

|      |         |       |       |
|------|---------|-------|-------|
| 整理番号 | H - J - | 報告者氏名 | 種田 将嗣 |
|------|---------|-------|-------|

研究課題名

第三世代有機 EL 発光材料の設計を応用した近赤外光応答性光増感剤の開発

<代表研究者> 機関名：大阪教育大学 職名：准教授 氏名：種田 将嗣

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

第三世代有機 EL 発光材料は、分子設計指針としてドナー・アクセプター構造をとることを重要視しており、それぞれの部位に最高被占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) が分布しやすいという特徴を利用している。本研究では、電子過剰型複素環の代表例として挙げられるカルバゾールをドナー性置換基として用いた各種有機化合物を合成することで、近赤外光応答性光増感剤の開発を目指した研究を行ってきた。

カルバゾール類を用いた検討を行う過程で、複素環の窒素部位で 1,2-エタンジオールそれぞれの炭素にカルバゾール類が置換された分子が、1,2-ジアリール-1,2-エタンジオールの前駆体として使用できる反応を見出した。

9-エチルカルバゾールを原料として、3-位でポルフィリン環のメソ位に結合した、5,10,15,20-テトラ (9-エチル-3-カルバゾリル) ポルフィリン ( $H_2ECzPol$ ) を合成した。この化合物について光学特性の評価を行ったところ、吸収帯の長波長化が見られ、近赤外領域の光を吸収することができることを見出した。

カルバゾールを母骨格とし、1-位に窒素原子を導入してアゾベンゼンとしたドナー・アクセプター化合物 (CAP 類) を新規に合成し、その物性を検討したところ、この化合物群が分子内水素結合を形成することを明らかにした。溶液中のスペクトルを測定することで、通常のアゾベンゼンで観測される、光励起による *cis-trans* 異性化が、分子内水素移動によりクエンチされている可能性が示唆された。

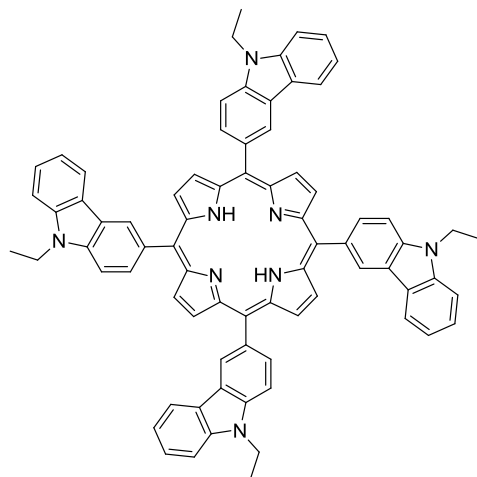


図 1.  $H_2ECzPol$  の分子構造.

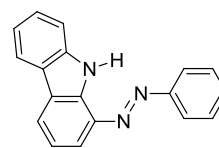


図 2. CAP の分子構造

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1（ポスター講演）

新規フォトクロミック分子の開発を目指した 1-[(1-カルバゾリル)アゾ]-4-ニトロベンゼンの合成  
森本真依、種田将嗣  
第7回 CSJ 化学フェスタ 2017、2017年10月、東京

2（招待講演、口頭）

Development of Crystalline Photochromic Compounds Involving Intramolecular Hydrogen Bond  
Masatsugu Taneda, Mai Morimoto

International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, March, 2018, Cambodia.

（講演申込み済み）

3（国際学会、口頭）

Optical Properties of 1-[(3,6-Di-*tert*-butyl-1-carbazolyl)azo]-4-nitrobenzene Involving N-H···N  
Intramolecular Hydrogen Bond

Mai Morimoto, Masatsugu Taneda

International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, March, 2018, Cambodia.

（講演申込み済み）

4（ポスター講演）

Optical Properties of (3,6-Di-*tert*-butylcarbazole)-1-azobenzenes Substituted with an Electron  
Withdrawing Group

日本化学会第98回春季年会、2018年3月、東京

（講演申込み済み）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### <研究の目的>

近赤外光の中でも 650 nm から 950 nm の波長範囲の光は、人体に対する透過率が高いという特異的な性質があり、そのような波長の光を吸収し、励起されることで機能を発現する分子は、医療をはじめとした様々な分野で応用が可能であることから、近年合成開発の研究が盛んに行われている。本研究計画では、第三世代有機 EL 発光材料の分子設計指針を応用した近赤外光応答性機能性有機分子の開発を目的としており、そのターゲットの一つとして光増感剤の合成を目指している。

光増感剤とは、光励起された際にそのエネルギーをほかの分子に移動させることで、直接光で励起できないような分子を励起することができる機能性材料のことである。項間交差を経て三重項状態をとることができる光増感剤では、基底状態で三重項状態である酸素分子( $^3\text{O}_2$ )にエネルギーを渡すことで、一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )を生成することができる。体内に光増感剤を投与して腫瘍に集積させて、光照射により生じる  $^1\text{O}_2$  により腫瘍を破壊するというがんの治療法である、光線力学療法(PDT)が近年注目されており、PDT に応用が可能となる光増感剤の合成に多くの化学者が注力している。光増感剤を PDT に使用するためには、①毒性が低いこと、②腫瘍に対する集積性があること、③効率よく  $^1\text{O}_2$  を発生できること、④体内で光励起が可能であること、以上 4 つの条件を満たす必要がある。これらの条件を満たす化合物として、ポルフィリンとその構造異性体に当たるポルフィセンに第三世代有機 EL 発光材料の分子設計指針を組み込んだ分子を設計し、その合成を目的として検討した。

第三世代有機 EL 発光材料の分子設計指針とは、分子中に電子供与性部位(ドナー)と電子受容性部位(アクセプター)を設置し、それぞれに分布する最高被占有分子軌道(HOMO)と最低非占有分子軌道(LUMO)の重なりを小さくすることであり、このことにより一重項励起状態( $S_1$ )のエネルギー準位が低下して、最低三重項状態( $T_1$ )と  $S_1$  との差( $\Delta E_{ST}$ )を小さくするというものである。 $S_1$  のエネルギー準位が小さくなることで分子の吸収波長は長波長化し、 $\Delta E_{ST}$  が小さくなることで項間交差が促進され、光増感剤としての  $^1\text{O}_2$  生成量子効率が増加する。特に、 $S_1$  のエネルギー準位の低下による吸収帯の長波長化に着目した例は皆無であり、この指針を応用した近赤外光吸収材料の合成も目的として検討を行った。

### <経過>

ポルフィリンの構造異性体に当たるポルフィセンのエテン架橋部位に、ドナー性置換基としてカルバゾールを導入した分子の合成を試みた。ポルフィセン環の形成方法には、エテン架橋部位を McMurry カップリングにより形成する Vogel らの方法と、ピピロール部位を酸性条件下のカップリングにより形成する Srinivasan らの方法(図 1)があるが、本研究ではエテン部位にあらかじめ置換基を導入できる Srinivasan らの方法を用いるために、その前駆体となるビスアリアルジピロリルエタンの合成を試みた。溶解度の向上を図るために *tert*-ブチル基をカルバゾールの 3,6-位に導入した H-BuCz を出発物質として、グリオキサールと反応させることで、BuCz が導入されたエタンジオールを合成した(図 2)。得られたジオールに塩化メシルを作用させた後にピロールを反応させて、1,2-ビス(3,6-ジ-*tert*-ブチルカルバゾリル)-1,2-ジピロリルエタンの合成を試みたところ、BuCz が脱離した 1,2-ジピロリル-1,2-エタンジオールが生成した。目的のジアリアルジピロリルエタンは得られなかったが、この反応は複素環化合物を脱離基として、エタンジオール類にアリアル基を導入することができる新たな反応とみるこ

ことができる。反応を検証するために、H-BuCz より安価なインドールを用いて同様の反応を試みたところ、インドールが脱離した 1,2-ジピロリル-1,2-エタンジオールの生成を確認することができた(図 3)。新しい反応を見出すこと

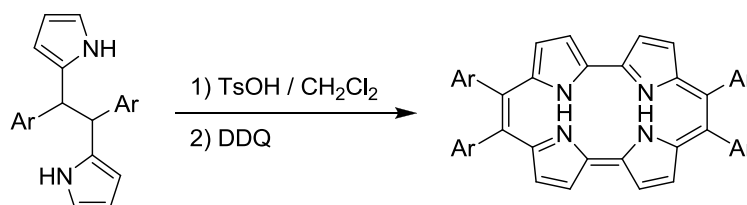


図 1. 酸性条件下のカップリングによるポルフィセン環の形成反応。

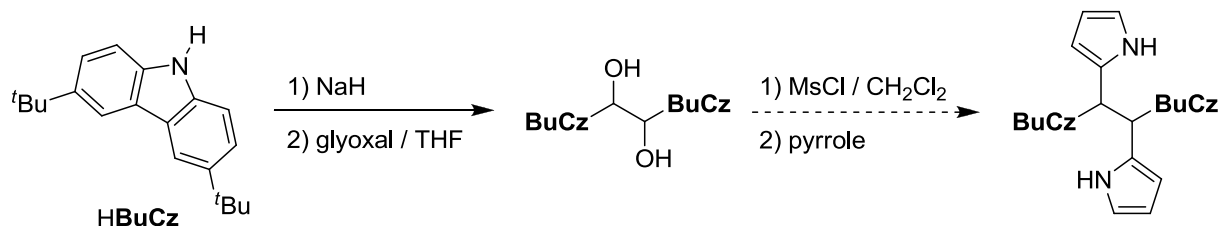


図2. ビスアリアルジピロリルエタンの合成の試み.

はできたが、この手法では目的のポルフィセン類を合成することが困難であることが分かったので、ポルフィリン類のメソ位にドナー性置換基であるカルバゾールを導入した分子を合成することを試みることにした。

ポルフィリン類は、アルデヒド類とピロール類の脱水縮合とそれに続く DDQ を用いた酸化反応によって合成される。9-エチルカルバゾールの3-位に Vilsmeier 反応によりホルミル基を導入し、プロピオン酸溶媒中ピロールと反応させて、DDQ で酸化を行うことで、目的のポルフィリン類(H<sub>2</sub>3ECzPol)を合成した(図4)。

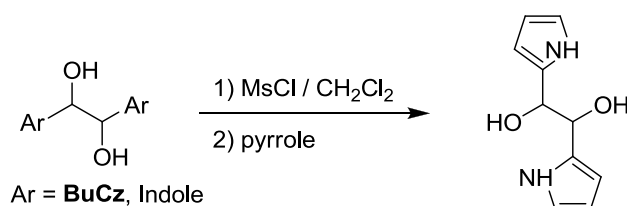


図3. 複素環を脱離基としたエタンジオール類の合成.

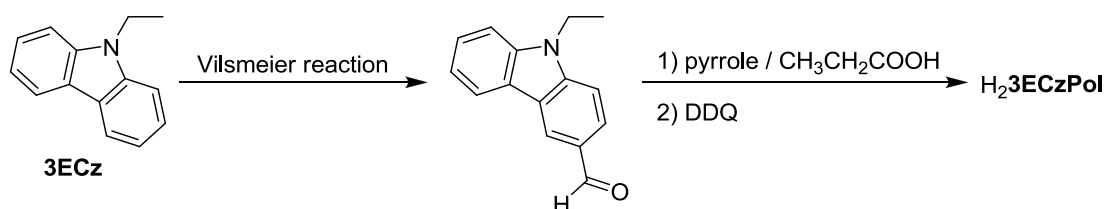


図4. H<sub>2</sub>3ECzPol の合成

合成した H<sub>2</sub>3ECzPol について、ジクロロメタン溶液中で吸収スペクトルを測定したところ、吸収端が 650 nm を超える領域にまで伸びており、近赤外光により励起が可能である分子であることが分かった。

また、カルバゾールを置換基修飾する過程で、通常であれば求電子置換反応を行うことで置換基は電子密度が高く、かつ HOMO が分布している 3-位の炭素上に導入されるが、ニトロ化については反応温度を制御することで、N-H の H と水素結合を形成することで安定化されるように 1-位に導入されることがあることを見出した。ニトロ基は還元してアミノ基とすることができるので、このアミノ基を基軸にアゾ化合物とした、分子内水素結合を有するアゾベンゼン類(CAP 類)を設計した。

ドナー性の強いカルバゾールに、N=N 二重結合を介してアクセプター性置換基を導入したアゾベンゼン類は、吸収波長が長波長領域に達し、分子内で N-H...N 水素結合を形成する特異な分子である。カルバゾールの 1-位へのニトロ基の導入は、3,6-位を *tert* ブチル基で置換しておくことで、さらに容易となる。3,6-位に *tert* ブチル基、1-位にニトロ基が導入されたカルバゾール(BCN-NO<sub>2</sub>) は、HBuCz を硝酸溶液中で反応させることで容易に得ることができた。得られた BCN-NO<sub>2</sub> をエタノール中、Pd-C (10%) を触媒として水添反応により還元することで、ニトロ基がアミノ基に還元さ

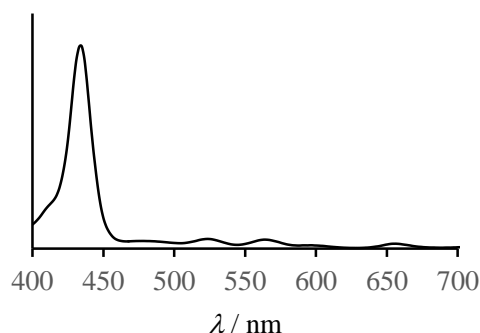


図5. ジクロロメタン溶液中における H<sub>2</sub>3ECzPol の吸収スペクトル.

れた化合物(**BCN-NH<sub>2</sub>**)を得た(図6)。得られた **BCN-NH<sub>2</sub>** を THF 溶液中、次亜塩素酸 *tert*-ブチル、ヨウ化カリウムで活性化し、*p*-ニトロアニリンとカップリング反応を行うことで、アクセプターとしてニトロフェニル基を持つ **CAP** 類(**BCAN**)を合成した(図7)。

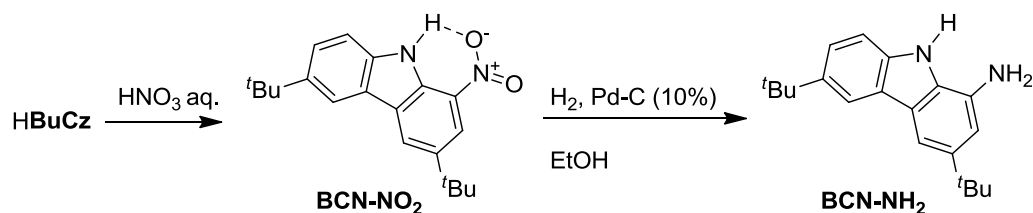


図6. 1位にアミノ基を持つカルバゾールの合成。

合成した **BCAN** について、ジクロロメタン溶液中の吸収スペクトルを測定したところ、吸収端が 600 nm にまで伸びた吸収帯を有していることが分かった(図8)。溶液に紫外線を照射したところ、通常のアゾベンゼンで観測されるような、

*cis trans* 異性化による色調の変化は観測されなかった。**BCAN** はカルバゾール部位の N-H の水素原子と、ニトロフェニル基に結合している N=N 二重結合の窒素の間で分子内水素結合を形成しており、紫外線を照射した際にこの分子内水素結合を介してプロトンの移動が起こることで、*cis trans* 異性化が阻害されたと考えられる。

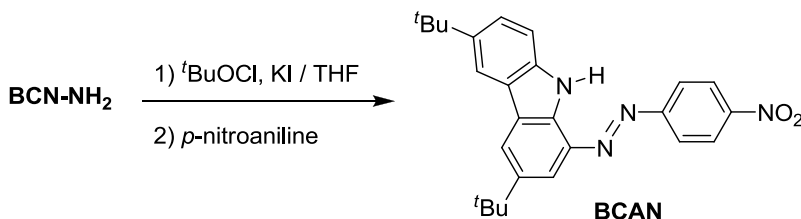


図7. アクセプターとしてニトロフェニル基を持つ **BCAN** の合成。

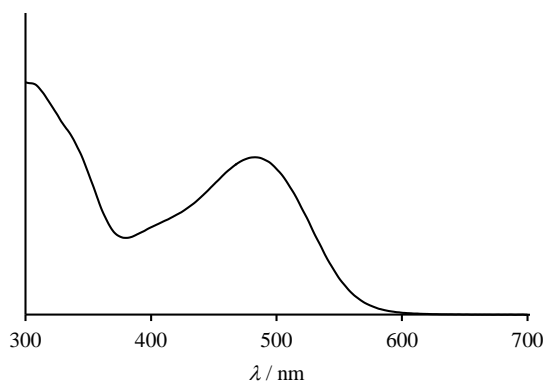


図8. ジクロロメタン溶液中における **BCAN** の吸収スペクトル。

### <結果、考察>

1,2-ジアリール-1,2-エタンジオールを合成することができる反応として、インドール類、カルバゾール類の窒素上の水素を NaH 等の塩基で引き抜いたものをグリオキサールと反応させて得られるエタンジオール類を出発物質とする手法を見出した(図3)。

ポルフィリンをアクセプターとして、そのメソ位にカルバゾールをドナーとして導入した **H<sub>2</sub>3ECzPol** を新規に合成し、その吸収帯が近赤外領域にまで伸びていることを明らかにした。

分子内水素結合を持つ、ドナー・アクセプター型アゾベンゼンである **BCANN** を新規に合成し、吸収スペクトルを測定した。ジクロロメタン溶液中で紫外線を照射したところ、通常のアゾベンゼンで観測されるような *cis trans* 異性化に帰属されるようなスペクトル変化の変化は見られなかった。このことから、分子内水素結合を介した励起状態におけるプロトン移動(ESITP)により *cis trans* 異性化がクエンチされていることが示唆された。同時に、ESITP により誘起される、フォトクロミズムが観測される可能性が示唆される。今後、この化合物系で光学特性の検討を行っていくことで、近赤外光応答性新規フォトクロミック分子を開発できると期待される。