

様々な外部刺激応答性を有するヘキサアザペンタセン誘導体の光物性と構造変化

(九大院薬¹、JST さきがけ²、京大化研³)

○廣田淳子¹、白井一晃¹、古賀登¹、高谷光³、唐澤悟^{1,2}

Photophysical Property and Structural Change of Hexazapentacene Derivatives in Response to Various External Stimuli

(Graduate School of Pharmaceutical Science, Kyushu Univ.¹, JST PRESTO², Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.³)

○Junko Hirota,¹ Kazuteru Usui,¹ Noboru Koga,¹ Hikaru Takaya,³ Satoru Karasawa^{1,2}

【序論】当研究室では π 共役系のキノリン環やナフチリジン環に電子供与 (Donor) 性置換基のアミノ基と電子求引 (Acceptor) 性置換基のトリフルオロメチル基を有する push-pull 型発光化合物についてその溶液中及び、固体での発光特性について検討を行ってきた。このような push-pull 型発光化合物は励起状態で電荷分離を起こし、溶媒の極性などの外部環境に応答して発光波長が変化する。また、結晶状態においても加熱やスクラッチング、溶媒蒸気などの外部刺激によって発光波長が変化することを報告している。2, 4, 9, 11 位にトリフルオロメチル基を有するジナフチリドピペラジン誘導体 (DNP, Fig. 1) は溶液中において 6, 13 位の脱プロトン化により 631 nm と近赤外領域に近い極大波長及び 60% の高い量子収率を示す。一方で pH12 以上の強塩基性条件にしなればならず、生体への応用には課題があった。そこで今回、6, 13 位のアミノ基を酸化することで中性条件での長波長発光を目指した。

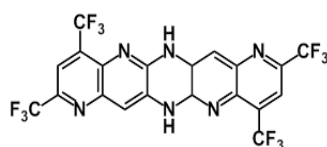


Fig 1. DNP の分子構造.

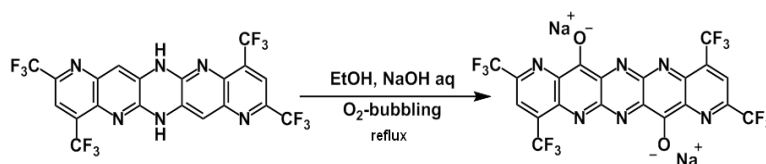


Fig 2. DH-HAP の合成スキーム.

【方法】 Fig 2 に示すように DNP を EtOH 中、塩基性条件下で O₂-bubbling を行った後、4°C で静置する事によって 6, 13 位が酸化され 7, 14 位に酸素原子が付加したジヒドロキシヘキサアザペンタセン誘導体 (DH-HAP) を緑色固体として得た。この DH-HAP について溶液中での pH 応答性を吸光度及び蛍光測定によって検討を行った。また、様々な再結晶条件を試みて得られた 4 種類の単結晶の X 線結晶構造解析及び単結晶に KBr を加え grinding (すりつぶし操作) を行ったサンプルについて、様々なスペクトル法 (IR、固体 NMR、拡散反射、XAFS) を用いて DH-HAP の電子と分子構造の変化の検討を行った。

【結果・考察】

①溶液中における pH 応答性：

98%DMSO 溶液の蛍光スペクトルより、DH-HAP は塩基性条件下で 719 nm の近赤外領域に蛍光を示した(Fig 3)。一方で酸性条件下では 551 nm に極大蛍光波長を示し、吸収スペクトルも酸性、塩基性及び中性条件では大きく異なっていた。この事から DH-HAP は酸性、中性、塩基性条件下で電子状態が異なるだけでなくその構造も変化していることが示唆された。

②結晶状態における構造：

X 線結晶構造解析結果から 5, 12 位の窒素周りの結合角を比較したところ、得られた 4 種類の結晶は 2 つの骨格に分類できた(Fig 4)。A-DH-HAP はペンタセン骨格であり、分子はジアニオンになっていた。一方で N-DH-HAP はキナクリドン骨格であり、分子は中性だった。それぞれの結晶の固体吸収スペクトルから A-DH-HAP は 719 nm に極大吸収を持ち、N-DH-HAP は約 530 nm に極大波長を示すことを明らかとした。この事から溶液中での pH 応答性実験での 719 nm の蛍光はペンタセン骨格に由来し、551 nm の蛍光はキナクリドン骨格によるものだと考えられる。

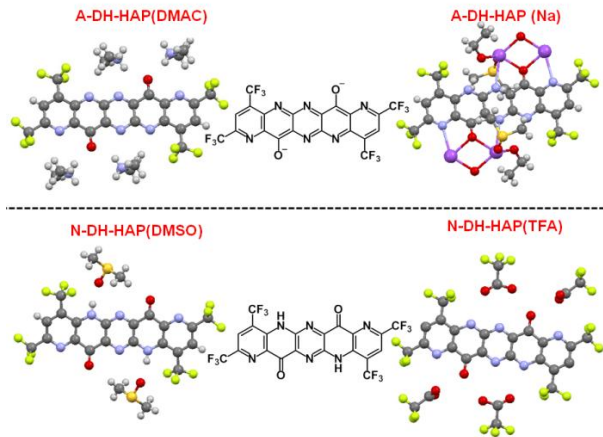


Fig 4. DH-HAP の X 線結晶構造解析結果.

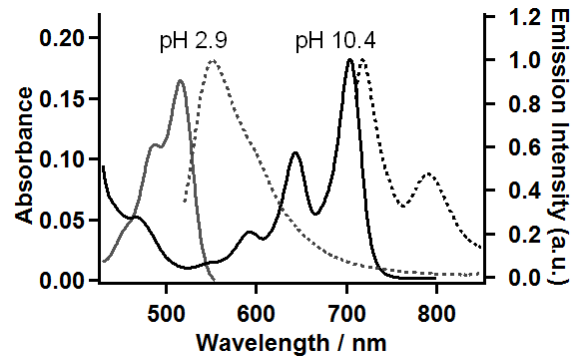


Fig.3. DH-HAP の pH 2.9 と 10.4 における吸収(実線)と蛍光スペクトル(破線).

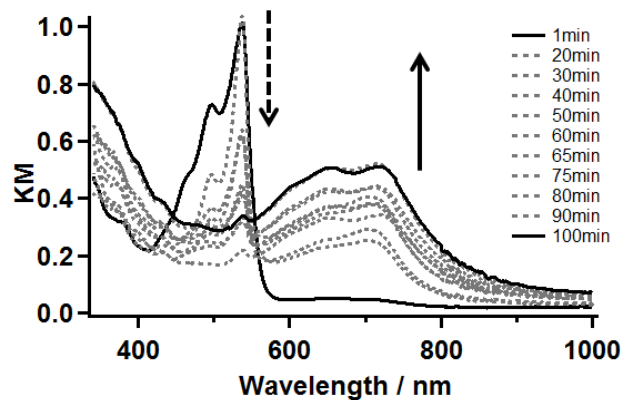


Fig 5. N-DH-HAP の grinding による吸収の経時変化.

③Grinding による電子状態と構造の変化：

N-DH-HAP の固体を KBr と共に grinding することによって固体吸収スペクトルの変化を確認した。Grinding 開始直後は N-DH-HAP に由来する 530 nm の吸収が見られるのに対し、長時間の grinding を行うことによってその吸収の減少と共に 720 nm の吸収の上昇が見られた(Fig 5)。この変化はキナクリドン型からペンタセン型への電子構造変化を示唆している。このサンプルについて O K-edge XAFS 測定を行ったところ、grinding 後のサンプルではカルボニル酸素由来のピークが消失し、ヒドロキシ基由来の遷移が観測され grinding による電子構造の変化が確認された。