様々な分野で応用可能な広範囲 波長領域の光を吸収する スクアリリウム系機能性色素

中澄 博行*
八木 繁幸

Squarylium Functional Dyes Having Absorption Bands in a Wide Range of Wavelength and Applicability to Various Fields

Hiroyuki Nakazumi* and Shigeyuki Yagi

Novel bis-squaraine dyes have been synthesized in which two squaraine moieties are conjugatively linked by a methine group, thiophene, oligothiophene or arene spacer. New unsymmetrical squarylium dyes have been also prepared by condensation of mono-substituted squaric acid (semi-squaraine acid) with heterocyclic compounds with active methyl group or arylamines. These dyes exhibit large and intense absorption in the near-infrared region, and the X-ray structural analyses of these dyes show a planar structure. Semi-squaraine acids are key precursors for the synthesis of unsymmetrical squarylium dyes, and exhibited their absorption maxima at the shorter wavelength. Applications of squarylium dyes to photoconductive materials, photovoltaic devices, biological and environmental analysis are described. A Ca^{2+} ion-induced allosteric assembling of the squarylium dimmer was confirming by ESI-MS measurement showing the formation of metallo supramolecular complexes, that is the H-aggregate composed of at least three units.

Key words: squarylium dyes, semi-squarylium acids, near-infrared dyes, X-ray crystallographic analysis, π -conjugation structures, fluorophores, noncovalent labeling, supramolecular arrays

はじめに

今日、有機色素(染料や顔料)は、これまで主に使用されてきた繊維や樹脂の着色、印刷インキ、ペイント以外の電子情報関連分野、医療診断分野、農園芸分野で高効率な光吸収剤や機能化のキーマテリアルとして用いられるようになった^{1,2)}。このような色素を機能性色素と呼ばれるようになり、我々は、このような機能性色素として、 π 共役系の中央部に四角酸残基を有する特異な構造を有するスクアリリウム系色素について開発を行ってきた。スクアリリウム系色素は、クロモフォアの観点からシアニン色素の一部と分類されるが、構造式は、スクアリリウム系色素(a)のように双性イオン構造で描くか、または(b)のように四角酸部分の酸素部分を「-」, シクロブテン部分に「2+」として一般的に描かれている(図1)。一般的に知られているスクアリリウム系色素は、図1で示されるように、左右とも同じ複素環や芳香環を有する対称型のスクアリリウム系色素である³⁾。

一般的な対称型 1,3-置換スクアリリウム系色素の構造は、その単結晶のX線構造解析⁴⁻⁷⁾から明らかにされ

Fig. 1 Structures of typical squarylium dyes.

ている。スクアリリウム色素の単結晶は、アルコールやクロロホルムなどが溶媒和したものが比較的生成しやすい。溶媒和したスクアリリウム色素と溶媒和していないスクアリリウム色素の構造は、基本的にはあまり構造上の違いはない。例として、図2に示す。スクアリリウム系色素の四角酸部分は、C-C結合が1.46–1.48 Åであり、単結合と二重結合の中間的な結合長である。また、四角酸部分のC=O結合が1.23–1.26 Åと一般的なカルボニル基の結合長とほぼ同じである。他の共役二重結合部分は、1.38–1.43 Åと一般的な共役二重結合長が観測されている。

このスクアリリウム系色素は、これまでシャープな吸収を示す青色色素として、古くは電子写真感光体の電荷発生剤⁸⁻¹¹⁾、最近では有機太陽電池の増感色素^{12,13)}、タンパク質の検出のための蛍光プローブ^{14,15)}として検討さ

* 大阪府立大学大学院工学研究科
(599-8531 堺市中区学園町1番1号)

* Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan)

Fig. 2 Selected bond lengths (Å) of general squarylium dyes.

れている。また、近年の薄型ディスプレイにも高画質化技術の1つとしてスクアリリウム系色素が選択的光吸収剤として用いられるようになった。

ここでは、広範囲の波長領域で様々な応用が可能なスクアリリウム系色素の合成法や基本的な特性について述べる。さらに、種々の近赤外吸収スクアリリウム系色素の合成法やスクアリリウム系色素の応用例として、生化学分野や化学センサー分野での応用についても述べる。

1. メチン架橋型ビス-スクアリリウム系色素の合成

一般的なスクアリリウム系色素の合成は、1当量の四角酸(3,4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1,2-ジオン)と2当量の芳香族アミン類やフェノール類、または複素環成分との縮合反応による Treibs¹⁶⁾, Sprenger¹⁷⁾らの方法が古くから知られていた(スキーム1)。溶媒としては、エタノールやブタノール/ベンゼンが主に用いられる。また、2位に活性メチル基を結合した種々の複素環を有する4級塩との反応では、少量のキノリンを用いることで対応するエナミン誘導体を経て、代表的な対称型スクアリリウム色素が得られる。これらの反応系では、必ず微量の近赤外吸収色素が得られることが知られていたが、誤った構造が報告¹⁸⁾されていたこともあり、不明の点が多くあった。我々は、これら色素の選択的な合成法を検討し、その単結晶のX線構造解析¹⁹⁾から構造をはじめて明らかにした。合成法としては、従来の反応系で使用されていた塩基触媒のキノリンを除くことで、セミスクアリリウム誘導体が縮合したビス-スクアリリウム系色素1が良好な収率で得られている(スキーム2)。この色素は近赤外領域に大きな吸収帯を有する($\lambda_{\max}=797$ nm,

Scheme 1 Synthesis of general squarylium dyes.

Scheme 2 Synthesis of cationic methine-bridged bis-squarylium dyes.

$\log \epsilon=5.44$, CHCl_3 中)。アニオン交換によってテトラフェニルボレートを対アニオンとした1bのX線結晶構造解析から、主な発色団はメチン炭素で架橋された2つのセミスクアリリウム部位からなり、スクアリン酸部位間で形成される分子内水素結合によって高い平面性が維持されている(図3)。また、架橋メチン炭素に結合したベンゾチアゾリウム環は、ビス-スクアリリウム共役系に対して 62.5° の二面角を示すことから、発色系への共鳴効果は小さいと考えられる。色素1を塩基処理することによってセミスクアリリウム骨格の脱プロトン化が容易におこり、さらに吸収波長が赤色シフトした中性色素も得られる。

スキーム3に示すように、色素1の生成は、一旦生成したスクアリリウム色素2が、色素中間体として生成す

Fig. 3 Molecular structure of cationic methine-bridged bis-squarylium dyes.

Scheme 3 Step-by-step mechanisms for formation of cationic bis-squarylium dyes.

るセミスクアリン酸誘導体 3 から求電子攻撃を受けることによると考えられる。実際、反応の進行を紫外可視吸収スペクトルによって追跡したところ、反応初期段階にはもっぱらスクアリリウム色素 2 の生成が確認され、その後時間の経過に伴ってスクアリリウム色素 2 は減少し、代わりに近赤外吸収色素 1 の生成が確認されている。

スキーム 3 に示す反応機構に従えば、スクアリリウム色素 2 とセミスクアリリウム誘導体 3 との反応によって、種々のメチン架橋型ビススクアリリウム色素の合成が可能となる。実際、我々は、ベンゾチアゾール系スクアリリウムと一連のスクアリン酸誘導体との反応によって、非対称型色素の合成を報告している(スキーム 4)²⁰⁾。アニリン系セミスクアリリウムを前駆体 4 として用いた場合、ヨウ化水素酸を酸触媒として添加し、1-ブタノール-ベンゼン混合溶媒中、共沸下でベンゾチアゾール系スクアリリウム 2 と反応させることによって色素 5 が得られる(スキーム 4a)。複素環置換スクアリン酸エステルを前駆体 6 に用いた場合は、この前駆体を硫酸によって反応系中にてセミスクアリン酸誘導体へと加水分解し、さらにスクアリリウム色素 2 と反応させた後、アニオン交換を施すことによってビススクアリリウム色素 7 を BPh_4^- 塩として得ている(スキーム 4b)。

Scheme 4 Syntheses of unsymmetrical methine-bridged cationic dyes 5 and 7.

これら非対称型ビススクアリリウム色素 5, 7 はいずれも、色素 1 と同様、近赤外領域に吸収を示す($\lambda_{\text{max}} = 771-815 \text{ nm}$, CHCl_3 中)。

我々は、さらに上述のカチオン性ビススクアリリウム色素 1 と類似した π -共役系を有する中性色素 8 の合成法についても明らかにした(スキーム 5)²¹⁾。この色素は、アニリン系セミスクアリリウムをオルトギ酸トリブチル存在下、2-プロパノール中で加熱還流させることによって 3-10% の収率で得られ、カチオン性色素の場合と同様、近赤外領域に吸収を有する($\lambda_{\text{max}} = 815-828 \text{ nm}$, CHCl_3 中)。反応機構の詳細は現時点では明らかにされていないが、この種の色素の効率的な合成方法が確立されれば、さらにメチン架橋型ビススクアリリウム骨格を基盤とした発色団の多様性が広がると期待される。

Scheme 5 Syntheses of methine-bridged squarylium dyes 8.

2. 近赤外吸収非対称型スクアリリウム系色素の合成と特性

スクアリリウム系色素の光学特性として最も特徴的なことは、四角酸部位の 1, 3-位で置換した一般的な対称

型スクアリリウム色素では、630–680 nm にモル吸光係数が $3.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 前後の強い吸収を示すことである。また、両末端がキノリン環を有する場合には、 π 共役系が拡張されることから 730 nm までその極大吸収波長はシフトする。なお、1,2-位で置換したスクアリリウム色素は、1,3-置換体のクロモフォアに比べ、その π 共役系はペント型となるため極大吸収波長は、著しく短波長側にシフトし、500–600 nm になる³⁾。吸収波長をさらに、長波長側にシフトさせるためには、左右の複素環や芳香環が左右異なる後述する非対称型スクアリリウム色素の合成や、 π 共役系を拡張させた新規なスクアリリウム色素の合成が不可欠となる。

色素の分子設計のツールとして、分子軌道計算がしばしば用いられてきたが、スクアリリウム系色素に関しては、一般的な半経験的分子軌道計算法である PPP-CI 法や CNDO 法によって計算される波長は、実測値と大きく異なる。特に近赤外領域の波長計算では、このずれはさらに大きくなる。このような分子軌道計算を行うには、特にカルボニル基の共鳴積分や反発積分のパラメータを最適化する必要がある。従って、吸収波長の長波長化のための信頼できるツールとして分子軌道計算を用いることはできないが、これら計算法も 1 つの目安として利用することはできる。

上述したように、一般的なスクアリリウム系色素は、四角酸の 1,3-位に同じ複素環や芳香環が導入される対称型スクアリリウム色素として得られる。これら色素は、色素間の会合や凝集を起こしやすく、それらを抑制し、任意の吸収波長に分子設計するためには、四角酸部分に異なる成分を導入することが必要となる。このためには、セミスクアリン酸誘導体を合成し、さらに、異なる複素環や芳香環成分と反応させる必要がある。我々は、セミスクアリン酸誘導体の合成法として、ジクロロ四角酸誘導体と 1 当量の電子過剰系芳香族化合物、もしくは複素環エナミン誘導体を反応させることによって置換スクアリン酸塩化合物を合成し、さらに、これらを酸性条件下にて加水分解することによって、セミスクアリン酸誘導体²²⁾を得た。この方法でアニリン系およびインドレニン系セミスクアリリウム 9–11 を調製し、これら中間体とベンゾ[*c*, *d*]インドリウム塩およびベンゾピリリウム塩との反応によって、739–821 nm に吸収極大を示す近赤外吸収非対称型スクアリリウム色素 12–17 を得た(スキーム 6)²²⁾。表 1 に示すように、対称型色素とは異なり、色素 12–17 はいずれも分裂したブロードな吸収帯を有する。これは、非対称型スクアリリウムに特徴的なスペクトル特性であり、両端の芳香環もしくは複素環のドナー性が大きく異なる場合に顕著に見られる。なお、この系のスクアリリウム系色素の中で、ベンゾピ

Scheme 6 Synthesis of unsymmetrical near-infrared squarylium dyes 12–17.

Table 1 Structures and absorption spectral data in CHCl_3 of unsymmetrical squarylium dyes 12–17.

Dyes	Ar ¹	Ar ²	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) in CHCl_3
12			794 (5.03) 729 (4.92)
13			782 (5.18) 712 (4.99)
14			821 (4.96) 751 (4.92)
15			800 (5.10) 725 (5.01)
16			774 (5.00) 720 (4.97)
17			739 (4.98) 682 (5.02)

ラン環を有する近赤外吸収色素 15, 17 のみ近赤外領域で蛍光発光が認められている。また、ベンゾインドリン-ジュロリジン系スクアリリウム色素 14 では、2 つの色素分子間でベンゾインドリン環の *N*-ヘキシキル基とベンゾインドリン環との間で疎水場を形成して、この空間にベンゼン等の芳香族化合物が容易に包接されることが X 線構造解析より明らかとなった(図 4)²²⁾。

非対称型スクアリリウム系色素の吸収スペクトルの特徴としては、左右ともベンゼン環を有する非対称型スクアリリウム系色素では、それぞれの成分の対称型スクアリリウム系色素の吸収主波長の平均値に 1 つの吸収帯が現れるのに対し、ベンゾインドリン環やベンゾピリリウ

Fig. 4 Molecular structure of unsymmetrical squarylium dye 14.

ム環を有する非対称型スクアリリウム系近赤外吸収色素では、同様な平均値に2つの吸収帯が現れる²²⁾。

なお、同様な非対称スクアリリウムの合成法は、ジエステル誘導体である3,4-ジエトキシ-3-シクロブテン-1,2-ジオンからも可能であり、Terpetschnig と Lacowicz らによって報告されている^{23,24)}。また、四角酸の原料合成の段階で、芳香環成分を導入する方法²⁵⁾も知られている。

3. π -共役拡張型スクアリリウム色素

π 共役を拡張したスクアリリウム色素として、2つのスクアリリ酸骨格の間を π 共役スペーサーで架橋して、拡張する様々な芳香環で連結されたビス-スクアリリウム系色素が合成することができる。鍵物質となるビス-スクアリリ酸の合成は、Liebeskind らによって開発された Stille タイプのクロスカップリング反応を応用することによって可能となった²⁶⁾。すなわち、スキーム7に示すように、ジヨードもしくはジブromoアレーンとトリ

Scheme 7 Syntheses of arene-bridged bis-squarylium dyes 20-23.

ブチルスズ化スクアリリ酸エステル 18 をパラジウム触媒存在下、反応させ、その後塩酸酸性条件下で加水分解することによってビス-スクアリリ酸 19 が得られる。実際、フェニレンやビフェニレンをスペーサーとするビス-スクアリリ酸 19 が合成され、これらの化合物と活性メチル基を有する複素環4級塩を反応させることによってビス-スクアリリウム色素 20-23 が合成された²⁷⁾。表2には、これら色素の光学特性を示す。吸収波長の長波長化という観点からは、*m*-フェニレンよりも*p*-フェニレンスペーサーが有効であり、また、複素環としては4-キノリニウム骨格が有効である。特に、23a では近赤外領域に吸収が認められた。

なお、ビフェニレンスペーサーは*p*-フェニレンほど長波長化をもたらさないが、これは、ベンゼン環を繋いでいる炭素-炭素結合の回転によって部分的に π -共役系が切断されるためであると考えられる。ビス-スクアリリウム色素 20-23 の中には蛍光発光を示す色素も認められ、蛍光性アニリン系スクアリリウムに比べて発光強度は小さいながらも、近赤外領域に蛍光発光を示す色素として貴重である。

この他に、ビス-スクアリリウム色素 24-27 のようにアレーンスペーサーの環拡張を施すことによって、さらなる長波長化が可能となる(図5)²⁸⁾。アントラセンおよびピレンをスペーサーに用いた場合、インドレニン系色素 24, 25 では、色素 20a に比べて 15-54 nm の長波長化が認められ、700 nm を超える吸収極大波長が認められた。さらに、26 や 27 のように分子末端の複素環としてベンゾ[e]インドレニンを導入すると、近赤外領域で

Table 2 Electronic absorption and fluorescence data of bis-squarylium dyes 20-23 in CHCl_3 .

Dyes	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ (relative intensity)
20a	699 (5.25) 635 (4.93)	714 (126)
20b	572 (5.27) 535 (4.87)	587 (56)
20c	618 (5.28)	656 (226)
21a	685 (5.28) 623 (4.99)	706 (206)
21b	543 (5.15) 479 (4.71)	586 (34)
21c	609 (5.01)	651 (157)
22a	704 (5.29) 641 (4.98)	736 (77)
23a	768 (5.13) 692 (4.80)	809 (15)
23b	570 (5.30)	571 (3.4)

Fig. 5 Electronic absorption data of arene and thiophene bridged bis-squarylium dyes.

の効率的な光吸収が可能となる。興味深いことに、チオフェン環をスペーサーとするビス-スクアリリウム色素 28a では、785 nm に吸収極大が観測され、顕著な赤色シフトが認められた^{28,29}。これは、電子ドナー性の高いチオフェン環によって、分子内電荷移動による電子遷移が促進されたと考えられる。ピチオフェンおよびターチオフェンをスペーサーとするビス-スクアリリウム色素 28b および 28c も合成したが、28a に比べて吸収スペクトルは短波長シフトを示した。これは、ピフェニレンスペーサーの場合と同様に、チオフェン環どうしを繋いでいる炭素-炭素結合の回転によって p_z 軌道の重なりが減少し、 π -共役系の拡張が妨げられるためと考えられる。なお、近赤外領域に吸収および蛍光発光を示したビス-スクアリリウム色素は 25 や 28a であった。このようにクロモフォア骨格の π 共役系の拡張により、可視部に吸収のない近赤外領域でのみ強い吸収や蛍光を示すスクアリリウム系近赤外吸収色素の開発も可能であることを示している。

スクアリリウム骨格の中央の 4 員環部分をビスクアリル骨格に変換することによっても、従来のスクアリリウ

Scheme 8 Synthesis and electronic absorption data of bis-squarate dyes.

ムとは異なる電子状態がもたらされると考えられるが、このようなビスクアレート色素 30 の合成も可能である(スキーム 8)³⁰。しかしながら、このビスクアレート色素 30 は、1,2-置換スクアリリウム系色素の拡張型であり、従来の 1,3-置換スクアリリウム系色素とは発色系が異なる。色素 30 は、ビスクアリン酸エステル 29 から得ることができる³¹。すなわち、2 当量の複素環 4 級塩と 1 当量の 29 をトリエチルアミン存在下、塩化メチレン中で反応させることにより、ビスクアレート色素 30 が 36–67% の収率で得られる。ビスクアリン酸を出発原料とした場合には、多くの副生成物が生成し、効率的に 30 を得ることはできない。これらの色素の光学特性は複素環の構造に依存し、653–757 nm の範囲にブロードな複数の吸収極大を示す。ビスクアリル骨格の導入による π -共役系の拡張にもかかわらず吸収帯の赤色シフトがさほど顕著ではないのは、1,2-置換ビスクアレート発色団のクロス-コンジュゲート構造に起因するものと考えられる。

非対称型ビスクアレート色素の合成は、一置換ビスクアリン酸エステルを前駆体とすることによって可能である³⁰。その例として、色素 33a の合成法をスキーム 9 に示す。まず、セミ-スクアリリウムの塩化物 31 とトリブチルスズ化スクアリン酸エステル 18 とのパラジウム触媒によるクロスカップリング反応で、一置換ビスクアリン酸エステル 32a を合成し、次いで 1 当量のベンゾチアゾリウム塩とトリエチルアミン存在下、反応させることによって色素 33a が得られる。前駆体としては、アニリン類から誘導した一置換ビスクアリン酸エステルも合成することが可能である。合成した一連の非対称型

Scheme 9 Synthesis of unsymmetrical bis-squarate dyes.

ビスクアレート色素 33–36 の光学特性を表 3 に示す。興味深いことに、非対称型色素の吸収極大波長は、それぞれの芳香環および複素環成分からなる対称型色素の吸収極大波長の平均値となっている。例えば、色素 33c の吸収極大波長 (705 nm) は、色素 30a と色素 30d の吸収極大波長 (657 および 757 nm) のほぼ平均値である。このように、非対称型ビスクアレート色素の吸収極大波長は、対称型色素のデータを用いることによって経験的に予測することが可能である。

4. 短波長領域で吸収を示すスクアリリウム系色素

一般のスクアリリウム色素は 600 nm より長波長領域

Table 3 Structures and electronic absorption data in CHCl_3 of unsymmetrical dyes 33–36.

Dyes	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) in CHCl_3
33a			653 (5.01), 598 (4.85)
33b			672 (5.02), 613 (4.82)
33c			705 (5.10), 641 (4.82)
34a			640 (4.71), 600 (4.68)
34b			648 (4.73), 620 (4.72)
35a			642 (4.70), 604 (4.67)
35b			649 (4.73), 620 (4.72)
36a			656 (4.70), 620 (4.61)
36b			673 (4.73), 630 (4.67)

で吸収極大波長を示すが、短波長領域で吸収を示すためには、複素環骨格としてチオフェン環を導入することで達成することができる。この例として色素 37 の合成は、2-ブロモチオフェンにトリブチルスズ化スクアリン酸エステル 18 をパラジウム触媒存在下反応させ、その後塩酸酸性条件下で加水分解することによってチオフェン環を導入したセミスクアリン酸を得て、最後に活性メチル基を有するインドリニウム誘導体と脱水縮合により得られる (スキーム 10)²⁸⁾。

Scheme 10 Synthesis of unsymmetrical squarylium dye 37.

また、上記反応の中間体であるセミスクアリン酸 9, 10 および 38–40 は (スキーム 11), 375–393 nm で吸収極大波長を示し、そのモル吸光係数も 3×10^4 – $5.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度を示し、淡い黄色の色素とみなすことができる (表 4)。

Scheme 11 Complexation of semi-squaraine acids with metal cations.

Table 4 Electronic absorption data of semi-squaric acids 9, 10, and 38–40 in CH_3OH .

Dyes	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)
9	Bu	Bu	383 (4.62)
10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	393 (4.56)
38	Me	Me	375 (4.28)
39	Me	Bu	380 (4.60)
40	Me	C_6H_{13}	381 (4.61)

5. 応用

5.1 エレクトロニクス分野への応用

機能性色素のエレクトロニクス分野への応用は、現在では多岐にわたるが、スクアリリウム色素は、早くから、電子コピー機の有機感光体の電荷発生用色素として

検討されてきた⁸⁻¹¹⁾。また、導電性材料としては、ピロールと四角酸の縮合したものでポリマー化し、 $\sim 10^{-3}$ S/cm 程度の導電性が得られている^{32, 33)}。さらに、フェニレンビニレンで共役系を拡張した場合には、600–1200 nm まで吸収帯は長波長化し、その導電性もヨウ素ドーピング系で $\sim 10^{-2}$ S/cm の導電性が得られている³²⁾。また、最近では、プラズマディスプレイパネル(PDP)のネオン光遮蔽のための選択的光吸収剤にも実用化されたものもある³⁴⁾。PDPでは、ネオン-キセノンガスのプラズマ放電により発生する紫外線が蛍光体を励起させ発光させるため、紫外光以外にもこれら希ガスの放電による光が放射され、近赤外光やネオン光(580–585 nm)が実際にはパネルの外に出てくる。これらを遮蔽するためにそれぞれの波長の光を吸収する色素が必要となり、スクアリリウム色素も使用されるようになった³⁴⁾。

CD-R, DVD-Rなどの光ディスク用機能性色素は、記録層に用いられるもので、記録、再生に使用されるレーザーの発振波長によって使用される色素も異なる。CD-R用途には、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、含金属アゾ色素などの近赤外吸収色素¹⁾が実用化された。2002年ごろから普及しはじめた4 GBの高容量をもつDVD-Rも、パーソナルコンピュータへのDVDドライブの標準搭載が進み、追記型DVD-Rの需要は、CD-Rの世界需要規模に迫る勢いで拡大が続いている。DVD-Rに使用されているレーザーが635 nmであることから、記録層に550–600 nmで吸収する種々の機能性色素が用いられているが、スクアリリウム系色素もいくつか検討された³⁵⁾。さらに、次世代光ディスクは現行DVDと同じ大きさで、記録と再生は405 nmの青色レーザーを用いるもので、ディスク表面からの記録層の位置によって、2種類の光ディスクの規格化が進められている。HD-DVD(またはDVD-Blue)と呼ばれる光ディスクは記録容量が15–20 GB程度、BD(ブルーレイディスク)で、記録容量が23–27 GBと大きい。吸収波形のどの波長を使用するかで異なるが、400 nm前後に吸収をもつ機能性色素が必要となる。400 nm以下に吸収を示す化合物を使用すると、これは、もはや色素ではなく紫外部に吸収を有する有機化合物となるが、セミスクアリン酸誘導体が適用できる。実際、セミスクアリン酸誘導体はスキーム11に示すように、遷移金属イオン(M^{2+})と錯形成が可能であることから、モル吸光係数が $\sim 10^5$ M⁻¹cm⁻¹を超えるセミスクアリン酸系錯体も記録層に应用が検討されている³⁶⁾。

このように、光ディスクに使用される機能性色素は、使用されるレーザーの発振波長とともに近赤外吸収色素、紫-青色の色素、淡黄色の色素と短期間に大きく変遷し

Fig. 6 Relationship between absorption wavelength of functional dyes and oscillator wavelengths of diode lasers used in optical recording disks.

たが(図6)、このような技術革新にもスクアリリウム系機能性色素は十分対応できる。

有機太陽電池の中で、グレッツェル・セルと呼ばれる色素増感有機太陽電池では、増感色素の波長領域の長波長化が求められており、スクアリリウム系色素を増感色素として用いた電池のセル変換効率が2–4%程度のものが報告されている^{12, 13)}。

5.2 生化学分野への応用

スクアリリウム系色素の中で、インドリン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、*N,N*-ジアルキルアニリン環などを有するスクアリリウム系色素は、650–670 nmの赤色の蛍光が認められるが、一般的にはその蛍光量子収率は10–20%と低い。

Fig. 7 Difference absorbance spectra for the titration of dye 41c with increasing amount of HSA in aqueous trizma buffer.

Table 5 Electronic absorption and fluorescence emission data and stability constants K_s of the squarylium dyes 41 upon complexation with HSA.

Dyes	without HSA			with HSA		
	$\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ)	ϕ_{em}	λ_{em} /nm	λ_{em} /nm	ϕ_{em}	K (M ⁻¹)
41a	564 (4.81)	0.05	621	656	0.70	8.7×10^5
41b	550 (4.89)	0.05	550	618	0.39	1.1×10^6
41c	604 (4.96)	0.03	643	654	0.92	8.0×10^5
41d	558 (4.66)	0.04	656	677	0.06	1.7×10^5

しかしながら、親水性基であるカルボキシル基を有するスクアリリウム系色素は、タンパク質の特定サイトに取り込まれることで、著しく蛍光量子収率が增大するものも認められた。今日、タンパク質や生体成分の分析に広く蛍光ラベル化剤が使用され、これらの多くは可視光領域で蛍光発光する蛍光色素をタンパク質に化学修飾して使用される。スクアリリウム系色素はこのような化学修飾を必要としない非共有結合型のラベル化剤として、迅速なタンパク質の分析を可能とするものと期待されている。スクアリリウム系色素は、分子内に双性イオン構造を有しているために、タンパク質の特異な部位と相互作用が期待される。我々は、いくつかのスクアリリウム系色素 41 が、ヒト血清アルブミン (HSA) に取り込まれ、大きな波長シフトを伴って 1:1 の錯体を形成し、さらに、著しい蛍光強度の増幅で (図 7), その蛍光量子収率が 90% を越える強い蛍光発光を示すことを見出している (表 5)^{14, 15, 37)}。また、蛍光成分を π 共役拡張成分として用いることで、近赤外領域で同様な蛍光増幅するスクアリリウム系近赤外吸収色素も見出した²⁹⁾。

5.3 化学センサーへの応用

スクアリリウム色素は、そのモル吸光係数が大きいことから、金属イオンとの錯形成や塩の形成による呈色反応に応用することができる。スクアリリウムをベースにした化学センサーとしては、アニリン部位をクラウンエーテルで修飾したアザクラウン骨格を有するスクアリリウム系色素^{38, 39)}が、アルカリ土類金属イオンを選択的に捕捉して、蛍光が消失したり、吸収波長がブルーシフトするセンサー機能を有する。また、スクアリリウム色素分子は、平面分子であることから容易に液体中でも会合や凝集が生じる。色素分子が会合体を形成する場合、分子間の遷移モーメントの相互作用により吸収特性は大きく変化する。色素の二量体の相互作用は、主に平行配列と head-to-tail 配列の 2 通りの配列に起因する。平行配列では、単量体よりも短波長側に、平行配列による会合体の吸収帯が現れ、この会合体を H 会合体 (Hypsochromic の H)、吸収帯を H-バンドと呼ぶ。一方、head-to-tail 配列では、単量体よりも長波長側に、会合体の吸収帯が現れる。この会合体は発見者の名を取って J 会合体と呼ばれている。また、この吸収帯を J-バンドと呼ぶ。色素の中心を結ぶ直線と遷移モーメントのなす角が、 $0-90^\circ$ の間の角度で変化すれば、この角度に応じて吸収帯のシフト量が変化し、H- または J-会合に由来する分裂したピークが現れることになる。代表的な対称型スクアリリウム系色素でも溶液中⁴⁰⁾、Langmuir-Blodgett 膜中⁴¹⁾、微結晶状態⁴²⁾などにおいて、会合体を形成することが知られている。

ポリエーテルやアルキル基で架橋したスクアリリウム

Fig. 8 (a) Electronic absorption spectral changes and (b) absorbance changes at 574 nm of squaraine dimer 42a in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (3/1, v/v) upon addition of varying concentration of Ca^{2+} .

Fig. 9 A possible structure of the H-aggregate supramolecule of squaraine dimer with Ca^{2+} .

色素二量体は、カルシウムイオンをエーテル基⁴³⁾やカルボニル基⁴⁴⁾で捕捉して、図 8 にあるような H-会合体のホルダマーやこれらホルダマーの 3-4 量体の超分子構造 (図 9) を形成する特異的な挙動を、滴定実験の吸収スペクトル変化や ESI-Mass スペクトルより明らかにされている⁴⁴⁾。

一方、ビススクアリリウム系色素 1 や 8 は、中央に 2 つの四角酸で囲まれた OH 基のプロトンは分子内で強く水素結合しているが、塩基処理でこのプロトンを引き抜くと金属イオンや遷移金属イオンと容易に錯体を形成し、近赤外の吸収も変化し、化学センサーとなる。実際、いくつかの遷移金属イオン分析が試みられている。また、同様なスクアリリウム系近赤外吸収色素も様々な金属イオンや遷移金属イオンと 1:1 または 1:2 錯体を形成する²¹⁾。

おわりに

ここでは、スクアリリウム系色素およびその類縁体の合成について、初期の色素開発から最近の創製された合成法に至るまで紹介した。スクアリリウム色素の合成が初めて報告されてから30年余りの間、対称型色素の開発例しか報じられることがなく、入手可能な色素の電子構造は限られていたが、セミスクアリン酸およびその誘導体を用いた非対称型色素の合成が報告されて以来、多くの新規スクアリリウム系色素の合成例が報告された。こうしたスクアリリウム色素合成の発展は、用途に応じた光学特性や電気化学的特性を有するスクアリリウム系発色団の開発を可能にし、オプトエレクトロニクスをはじめとする様々な材料分野への応用をもたらした。また、非対称スクアリリウム色素の合成に見られるような段階的合成方法によって、様々な官能基・助色団や機能性ユニットが導入されたスクアリリウム誘導体の開発も可能となり、生体分子検出用標識化合物や分子センサーから有機太陽電池用増感色素に至るまで、数多くのスクアリリウム発色団を基盤とする機能性分子素子の開発が報告されている。また、ビススクアリリウムやビスクアレートなどのスクアリリウム類縁体もまた、有機機能材料の基盤となる発色団としての積極的な応用が期待される。

今後、スクアリリウムを基盤とする新規発色団の開発研究のさらなる進展が期待されるが、スクアリリウム系色素が用途に応じて設計が可能である「テーラーメイド」色素として、その地位を確立するものと確信する。

(2008年2月12日受理)

文 献

- 1) 機能性色素の最新技術, 中澄博行監修, シーエムシー出版(2003)
- 2) 中澄博行, 機能性色素のはなし, 裳華房(2005)
- 3) J. Fabian, H. Hartmann, "Light Absorption of Organic Colorants", Springer-Verlag, Berlin, pp 190-191 (1980)
- 4) D. G. Farnum, M. A. Neuman, W. T. Suggs, *J. Cryst. Mol. Struc.*, **4**, 199 (1974)
- 5) G. J. Aswell, G. S. Bahra, C. R. Brown, D. G. Hamilton, H. L. Kennard, D. E. Lynch, *J. Mater. Chem.*, **6**, 23 (1996)
- 6) Y. Kobayashi, M. Goto, M. Kurahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 311 (1986)
- 7) J. Bernstein, M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1096 (1986)
- 8) K. Y. Law, F. C. Bailey, *Can. J. Chem.*, **64**, 1607 (1986); *idem*, *ibid.*, **64**, 2267 (1986)
- 9) K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5184 (1987)
- 10) K. Y. Law, F. C. Bailey, J. F. Yanus, *J. Imaging Sci.*, **34**, 31 (1990)
- 11) K. Y. Law, F. C. Bailey, *Dyes Pigments*, **21**, 1 (1993)
- 12) A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, M. Gratzel, *Chem. Commun.*, **2007**, 234
- 13) 岡崎正樹, 「実用化に向けた色素増感太陽電池」, エヌ・ティー・エス, p 125 (2003)
- 14) H. Nakazumi, C. L. Colyer, K. Kaihara, S. Yagi, Y. Hyodo, *Chem. Lett.*, **32**, 804 (2003)
- 15) F. Welder, B. Paul, H. Nakazumi, S. Yagi, C. L. Colyer, *J. Chromatog., B*, **793**, 93 (2003)
- 16) A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem. Ind. Ed.*, **4**, 694 (1965)
- 17) H. E. Sprenger, W. Ziegenbien, *Angew. Chem., Ind. Ed. Engl.*, **5**, 893 (1966); *idem*, *ibid.*, **5**, 894 (1966); *idem*, *ibid.*, **6**, 553 (1967)
- 18) N. Kuramoto, K. Natsukawa, K. Asao, *Dyes Pigments*, **11**, 21 (1989)
- 19) H. Nakazumi, K. Natsukawa, K. Nakai, K. Isagawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1001 (1994)
- 20) S. Yagi, K. Nakai, Y. Hyodo, H. Nakazumi, *Synthesis*, **2002**, 413
- 21) S. Yagi, Y. Fujie, Y. Hyodo, H. Nakazumi, *Dyes Pigments*, **52**, 245 (2002)
- 22) S. Yagi, Y. Hyodo, S. Matsumoto, N. Takahashi, H. Kono, H. Nakazumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 599
- 23) E. Terpetschnig, J. R. Lakowicz, *Dyes Pigments*, **21**, 227 (1993)
- 24) E. Terpetschnig, H. Szmecinski, J. R. Lakowicz, *Anal. Chim. Acta*, **282**, 633 (1993)
- 25) D. Belluš, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8026 (1978)
- 26) L. S. Liebeskind, R. W. Fengl, *J. Org. Chem.*, **55**, 5359 (1990)
- 27) S. Yagi, S. Murayama, Y. Hyodo, Y. Fujie, M. Hirose, H. Nakazumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 1417
- 28) S. Yagi, T. Ohta, N. Akagi, H. Nakazumi, *Dyes Pigments*, **77**, 525 (2008)
- 29) H. Nakazumi, T. Ohta, H. Etoh, T. Uno, C. L. Colyer, H. Hyodo, S. Yagi, *Syn. Metal.*, **153**, 33 (2005)
- 30) Y. Hyodo, H. Nakazumi, S. Yagi, K. Nakai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 2823
- 31) L. S. Liebeskind, M. S. Yu, R. H. Yu, J. Wang, K. S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9048 (1993)
- 32) A. Ajayaghosh, C. R. Chenthamarakshan, S. Das, M. V. George, *Chem. Mater.*, **9**, 644 (1997); *idem*, *ibid.*, **10**, 1657 (1997); *idem*, *ibid.*, **14**, 410 (2002)
- 33) C. R. Chenthamarakshan, A. Ajayaghosh, *Macromolecules*, **32**, 251 (1999)
- 34) 大井龍, 「ディスプレイと機能性色素」, 中澄博行監修, シーエムシー出版, p 115 (2004)
- 35) 前田修一, 「ITと高分子」, 高分子学会編, エヌ・ティー・エス, p 87 (2002)
- 36) 斉藤健志, 本毛伸治, 田村正明, 山口容史, 中澄博行, 特許出願 2005-06627, 特許出願 2005-106100, 特許出願 2005-113456
- 37) W. Y. Yan, A. L. Sloat, S. Yagi, H. Nakazumi, C. L. Colyer, *Electrophoresis*, **27**, 1347 (2006)
- 38) U. Oguz, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4509 (1997); E. U. Akkaya, S. Turkyilmaz, *ibid.*, **38**, 4513 (1997)
- 39) S. Das, T. L. Thanulingam, K. G. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13620 (1993)
- 40) U. Oguz, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5857 (1998)
- 41) H. Chen, W. G. Herkstroeter, J. Perlstein, K. Y. Law, D. G. Whittern, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5138 (1994)
- 42) K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4226 (1988)
- 43) A. Ajayaghosh, E. Arunkumar, J. Daub, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1766 (2002)
- 44) S. Yagi, Y. Hyodo, M. Hirose, H. Nakazumi, Y. Sakurai, A. Ajayaghosh, *Org. Lett.*, **9**, 1999 (2007)

PROFILE

中澄博行 大阪府立大学大学院工学研究科・
教授 工学博士

〔経歴〕1973年大阪府立大学工学部応用化学
科卒業、1973年大阪府立工業技術研究所研
究員、1976年大阪府立大学工学部助手、
1980-81年スイス連邦工科大学博士研究員、
1991年大阪府立大学工学部講師、1994年同
大学助教授、1995年より現職。〔専門〕機能
性色素化学、有機合成化学。〔連絡先〕
e-mail: nakazumi@chem.osakafu-u.ac.jp

八木繁幸 大阪府立大学大学院工学研究科・
准教授 博士(工学)

〔経歴〕1993年大阪府立大学大学院工学研究
科博士前期課程修了、1995年京都大学大学
院工学研究科博士後期課程中途退学、同年大
阪府立大学工学部助手、2001年同大学講師、
2002年同大学助教授、2007年より現職。
2003-04年米国マサチューセッツ工科大学客
員研究員。〔専門〕有機材料化学、超分子化
学。〔連絡先〕e-mail: yagi@chem.osakafu-
u.ac.jp

インタラクティブ有機化学英語(CD-ROM版)

製作：東京大学大学院薬学系研究科 天然物合成化学研究室
企画：(社)有機合成化学協会 価格：1枚1,000円(送料込み)

有機合成化学協会・出版委員会では企画第3弾として福山 透先生(東大院薬)担当の「インタラクティブ有機化学英語」のCD-ROMを発売いたしました。

本ソフトは、国際学会や海外留学で日本人がよく直面する困難の一つである化学専門用語や人名などの聞き取り、発音、アクセントを克服するために、PC(Windows, Macintosh 共用)を用いてネイティブスピーカーによる化学英語の発音を実際に納得のいくまで聞きながら楽しく学べるようにまとめたものです。是非ご利用ください。一般個人、企業社員の方は1枚につき1名でのご利用となります。なお、大学、公設研究機関でご利用の場合は、研究室の人員に応じてご購入下さい(10名までは1枚、11～20名までは2枚、21～30名までは3枚)

ご希望の方は、代金分の切手を同封の上、事務局「有機化学英語係」宛郵便にてお申し込み下さい。購入枚数が多い場合は別途ご連絡下さい(Tel: 03-3292-7621)。