

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05258

研究課題名(和文) 強発光二光子吸収色素の開発と設計原理の確立

研究課題名(英文) Development and establishment of design principle of strong luminescent two-photon absorption dye

研究代表者

小川 和也 (OGAWA, Kazuya)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：50335486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：カルバゾールの直鎖状分子とそれに対応する環状分子を合成することによって、環形成効果に対する光特性の影響を調査した。本実験は合成と同時に理論計算を行うことによって、今後、理論レベルでの蛍光スペクトルの予測に大きく役立つと考えている。また、一番重要な点はガウシアンで平面環状分子と計算されたものは直鎖状分子と異なり、強い青色発光を示したことである。このことは環形成によって通常もたらせる共役系の拡張によるレッドシフトとは異なるアプローチから発光強度の強い波長帯を変えることができることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究における分子構造変化が蛍光スペクトルの形状に変化を及ぼすという結果は、今後の蛍光材料開発での分子設計に役立てていけるものであり、有機ELなどの発光デバイスの分野に光化学の立場から寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：By synthesizing linear molecules of carbazole and corresponding cyclic molecules, the effect of optical properties on the ring-forming effect was investigated. We believe that this experiment will be very useful for predicting the fluorescence spectra at the theoretical level in the future by performing theoretical calculations at the same time as synthesis. Also, the most important point is that Gaussian, which is calculated as a planar cyclic molecule, shows strong blue light emission unlike linear molecules. This suggests that it is possible to change the wavelength band with strong emission intensity from an approach different from the redshift due to the expansion of the  $\pi$ -conjugated system that is usually brought about by ring formation.

研究分野：機能有機化学

キーワード：フルオレン 発光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

二光子吸収は通常の一光子による吸収が存在しない、つまり透明な波長領域においても、高強度の光を照射することによって二個の光子を同時に吸収する非線形光学現象である。図2に示すように、二光子吸収はレーザー光の焦点のような光強度の強いところでのみ生じ、三次元ディスプレイ、三次元光記録、深部がんの選択的光治療・診断、光制限材料等への応用が期待される。

しかし通常の物質は二光子吸収能が低く、二光子吸収断面積にして数～数十GM程度である。従って、このような魅力的な用途が期待されているにも関わらず実用化には至っていない。申請者は長年に渡って二光子吸収断面積を向上させる学術的知見を得るための研究を行ってきた。その中で、大きな共役系色素同士をエチニレンを用いて連結し、さらに環状で連結することで二光子吸収断面積が向上することを見出してきた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は未来の三次元ディスプレイの材料を意図し、それぞれ三原色(RGB)を強く発光し、且つ二光子吸収効率の高い新規な高効率二光子発光色素の設計原理の確立を行うことである。共役系を持つ有機色素であるカルバゾールをジエチニレンで連結した環状カルバゾール連鎖体の合成を目標とした。

### 3. 研究の方法

カルバゾール同士をジエチニレンで連結するために、まずカルバゾールの3位と6位をエチニル化した。カルバゾール連鎖体は、単量体のジエチニルカルバゾールをPd触媒を用いたホモカップリング反応によって目的物を合成する手法でDryTHF/TEA溶媒中で反応温度や反応時間を調節しながら、直鎖状、環状の分子を合成した。目的物はGPCで分離した。

### 4. 研究成果

吸収と蛍光データは4つのGroupに分類した。Group 1は単量体、Group 2は直鎖状分子、Group 3とGroup 4はどちらも環状だがスペクトルの形状の違いで二つに分けた。溶媒効果はTHF、アセトン、トルエン、クロロホルムで調べたが、溶媒依存性はなく、また濃度によってスペクトルの大小関係に変化はなかった。結果から、Group 1とGroup 2は共役系の拡張でレッドシフトしているのに対し、Group 3とGroup 4では確認できなかった。これは400 nm付近で分子の共役限界が達したためだと考えられる。また、Group 2とGroup 3の蛍光の振動バンド(10-0)を比較してみると環状で約10 nm長波長シフトしていることから、環状分子の方がHomo-Lumoの安定性が高いと考えられた。蛍光量子収率の測定にはフルオレセイン( $\lambda_{exc} = 425 \text{ nm}$ ,  $\phi = 0.79$ )を参照化合物として使用した、相対測定法により導き出した。直鎖状分子と環状分子で、同じ量数での蛍光量子収率に大きな変化はなかったが、環状分子で蛍光スペクトルの最大強度が長波長シフトすることによって強い青色発光を示す結果となった。最も興味深かったのは同じ環状であるにも関わらず、Group 4の形状がGroup 2と似る形になったことである。そこでガウシアン09プログラムによる解析を行った。

ヘキシル基をメチル基に置き換えたすべての分子でCAM-B3LYP汎関数【6-31G(d)/CPCM-CHCl<sub>3</sub>】によるDFT計算で基底状態の構造最適化を行った(図1)。

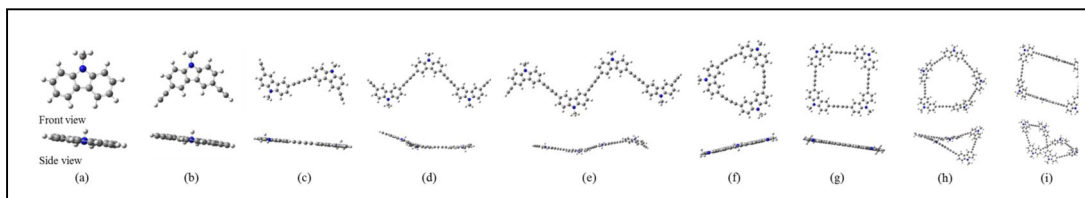


図1 最適化構造

ここで重要な点は環状分子の安定配座が(f)、(g)で平面なのに対し、(h)、(i)は非平面となっている事である。これによって構造最適化後に行ったCAM-B3LYP汎関数【6-31G(d)/CPCM-CHCl<sub>3</sub>】を用いたTD-DFT計算による励起エネルギー計算で顕著に違いが現れた。そして平面性の崩壊は蛍光スペクトルの形状を大きく変えたことの原因であると予測できた。まず、group 1 (a)、(b)のS<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>は高次励起状態と比較して小さな振動子強度の値として計算され、どちらもHomo-Lumo遷移が主遷移であり、分子軌道はHomoもLumoも似ている。このことは実測で現れており、最長波吸収帯の吸光度は高次励起状態よりも弱くなっている。S<sub>2</sub>と思われる吸収帯との波長差

が大きい事と、単量体なので基底状態での可能な分子構造が直鎖状分子と比較して多く存在しないことが理由となりミラーイメージがよく成り立っている。次に Group 2 (c)、(d)の S0 S1 はどちらも高次励起状態と比較して一番大きな値として計算され、主遷移は Homo Lumo、Homo-1 Lumo+1 であった。また、量数が増えるに従い個々の発色団の遷移双極子が合わさることで振動子強度が増大している。実測において S1 が高次励起光状態とかさなる事と、基底状態で可能な分子構造が多い理由で蛍光スペクトルとのミラーイメージは欠如しているが、(c)と(d)の吸収と蛍光の形状が似ており、最大発光強度は I0-0 バンドとなっている。Group 3 (e)、(f)は S0 S1 遷移を構成する電子遷移は異なるが、どちらも禁制遷移 ( $f=0.0000$ ) となっており、これは個々の遷移双極子が相殺されて全体で遷移双極子を持たなくなった結果である。強い振動子強度を示したのは S0 S2, S0 S3 遷移でこれらは縮退関係にあった。ここで重要なのは、gaussian での励起状態計算では電子準位間の遷移確率計算に過ぎず、振動モードを含めた遷移確率計算を行っていない事である。実際は、最長波長側に S1 の吸収スペクトルが観測されることを意味している。実測において吸収スペクトルの吸光度最大を S2, S3 とすると、どちらもそれよりも長波長側に S2, S3 によって持ち上げられた S1 が観測できた。実測と計算結果から分かるように、S1 の波長帯に変化はないが、S2, S3 が長波長シフトしている。これにより S1 との重なりが増えることによって(e)と(f)で S1 と S2, S3 の相対吸光度に変化が生じている。蛍光スペクトルの形状は Group 2 とは大きく異なり、最大強度が I0-2 バンドとなっている。これは I0-0 禁制となるため、その他のバンドピークが比較して高くなったためであると考えられる。加えて本来完全に禁制と計算された I0-0 バンドも構造的または熱的障害による励起子のコヒーレンスを乱すことにより、観測できるとされている。本研究でも(e)、(f)で確認できることから禁制が解けているのが分かる。また、相対蛍光強度比(I0-0/I0-1)を(e)と(f)で比較してみると、(f)で増大していることから、環サイズの小さな (e)の方が、禁制が大きく解けていないことが分かる。このことから分子の環サイズの増加に伴い立体配座が乱れていると予想できる。Group 4 (g)、(h)は基底状態の構造から Group 3 とは異なり S0 S1 が Group 2 と同様の許容遷移となった。さらに実測の蛍光スペクトルの形状は Group 2 と似ていた。また、(g)、(h)の S0 S1 は Homo Lumo、Homo-1 Lumo+1 の電子遷移が主遷移となっており、Group 3 とは異なり電子軌道の縮退を形成していない。また遷移に関わる分子軌道はどちらも全体に広がっておらず、局所的に位置している Group 2 と似ていた。最後に、振動解析から環形成による歪エネルギーを計算した結果、環サイズの増大に伴い減少した。歪が生じると励起状態構造変化で蛍光スペクトルが長波長シフトすることもあるが、今回の実験では確認できず、歪エネルギーよりも、立体配座が大きく影響していると考えられた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ogawa Kazuya, Sato Masaki, Terao Kenta	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis and properties of a photochromic perinaphthothioindigo conjugated with two porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1142/S1088424620500133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Kazuya, Umetsu Yuria, Kamimura Kenji	4. 巻 44
2. 論文標題 Changes in the absorption spectra and colour of tetraphenylporphyrins after redox reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1177/1747519820910915	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Kazuya, Tanaka Shohei, Shimura Kyosuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and fluorescence properties of butadiyne-linked linear and cyclic carbazole oligomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 9657 ~ 9662
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra00830c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shisaka Yuma, Iwai Yusuke, Yamada Shiho, Uehara Hiromu, Tosha Takehiko, Sugimoto Hiroshi, Shiro Yoshitsugu, Stanfield Joshua K., Ogawa Kazuya, Watanabe Yoshihito, Shoji Osami	4. 巻 14
2. 論文標題 Hijacking the Heme Acquisition System of Pseudomonas aeruginosa for the Delivery of Phthalocyanine as an Antimicrobial	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Chemical Biology	6. 最初と最後の頁 1637 ~ 1642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscchembio.9b00373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Md. Saiduzzaman, Sayaka Yanagida, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Kazuya Ogawa, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Shogo Kawaguchi	4. 巻 57
2. 論文標題 Crystal Structure, thermal behavior and photocatalytic activity of NaBiO <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 INORGANIC CHEMISTRY	6. 最初と最後の頁 8903-8908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00799	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 橋本 直樹・塚田 佳生・梅津 友里亜・小川 和也
2. 発表標題 ポルフィリン及びフタロシアニン錯体を用いた酸化還元反応による吸収スペクトルと色の变化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本直樹・田中翔平・田中美紗・水野正夫・小川和也
2. 発表標題 カルバゾールを用いた環状 共役化合物の合成と性質
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本直樹・田中翔平・田中美紗・小川和也
2. 発表標題 カルバゾール及びポルフィリンを用いた環状 共役化合物の合成と特性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本直生・小川和也・天野竜也
2. 発表標題 ブタジインで連結したフルオレン連鎖体の合成
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本 直樹・田中 翔平・田中 美紗・小川和也
2. 発表標題 エチニル基で連結した 共役分子の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033664/profile.html">http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033664/profile.html</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------