

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-54937

(P2015-54937A)

(43) 公開日 平成27年3月23日(2015.3.23)

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01)

F 1

C09K 11/06
C09B 57/00
C09B 57/00

テーマコード (参考)

N
Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2013-189950 (P2013-189950)

(22) 出願日

平成25年9月13日 (2013.9.13)

(71) 出願人 304036754

国立大学法人山形大学

山形県山形市小白川町1丁目4-12

(74) 代理人 100101878

弁理士 木下 茂

(72) 発明者 片桐 洋史
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内(72) 発明者 大場 好弘
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内(72) 発明者 別部 輝生
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内

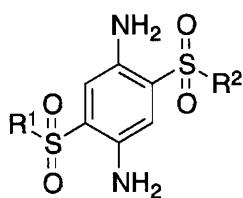
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機蛍光材料

(57) 【要約】

【課題】高い溶解性を有し、溶液及び固体のいずれの状態でも蛍光発光が可能であり、蛍光量子効率や安定性の向上が図られ、しかも、簡便に効率的に合成することができ、バイオイメージングや有機ELにおける発光材料として優れた性能を発揮し得る有機蛍光材料を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料を合成する。



.....(1)

10

(式(1)中、置換基R¹, R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

【選択図】なし

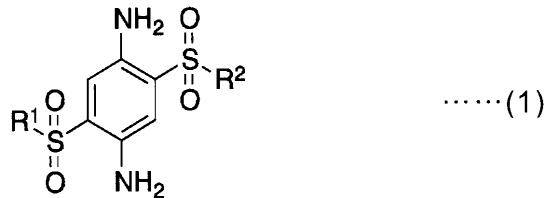
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化1】



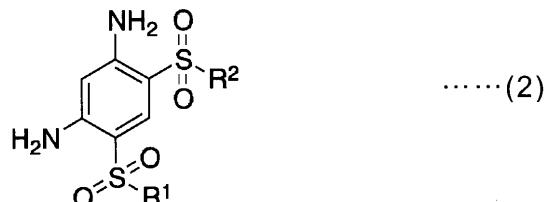
10

(式(1)中、置換基R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

【請求項 2】

下記一般式(2)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化2】



20

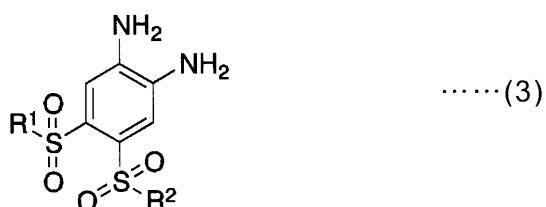
(式(2)中、置換基R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

【請求項 3】

30

下記一般式(3)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化3】



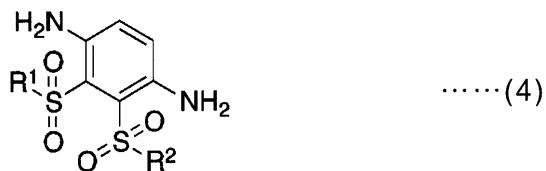
(式(3)中、置換基R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

40

【請求項 4】

下記一般式(4)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化4】



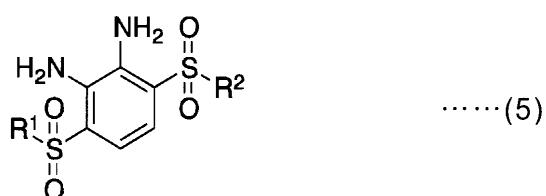
(式(4)中、置換基R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

10

【請求項5】

下記一般式(5)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化5】



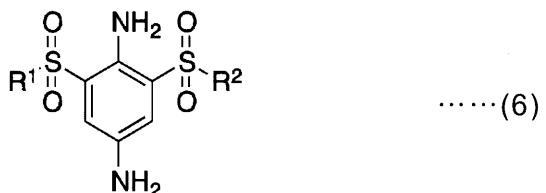
20

(式(5)中、置換基R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

【請求項6】

下記一般式(6)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化6】



30

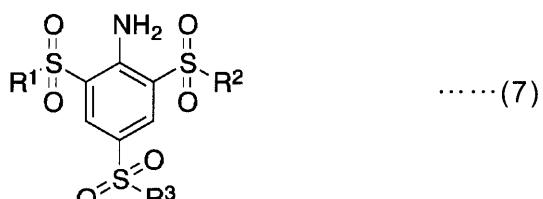
(式(6)中、置換基R¹、R²は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

40

【請求項7】

下記一般式(7)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化7】



(式(7)中、置換基R¹～R³は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、

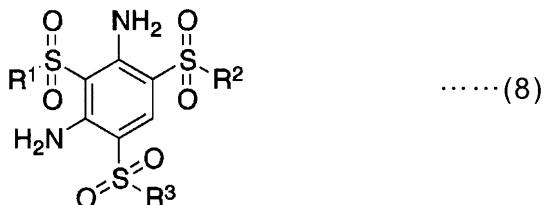
50

ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

【請求項 8】

下記一般式(8)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化 8】



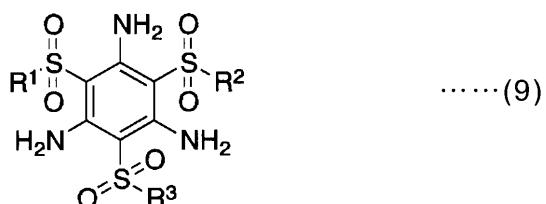
10

(式(8)中、置換基R¹～R³は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

【請求項 9】

下記一般式(9)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料。

【化 9】



20

(式(9)中、置換基R¹～R³は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機蛍光材料は、バイオイメージング、有機EL用発光色素、色素レーザへの応用が可能であることから、近年注目されている。この有機蛍光材料の高性能を発揮させるためには、高いモル吸光係数及び発光量子効率が求められる。

40

【0003】

このため、有機蛍光材料の分子設計は、従来、分子運動を抑制した堅固な電子系を拡張することにより行われてきた。

しかしながら、このような有機蛍光材料は、強い分子間相互作用による溶解性の低下や分子間エネルギー移動による濃度消光、さらに、材料の安定性が低い等の課題を有していた。特に、濃度消光は、バイオイメージングのコントラストを著しく低下させ、また、固体発光を利用する有機EL用発光色素の場合に問題となる。さらに、溶解性の低下は、主に水系媒体中で行うバイオイメージングへの応用において極めて不利であり、また、有機電子材料としての特徴を最大限に活用したプロセス、すなわち、インクジェット法に代表されるウェットプロセスにおいて大きな障害となる。

50

なお、ここで言うバイオイメージングとは、細胞・組織または個体レベルでタンパク質などの分布・局在を捉え、その動態を画像として解析する技術であり、具体的には、蛍光発光イメージングシステム、すなわち、蛍光を用いて生体分子を可視化する技術（蛍光イメージング法）を指す。

【0004】

したがって、新たな分子設計の指針が求められている。そのうちの1つの手法として、蛍光特性に直接関係しない嵩高い置換基の導入が検討されてきた。また、この場合には、溶解性を付加する官能基の導入も必須となることが多い。

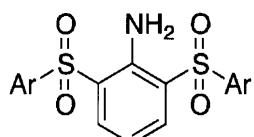
【0005】

これに対して、本願発明者らは、1つのベンゼン骨格に複数のアミノ基とスルホニル基を共存させることによって、他の官能基を導入することなく、(1)Push-Pull効果がもたらす長波長化、(2)スルホニル基の折れ曲がり構造がもたらす溶解性の向上及び固体蛍光性、(3)アミノ基とスルホニル基との間での水素結合によるアミノ基の自由回転の抑制がもたらす蛍光量子効率や安定性の向上等、従来よりも優れた特性が得られる有機蛍光材料を見出した。具体的には、下記(化1)に示す「2,6-ビス(アリールスルホニル)アニリン類縁体の合成及び蛍光特性」を既に報告している(非特許文献1参照)。

10

【0006】

【化1】



20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】別部輝生、大場好弘、片桐洋史、「日本化学会第93春季年会(2013)講演予稿集」、プログラム番号2A2-05

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記の2,6-ビス(アリールスルホニル)アニリン類縁体は、蛍光波長が最長で432nmであり、また、水に溶解しないため、バイオイメージングへの適応性が低いものであった。加えて、量子効率が低く、塗布型の有機EL材料としての利用も困難であった。さらに、その合成においては、ニトロベンゼン誘導体を基質に用いるが、現時点では入手可能なこのような基質はニトロ基が1つである材料に限られ、合成の点からも制約が大きかった。

【0009】

したがって、より高い溶解性を有し、溶液及び固体のいずれの状態でも蛍光発光が可能であり、蛍光量子効率や安定性のより一層の向上が図られ、かつ、簡便に効率的に合成することができる蛍光材料が求められる。

40

【0010】

本発明は、先に報告したアミノ基とスルホニル基をベンゼン骨格に導入した有機蛍光材料における上記技術的課題に対して、これらの課題の改善を図るべく、バイオイメージングや有機ELにおける発光材料として優れた性能を発揮し得る有機蛍光材料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

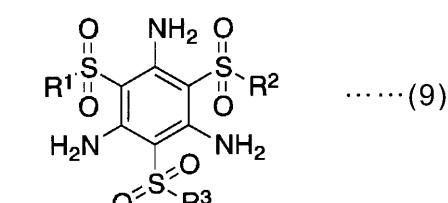
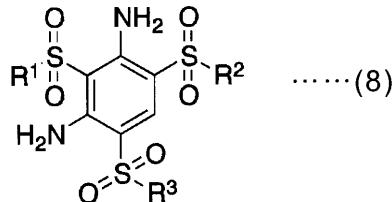
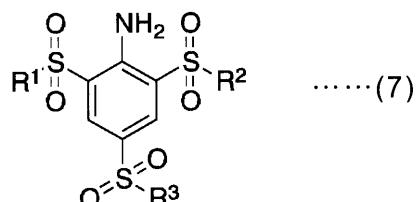
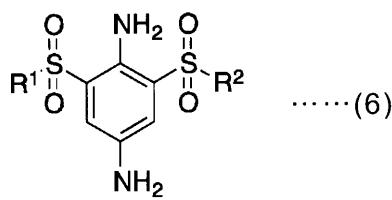
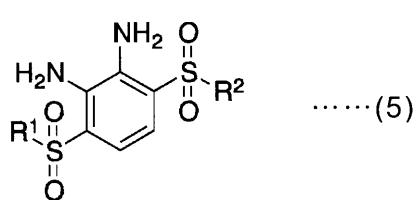
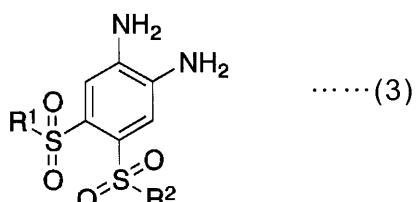
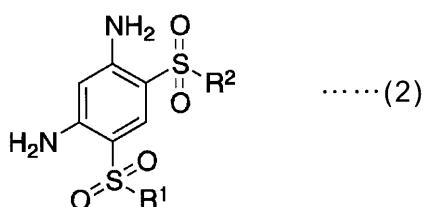
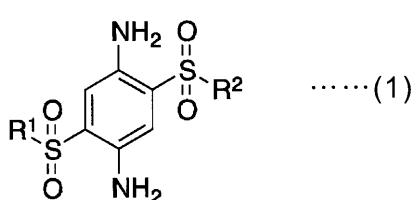
【0011】

本発明によれば、下記一般式(1)～(9)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料が提供される。

50

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



10

20

30

【 0 0 1 3 】

ここで、式(1)～(9)中、置換基 R¹～R³は、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。

【 0 0 1 4 】

上記のようなスルホニルアニリン骨格を有する有機蛍光材料は、溶液及び固体のいずれの状態でも蛍光発光が可能であり、蛍光量子効率や安定性にも優れた新規の蛍光材料である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、従来よりも、高い溶解性を有し、溶液及び固体のいずれの状態でも蛍光発光が可能であり、蛍光量子効率や安定性のより一層の向上が図られ、簡便に効率的に合成することができる蛍光材料が得られる。

したがって、本発明に係る蛍光材料は、バイオイメージングや有機ELにおける発光材料として優れた性能を発揮し得るものである。

【 図面の簡単な説明 】

40

50

【 0 0 1 6 】

【図1】実施例における有機蛍光材料の照射時間と吸光度減少率の関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】**【 0 0 1 7 】**

以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明に係る有機蛍光材料は、上記一般式(1)～(9)で表される、スルホニルアニリン骨格を有する化合物である。すなわち、前記化合物は、ベンゼン骨格に、アミノ基と2又は3個のスルホニル基を導入した構造からなる新規の有機蛍光材料である。

このようなスルホニルアニリン骨格を有する化合物は、従来の蛍光色素と比較して、単純な構造であり、分子量が小さく、溶解性に優れ、水溶性も認められ、かつ、ストークスシフトが大きいことから、バイオイメージングにおいて非常に有用であり、また、塗布型の有機EL材料としても好適に適用し得る。

【 0 0 1 8 】

また、前記有機蛍光材料は、濃度消光の影響を受けにくく、溶液状態でも、固体の状態でも、高い量子効率で蛍光発光するものであり、従来の蛍光色素よりも安定であるという特性も有している。

さらに、これらの有機蛍光材料は、ウルマン反応を経由する簡便かつ高効率な方法で合成することができるという利点も有している。

【 0 0 1 9 】

また、上記一般式(1)～(9)において、置換基R¹～R³には、種々の置換基を導入することが可能であり、電子供与性基又は電子受容性基を導入する以外にも、ねじれ型分子内電荷移動(TICT)構造を形成するためにアニリン等を導入したり、水溶性発現のため、小分子を導入したりする等の自由度の高い分子設計を行うことができる。

【 0 0 2 0 】

前記置換基R¹～R³は、具体的には、それぞれ独立に、アルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子又はアミノ基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基、チエニル基、ハロゲン原子で置換されたチエニル基、チアゾリル基、ハロゲン原子で置換されたチアゾリル基、ピリジル基、及び、ハロゲン原子で置換されたピリジル基のうちのいずれかである。

【 0 0 2 1 】

上記一般式(1)で表される有機蛍光材料のうち、具体的な化合物を以下に例示する。

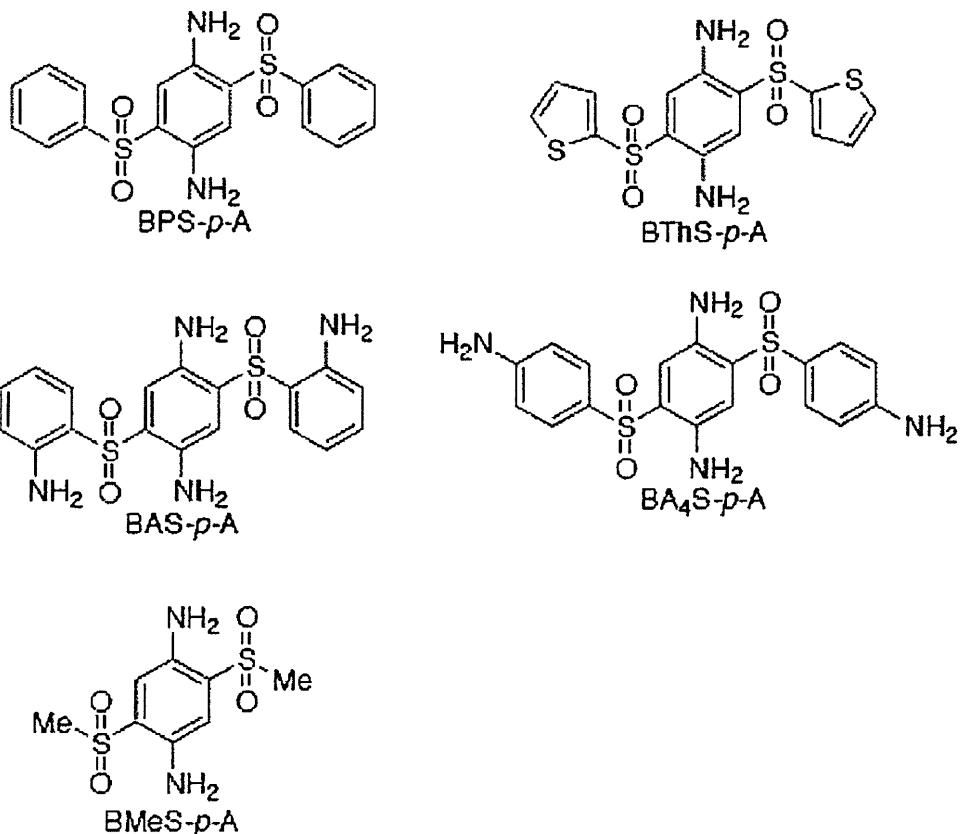
【 0 0 2 2 】

10

20

30

【化3】



10

20

30

【0023】

上記のような本発明に係る有機蛍光材料の合成方法は、特に限定されるものではないが、前記有機蛍光材料は、ベンゼン骨格に、アミノ基とスルホニル基を導入した単純な骨格を有し、かつ、比較的分子量が小さい化合物であるため、ウルマン反応等による簡便な合成法を用いて、効率的に得ることができる。具体的な合成方法は、下記実施例に示す。

【0024】

本発明に係る有機蛍光材料は、上述したように、従来の有機蛍光色素よりも、ストークスシフトが大きく、自家蛍光の抑制が図られる、かつ、安定であるため、バイオイメージングに好適に適用することができる。

また、従来の有機蛍光材料に比べて、溶解性及び量子効率が改善され、かつ、合成プロセスも簡便であることから、ウェットプロセスによる低コストでの有機EL素子等の有機電子デバイスの作製を可能とし得るものであり、色素レーザへの応用も可能な材料である。

【実施例】

【0025】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

本発明に係る有機蛍光材料のうち、4つの代表例について、ウルマン反応を用いた方法により合成した。

【0026】

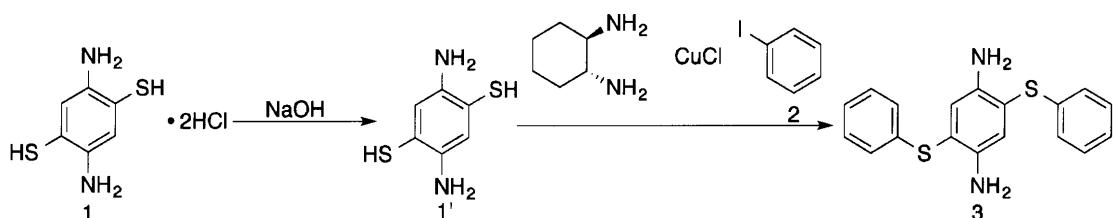
(合成例1) BPS-*p*-Aの合成

下記に示すようなステップを経て、BPS-*p*-Aを合成した。

【0027】

40

【化4】

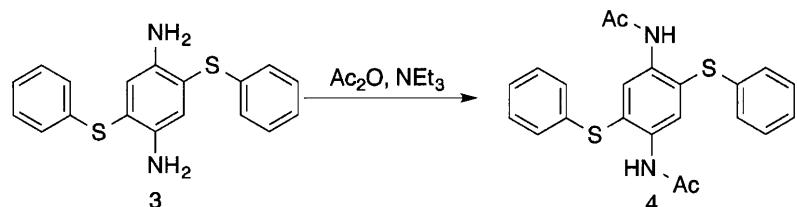


【0028】

まず、窒素雰囲気下、100m1二口フラスコに水50m1、水酸化ナトリウム130mg、化合物1 300mgを入れ、30分間室温で攪拌を行った。続いて、塩化銅(I) 60mg、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン2.10g、ヨードベンゼン(化合物2) 900mgを加え、還流攪拌を1日行った。放冷後、ジクロロメタン100m1で3回抽出を行い、有機層を水100m1で2回、飽和食塩水100m1で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(NHシリカゲル、ジクロロメタン : ヘキサン = 2 : 3)で精製し、化合物3の無色鱗片状結晶を得た(303mg、収率76%)。

【0029】

【化5】

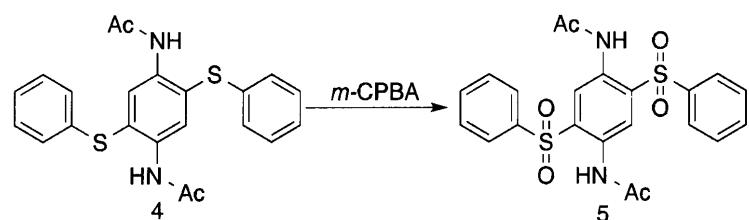


【0030】

次に、窒素雰囲気下、30m1二口フラスコに化合物3 50mg、ジクロロメタン10m1、トリエチルアミン78mg、無水酢酸79mgを入れ、室温で1日攪拌した。水10m1を加え、30分攪拌した後、ジクロロメタン30m1で3回抽出を行った。有機層を水30m1で5回、飽和食塩水100m1で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、化合物4の無色粉末を得た(61mg、収率97%)。

【0031】

【化6】



【0032】

そして、窒素雰囲気下、50m1二口フラスコに化合物4 68mg、ジクロロメタン20m1、m-CPBA 75% 212mgを入れ、室温で1日攪拌した。その後、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液10m1、1N水酸化ナトリウム水溶液10m1を加えて失活させ、反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン50m1、水50m1を加え、有機層と水層を分離した。水層をジクロロメタン40m1で10回抽出し、有機層と合わせ、飽和食塩水200m1で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、化合物5の無色粉末を得た(73mg、定量的)。

【0033】

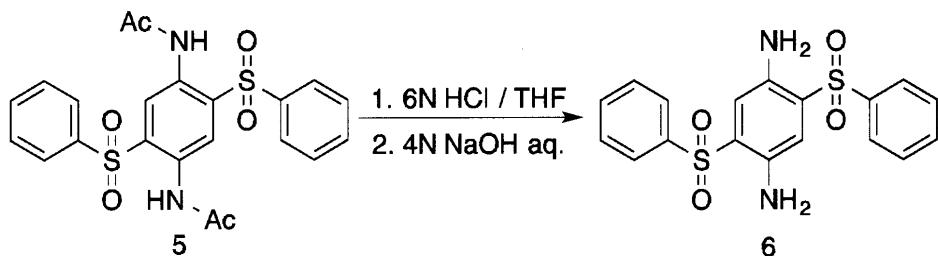
10

20

30

40

【化 7】



【 0 0 3 4 】

そして、50 ml 二口フラスコに化合物 5 5.5 mg、6 N 塩酸 6 ml、テトラヒドロフラン 8 ml を入れ、還流攪拌を 3 時間行った。これを、4 N 水酸化ナトリウム水溶液 40.0 ml に少量ずつ加え、室温で 1 日激しく攪拌した後、吸引ろ過し、水 50 ml で洗浄し、ろ物を減圧乾燥し、化合物 6 (BPS-p-A) の黄緑色粉末を得た (4.4 . 3 mg、収率 98 %)。

【 0 0 3 5 】

(合成例2) BAS-p-Aの合成

下記に示すようなステップを経て、B A S - p - A を合成した。

【 0 0 3 6 】

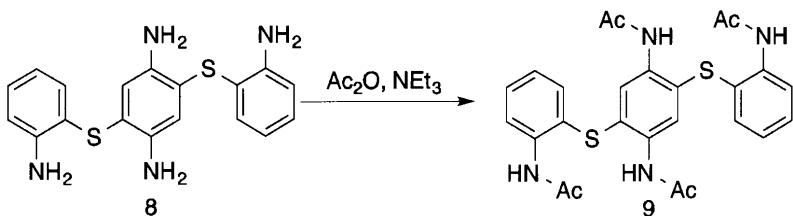
【化 8】

【 0 0 3 7 】

まず、窒素雰囲気下、100ml二口フラスコに水75ml、エタノール10ml、水酸化ナトリウム190mg、化合物1 500mgを入れ、室温で30分間攪拌した。続いて、塩化銅(I)100mg、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン3.5g、2-ヨードアニリン(化合物7)1.42gを加え、還流攪拌を1日行った。放冷後、ジクロロメタン100mlで5回抽出を行い、この有機層を水100mlで2回、飽和食塩水100mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(NHシリカゲル、ジクロロメタン)で精製した。次いで、ジクロロメタン-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行い、化合物8の無色鱗片状結晶を得た(554mg、収率77%)。

【 0 0 3 8 】

【化 9】



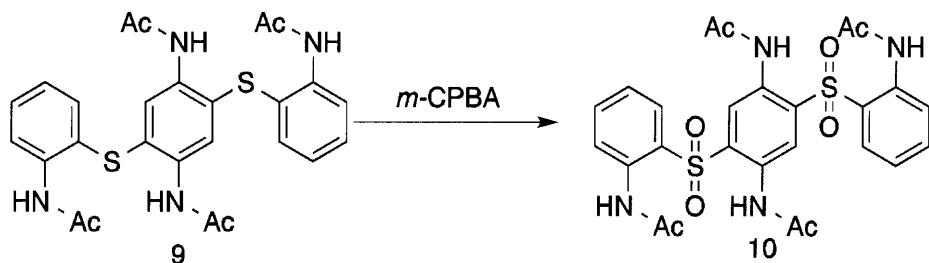
【 0 0 3 9 】

次に、窒素雰囲気下、100m1二口フラスコに化合物8 300mg、ジクロロメタン60m1、トリエチルアミン1.29g、無水酢酸1.30gを入れ、室温で1日攪拌した。水30m1を加え、30分間攪拌した。反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメ

タン 50 ml、水 50 ml を加え、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタン 80 ml で 4 回抽出し、有機層と合わせ、水 100 ml で 2 回、飽和食塩水 100 ml で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、化合物 9 の無色粉末を得た (440 mg、定量的)。

【0040】

【化10】



【0041】

そして、窒素雰囲気下、200 ml 二口フラスコに化合物 9 150 mg、ジクロロメタン 100 ml)、m-CPBA 75% 660 mg を加え室温で 1 日攪拌した。その後、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液 30 ml、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加えて失活させ、反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン 50 ml、水 50 ml を加え、水層と有機層を分離した。水層をジクロロメタン 80 ml で 5 回抽出し、有機層と合わせ、飽和食塩水 200 ml で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、化合物 10 の無色粉末を得た (165 mg、定量的)。

【0042】

【化11】



【0043】

そして、100 ml 二口フラスコに化合物 10 70 mg、6 N 塩酸 30 ml、テトラヒドロフラン 30 ml を加え、還流攪拌を 3 時間行った。これを、4 N 水酸化ナトリウム水溶液 600 ml に少量ずつ加え、室温で 1 日激しく攪拌した後、吸引ろ過し、水 50 ml で洗浄し、ろ物を減圧乾燥し、黄緑色粉末を得た。これを、1, 2-ジクロロエタン 30 ml でコーティングし、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (NHシリカゲル、ジクロロメタン：メタノール = 30 : 1) で精製し、化合物 10 (BAS-p-A) の黄緑色粉末を得た (34 mg、収率 69%)。

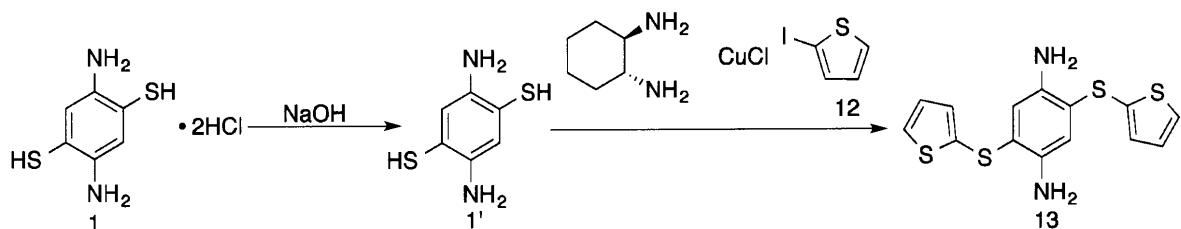
【0044】

(合成例 3) BTHS-p-A

下記に示すようなステップを経て、BTHS-p-A を合成した。

【0045】

【化12】

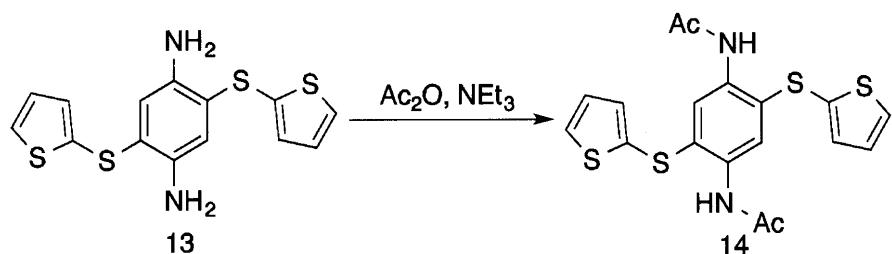


【0046】

まず、窒素雰囲気下、200m1三口フラスコに水140m1、水酸化ナトリウム270mg、化合物1 800mgを入れ、室温で30分間攪拌した。続いて、塩化銅(I)30mg、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン5.3g、2-ヨードチオフェン(化合物12)3.1gを加え、還流攪拌を1日行った。放冷後、ジクロロメタン150m1で3回抽出し、有機層を水100m1で3回、飽和食塩水100m1で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(中性シリカゲル、ジクロロメタン)、(NHシリカゲル、ジクロロメタン)で精製し、化合物3の黄色鱗片状結晶を得た(704mg、収率65%)。

【0047】

【化13】

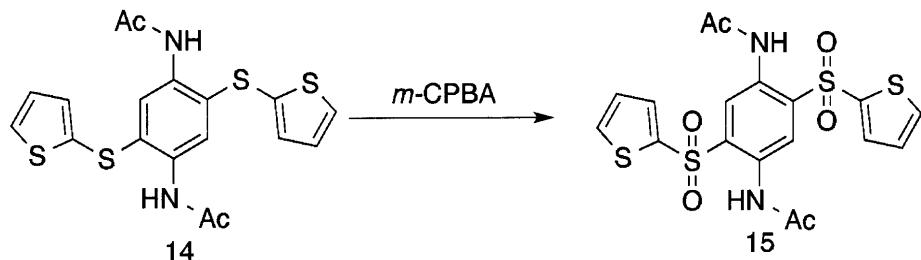


【0048】

次に、窒素雰囲気下、200m1三口フラスコに化合物13 500mg、ジクロロメタン100m1、トリエチルアミン1.63g、無水酢酸1.52gを入れ、室温で6日間攪拌した。水100m1を加え、30分攪拌した。反応溶液を分液ロートに移し、有機層と水層を分離した。続いて、有機層を水100m1で2回、飽和食塩水100m1で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、酢酸エチル50m1、次いで、ジクロロメタン10m1で洗浄し、化合物14の無色粉末を得た(602mg、収率96%)。

【0049】

【化14】



【0050】

そして、窒素雰囲気下、200m1三口フラスコに化合物14 100mg、クロロホルム100m1、m-CPBA 75% 280mgを入れ、室温で5日間攪拌した。その後、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液10m1、1N水酸化ナトリウム水溶液50m1を加え

10

20

30

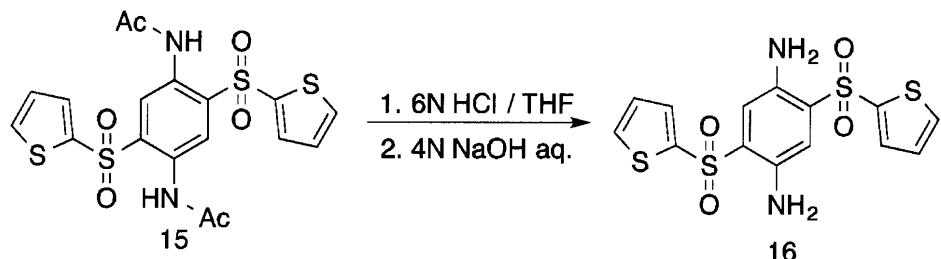
40

50

て失活させ、反応溶液を分液ロートに移し、有機層と水層を分離した。水層をクロロホルム 50 ml で 5 回抽出し、有機層と合わせ、飽和食塩水 200 ml で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（NHシリカゲル、ジクロロメタン）で精製し、化合物 15 の無色粉末を得た（115 mg、定量的）。

【0051】

【化15】



【0052】

そして、200 ml 三口フラスコに化合物 15 100 mg、6 N 塩酸 60 ml、テトラヒドロフラン 60 ml を入れ、還流攪拌を 7 日間行った。この際、24 時間ごとに濃塩酸 10 ml を加えた。これを、4 N 水酸化ナトリウム水溶液 1200 ml に少量ずつ加え、室温で 1 日激しく攪拌した後、吸引ろ過し、水 50 ml で洗浄した。ろ物を減圧乾燥し、化合物 16 (BThS-p-A) の黄緑色粉末を得た（82 mg、定量的）。

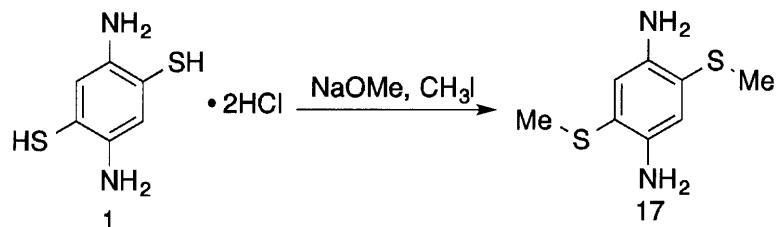
【0053】

(合成例 4) BMeS-p-A

下記に示すようなステップを経て、BMeS-p-A を合成した。

【0054】

【化16】



【0055】

まず、窒素雰囲気下、25 ml 二口フラスコにメタノール 10 ml、金属ナトリウム 190 mg を入れ、室温で 5 分間攪拌した。化合物 1 520 mg を加え、室温で 5 分間攪拌し、次いで、ヨードメタン 620 mg を加えて、室温で 4 時間攪拌した。1 N 水酸化ナトリウム水溶液 6 ml を加えて失活させ、反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタン 50 ml、水 50 ml を加え、有機層と水層に分離した。水層をジクロロメタン 50 ml で 4 回抽出し、有機層と合わせ、飽和食塩水 150 ml で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、化合物 17 の深緑色鱗片状結晶を得た（400 mg、収率 95%）。

【0056】

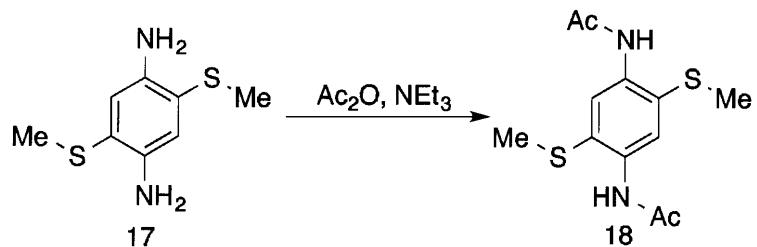
10

20

30

40

【化 1 7】

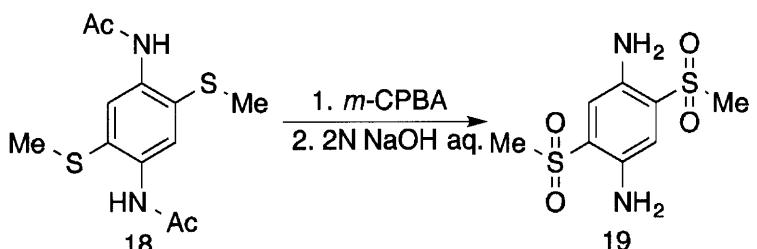


【 0 0 5 7 】

次に、窒素雰囲気下、100ml二口フラスコに化合物17 300mg、ジクロロメタン40ml、トリエチルアミン1.52g、無水酢酸1.53gを入れ、室温で1日攪拌した。反応溶液を吸引ろ過し、ろ物を減圧乾燥した(260mg)。また、ろ液を分液ロートに移し、ジクロロメタン100ml、水100mlを加え、有機層と水層に分離した。水層をジクロロメタン50mlで5回抽出し、有機層と合わせ、水150mlで2回、飽和食塩水150mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバポレータで溶媒を留去し、ろ物と合わせて、化合物18の無色粉末を得た(385mg、収率90%)。

[0 0 5 8]

【化 1 8】



[0 0 5 9]

そして、窒素雰囲気下、100ml二口フラスコに化合物18 135mg、ジクロロメタン50ml、m-CPBA 75% 1090mgを入れ、室温で2日間攪拌した。次いで、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液10ml、6N水酸化ナトリウム水溶液20mlを加え、室温で18時間攪拌した。反応溶液を分液ロートに移し、水20mlを加えた、有機層と水層を分離した。水層をジクロロメタン50mlで5回抽出し、有機層と合わせ、水150ml、飽和食塩水150mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、ロータリーエバボレータで溶媒を留去し、ジクロロメタン30mlに懸濁させ、吸引ろ過し、ろ物を減圧乾燥した(30mg)。また、ろ液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(NHシリカゲル、ジクロロメタン)で精製し、ろ物と合わせて、化合物19(BMeS-p-A)の黄緑色粉末を得た(40mg、収率32%)。

〔 0 0 6 0 〕

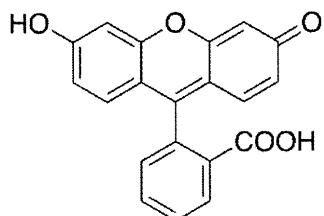
(光学特性評価)

上記において合成した B P S - p - A、B A S - p - A、B T h S - p - A 及び B M e S - p - A について、それぞれ、T H F 溶液における吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定を行った。

B M e S - p - A については、水溶液における測定も行い、比較のため、汎用の水溶性蛍光色素であるフルオレセイン（0.1N水酸化ナトリウム水溶液）についても同様に測定した。なお、フルオレセインの構造式を下記に示す。

【 0 0 6 1 】

【化19】



【0062】

これらの結果を表1にまとめて示す。

なお、表1における量子効率は、9,10-ジフェニルアントラセン（シクロヘキサン溶液）を0.95とした場合に対応する値である。 10

【0063】

【表1】

化合物	溶媒	最大吸収波長 $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm)	モル吸光係数 ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	最大蛍光波長 $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm)	最大励起波長 $\lambda_{\text{ex}}^{\text{max}}$ (nm)	量子効率 Φ	ストークスシフト (nm)
BPS- <i>p</i> -A	THF	417	4430	535	413	0.82	118
BAS- <i>p</i> -A	THF	332, 407	7460, 5180	525	330, 407	0.43	118
BThS- <i>p</i> -A	THF	422	3700	544	421	0.45	129
BMeS- <i>p</i> -A	THF	384	3980	493	384	0.56	109
	水	375	3480	514	384	0.48	139
フルオレセイン	水	491	76900	513	490	0.95	23

【0064】

表1に示した結果から分かるように、本発明に係る有機蛍光材料であるBPS-*p*-A、BAS-*p*-A、BThS-*p*-A及びBMeS-*p*-Aはいずれも、高い蛍光量子効率及び大きなストークスシフトを示すことが認められた。 20

また、BMeS-*p*-Aは、水溶性を示し、水中において、より高い蛍光量子効率及び大きなストークスシフトを示し、かつ、汎用の水溶性蛍光色素であるフルオレセインと比較して、ストークスシフトの優位性が認められた。 30

【0065】

(安定性評価)

BMeS-*p*-A及びフルオレセインについて、水中での安定性の評価を行った。

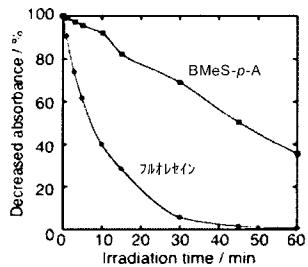
なお、BMeS-*p*-Aは $2.5 \times 10^{-5} M$ の水溶液、また、フルオレセインは $1.0 \times 10^{-5} M$ の $0.1 N$ 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、150Wキセノンランプによる白色光を照射し、その照射時間の経過に伴う吸光度の変化を測定することにより、安定性を評価した。

図1に、それぞれの照射時間と吸光度減少率の関係をグラフとして示す。 40

【0066】

図1に示したグラフから、BMeS-*p*-Aは、汎用の蛍光色素であるフルオレセインよりも高い安定性を示すことが認められた。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成25年9月24日(2013.9.24)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

表1に示した結果から分かるように、本発明に係る有機蛍光材料であるBPS-p-A、BAS-p-A、BThS-p-A及びBMeS-p-Aはいずれも、高い蛍光量子効率及び大きなストークスシフトを示すことが認められた。

また、BMeS-p-Aは、水溶性を示し、水中において、より高い蛍光量子効率及び大きなストークスシフトを示し、かつ、汎用の水溶性蛍光色素であるフルオレセインと比較して、ストークスシフトの優位性が認められた。

フロントページの続き

(72)発明者 堀江 悠太
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内
(72)発明者 富口 紘輔
山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内

专利名称(译)	有机螢光材料		
公开(公告)号	JP2015054937A	公开(公告)日	2015-03-23
申请号	JP2013189950	申请日	2013-09-13
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人山形大学		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人山形大学		
[标]发明人	片桐洋史 大場好弘 別部輝生 堀江悠太 富口紘輔		
发明人	片桐 洋史 大場 好弘 別部 輝生 堀江 悠太 富口 紘輔		
IPC分类号	C09K11/06 C09B57/00		
FI分类号	C09K11/06 C09B57/00.N C09B57/00.Z		
代理人(译)	木下茂		
其他公开文献	JP6249210B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：具有高溶解度，能够在溶液和固体的任何状态下发出荧光，提高荧光量子效率和稳定性，并易于高效地合成。提供了一种有机荧光材料，其能够在生物成像和有机EL中表现出优异的发光性能。合成具有由以下通式(1)表示的磺酰基苯胺骨架的有机荧光材料。(式(1)中，取代基R1和R2分别独立地为烷基，氟代烷基，苯基，被卤素原子或氨基或烷氧基取代的苯基和萘基。基团，噻吩基，被卤素原子取代的噻吩基，噻唑基，被卤素原子取代的噻唑基，吡啶基或被卤素原子取代的吡啶基。)[选择图]无

