても注目されている。発光波長を長波長化するための分子設計として、 π 共役系の拡張や分子内への電子供与基および電子求引基の導入が考えられるが、申請者は後者の手法、すなわち基本となる分子に電子供与基および電子求引基を導入して電荷移動型にすることによって発光波長の長波長化を検討した。この場合には、励起状態における構造変化が大きくなることでストークスシフトが大きくなり、その結果、自己吸収による消光を抑制できることも期待された。

申請者は基本化合物である、ジベンゾバレレン骨格に組み込まれた1,4-ジフェニル-1-チオ-1,3-ブタジエン誘導体に電子供与基としてジフェニルアミノ基、電子求引基としてスルホキシド基あるいはスルホン基を有する push-pull 型化合物を設計した。分子内で大きく分極した平面性の高い化合物は、固体状態において分子間で強く相互作用して消光してしまうことがほとんどであるが、設計した化合物は発光に重要な役割を担う1-チオ-1,3-ブタジエン骨格が高高いジベンゾバレレンに保護されているため、強い固体発光を示すことが期待された。申請者はまずクロスカップリング反応によりジフェニルアミノ基が導入されたスルフィド誘導体を合成し、その酸化反応によりスルホキシド誘導体およびスルホン誘導体を合成した。結果としてこれらの化合物は、有機溶媒中および固体状態において橙色の強い蛍光を示し、基本化合物の青色蛍光の長波長化に成功した。これらの化合物は電荷移動型の蛍光に特徴的な蛍光ソルバトクロミズムを示し、スルホキシド誘導体は固体状態における蛍光量子収率が大幅に低下したのに対し、スルホン誘導体は中程度の蛍光を示した（スルホキシド誘導体： $\lambda_{em}(CH_3CN) = 572 \text{ nm}$, $\phi_F(CH_2Cl_2) = 0.92$, $\phi_F(solid) = 0.13$; スルホン誘導体： $\lambda_{em}(CH_3CN) = 589 \text{ nm}$, $\phi_F(CH_2Cl_2) = 0.95$, $\phi_F(solid) = 0.48$ ）。

第3章 蛍光性 1-テルロ-1,3-ブタジエン誘導体の合成と光物性

高周期カルコゲン元素であるテルル原子を含む化合物は、テルルの金属性が大きいことや超原子価構造を安定にとることができるなど、硫黄およびセレン化合物とは大きく異なる物性を示すことが知られている。また、本系のセレン誘導体がセレン原子の重原子効果の影響をほとんど受けずに強い蛍光を示すため、その高周期類縁体であるテルル誘導体も重原子効果を超越した強い発光を発現するのではないかと考えられた。申請者は、このような特異な性質が期待されるテルル化合物に興味を持ち、ジベンゾバレレン骨格に組み込まれた1,4-ジフェニル-1-テルロ-1,3-ブタジエン誘導体の合成、酸化、臭素化を行い、得られたテルル化合物の光物性を調査した。

まず、申請者は、硫黄およびセレン類縁体と同様の手法によってテルリド誘導体の合成に成功した。次いで、そのテルリド誘導体の酸化および臭素化反応により、テルロキシド誘導体および Te, Te -ジプロミド誘導体を高収率で合成した。これら3つの化合物は通常の条件下ではほとんど蛍光を示さなかったが、興味深いことに、テルリド誘導体は2-メチルテトラヒドロフラン中、77Kで中程度の蛍光を示すことが見出された [ϕ_F (298

$K) < 0.01, \phi_F(77\text{ K}) = 0.42]$ 。

第4章 セレニド/セレノキシドの酸化還元系を利用した硫化水素蛍光センサーへの応用展開

硫化水素は毒性ガスであり、これまでその定量的検出に関する研究が広くなされている。一方近年では、一酸化窒素や一酸化炭素に次ぐ第三の生理活性物質として硫化水素に注目が集まっており、様々な蛍光プローブが開発されている。それらのほとんどはフルオレセンを発光中心とした化合物のアジドの還元、求核置換反応および硫化金属の脱離といった反応の前後での発光性の違いを利用したセンサーである。これまでの蛍光プローブはセンサーとして良好な性能を示すものの可逆性がないため、コスト面や生体内コントロールにおいて問題がある。

申請者は新たな硫化水素蛍光プローブとしてセレニド/セレノキシドの酸化還元系を設計した。すなわち、低蛍光性のセレノキシド誘導体と、それと硫化水素との反応で強蛍光性セレニド誘導体が生成する Turn-on 型センサーである。セレニド誘導体は過酸化剤と容易に反応してセレノキシド誘導体を再生するので可逆系となる。このような Turn-on 型で可逆的な硫化水素蛍光センサーはこれまでに報告例がなく新たな応用展開が期待できる。実際、アセトニトリル /pH 7.4 リン酸緩衝生理食塩水混合溶液中において、セレノキシド誘導体の蛍光性はセレニド誘導体に比べて著しく低下し [セレニド誘導体: $\phi_F = 0.89$, セレノキシド誘導体: $\phi_F = 0.07$]、そこに硫化水素等価体である硫化水素ナトリウムを加えると、滴下直後に溶液はセレニド誘導体の強い蛍光を示した。このセレニド誘導体は次亜塩素酸ナトリウムによって選択的かつ定量的に酸化され、可逆的な硫化水素検出が可能であることが明らかとなった。さらに、セレノキシド誘導体と L-システインやグルタチオンとの反応は非常に遅く、硫化水素に対する高い選択性を示した。

以上のように申請者は、ジベンゾバレレン骨格に組み込まれた 1,4-ジアリール-1-カルコゲノ-1,3-ブタジエン系を用いて、蛍光波長の長波長化、新規なテルル誘導体の合成と特異な光物性の解明、硫化水素センサーへの応用に関する研究を行い、それぞれ業績を挙げた。なお、第2章の内容は日本化学会欧文誌 (Bull. Chem. Soc. Jpn.) に受理され印刷中、第3章の内容はアメリカ化学会 Organometallics 誌に受理され印刷中、第4章の内容は論文作成中である。

申請者が本課程において挙げた成果は、有機ヘテロ原子化合物の光物性の基礎研究において新規かつ重要な知見であるとともに応用研究にも大きな波及効果をもたらすことが期待される。従って、本論文は博士(理学)の学位論文として高く評価でき、合格とした。