

平成21年4月24日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550145
 研究課題名（和文）自己会合により高い2光子吸収特性を示すベンゾチアジアゾール2光子吸収色素の創製
 研究課題名（英文）Aggregation-enhanced Two-photon Absorption Cross-sections Found in Benzothiadiazole Dyes
 研究代表者
 石井 努（ISHII TSUTOMU）
 久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授
 研究者番号：60346856

研究成果の概要： 高密度光記録、微細加工、蛍光造影、光線力学療法で注目されている2光子吸収非線形光学現象において、その特性を向上させる新しい戦略を確立した。2光子吸収特性を示す色素分子に自己会合補助基を導入し、色素部位を集積化させることで、2光子吸収特性の向上が達成された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野： 有機化学、超分子化学、機能材料化学

科研ひの分科・細目： 複合化学・機能物質化学

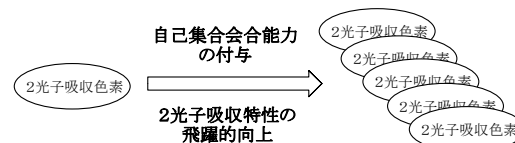
キーワード： 2光子吸収、自己集合、超分子化学、ベンゾチアジアゾール、ドナー・アクセプター

1. 研究開始当初の背景

一般的な2光子吸収色素は、ドナー部位・アクセプター部位・及びピンスペーサー部位から構成され、分子内電荷移動の促進により2光子吸収特性が発現する。2光子励起は、1光子励起と比較して、長波長・低エネルギー光源の使用、高い局所励起能力、高い組織浸透性等の利点を有するため、「高密度3次元記憶、光リミッター、3次元造形・微細加工、蛍光造影、光線力学療法」への応用が展開されている

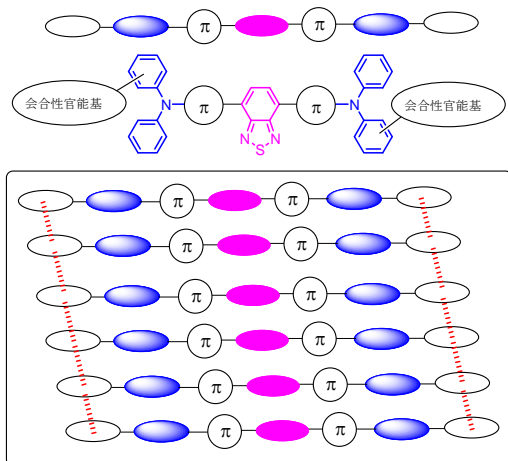
これらの応用の一層の発展が期待されるのは、更に高性能の2光子吸収色素の開発で

ある。ここでは、2光子吸収色素に自己集合会合能力を付与し、ドナー・アクセプター・ピンスペーサー部位を長周期的に高秩序に配置することで、電荷移動が効果的に発現し、2光子吸収特性が飛躍的に向上すると考えた。



2. 研究の目的

申請者はこれまでに、ベンゾチアジアゾール (BTD) を基盤とした機能性色素の開発に着手し、BTD のアクセプター性に着目し、パイスペーサーを介してドナー性のアミン類との組み合わせにより分子内電荷移動を促進させ、2光子吸収特性が発現することを見出している。



本申請では、申請者が開発した高性能の BTD 2光子吸収色素に会合性官能基を導入し、会合性2光子吸収色素の創製を目指した。特に下記の項目に力点をおいた。

(1) **会合性2光子吸収色素の合成**： BTD を基盤として、2光子吸収色素にコレステロール・ウレア会合性官能基を導入した誘導体を合成した。

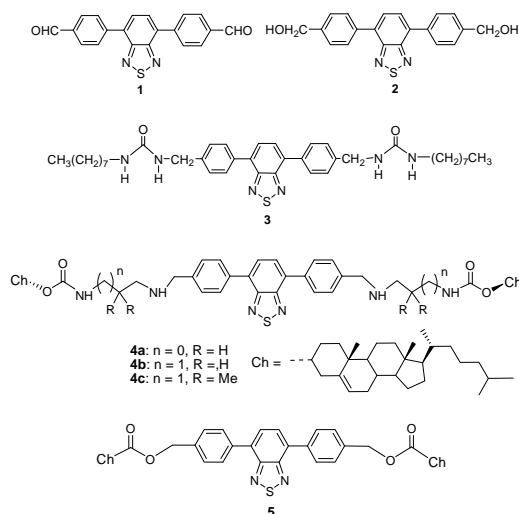
(2) **会合特性の評価**： 合成した誘導体の会合特性を各種スペクトル・顕微鏡観察等により評価した。

(3) **2光子吸収特性の評価**： 会合性 BTD 誘導体の2光子吸収特性を Z-Scan 法により評価した。会合及び非会合条件での2光子吸収特性を比較することで、会合による影響を検討した。

3. 研究の方法

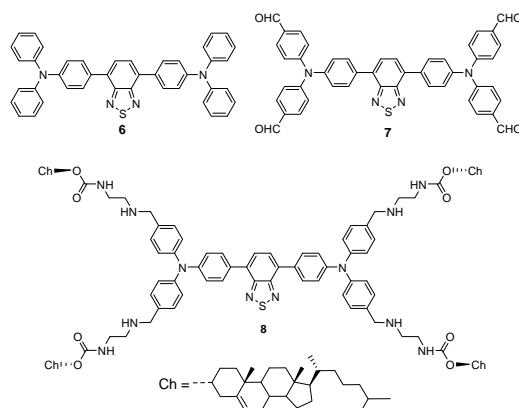
(1) **会合性2光子吸収色素の合成**： BTD の両末端にホルミル基を有する誘導体 **1** 及び **7** を合成中間体とし、コレステロール・ウレア会合性官能基を導入することで、種々の会合性 BTD 誘導体の合成を行った。

合成戦略は、まずコレステロール・ウレア部位導入による会合基礎知見を得るために、ドナー部位を有しないモデル系の合成を行った。ビスホルミル体 **1** 及びその還元体 **2** を合成中間体として、ウレア官能基を導入した **3** 及びコレステロール部位を有する **4a-c** 及び **5** の合成に成功した。



合成した **3**、**4a-c**、及び **5** の会合特性を検討した結果、エチレンカルバメートスペーサーを介してコレステロール部位を導入した **4a** が最も高い会合特性を示した。

次に、上記の基礎知見を基に、エチレンカルバメートスペーサーを介してコレステロール部位を導入した2光子吸収色素 **8** を設計した。まず、鈴木カップリング反応により2個のトリフェニルアミノドナー部位を有する **6** を合成した。次に、Vilsmeier ホルミル化反応を遂行し、テトラホルミル体 **7** を選択的に得た。最後に、**7** と末端アミノ基を有するコレステロール誘導体との還元的アミノ化反応により、目的物 **8** の合成に成功した。



(2) **会合特性の評価**： ゲル化会合テスト、各種スペクトル測定、及び顕微鏡観察を基に、合成した BTD 誘導体の自己集合会合能力を評価し、2光子吸収特性に適した会合構造を観察した。

核磁気共鳴スペクトル： 会合体形成に基づくスペクトル変化を観察した。

紫外・可視吸収スペクトル： 会合体形成に

基づく BTD 部位の吸収帯のシフトを観察し、更に短波長シフト及び長波長シフトの有無により会合形態 (H 及び J 会合) について考察した。

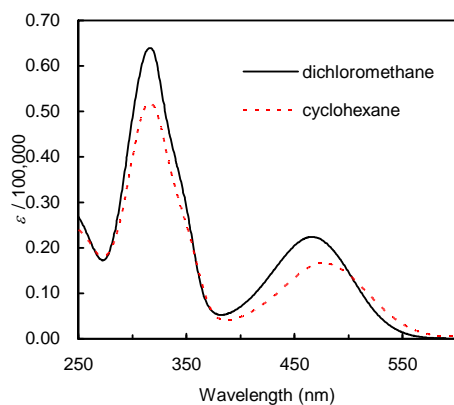
蛍光スペクトル: 会合体形成による発光帯のシフト及び発光強度の変化を観測した。

電子顕微鏡・原子間力顕微鏡: 各種顕微鏡観察を行い、会合体の形態を直接観察した。

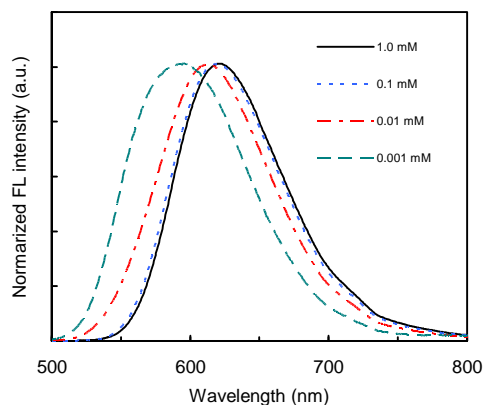
(3) **2光子吸収特性の評価:** 上記(2)で明らかにした会合性 BTD 誘導体の2光子吸収特性を、Z-Scan 法を用いた非線形透過率測定法により評価した。会合状態と非会合状態での2光子吸収断面積を比較し、会合の影響を詳細に検討した。

4. 研究成果

ゲル化会合テスト、各種スペクトル測定、及び顕微鏡観察の結果より、合成した BTD 誘導体が自己集合会合体を形成することが判明した。モデル系において、エチレンカルバメートスペーサーを介してコレステロール部位を導入し **4a** が、最も高い自己会合能力を示した。**4a** はフィルム状態及びシクロヘキサン等の非極性炭化水素中で会合体を形成し、一方塩化メチレン等の極性ハロゲン系溶媒中ではモノマーとして存在することが判明した。シクロヘキサン中では、濃度上昇により吸収帯の長波長シフトを伴うブロードニングが認められた。会合体形成は、蛍光スペクトルの長波長シフトにも反映された。

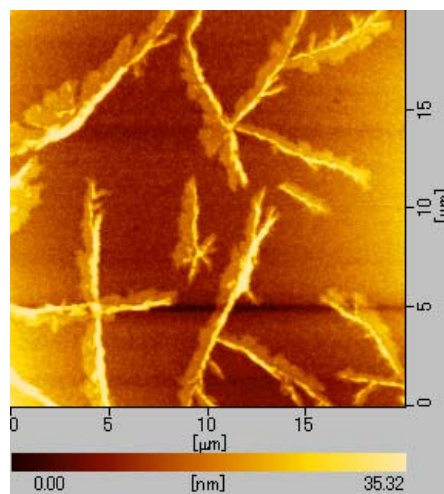


UV/Vis spectra of **8** in dichloromethane and cyclohexane at 1.0 mM.



Fluorescence spectra of **8** in cyclohexane at 0.001, 0.01, 0.1, and 1.0 mM.

BTD 2光子吸収色素にエチレンカルバメートスペーサーを介して4個のコレステロール部位を導入した **8** においても、顕著な会合特性が認められた。会合体を形成したシクロヘキサン中において、¹H NMR スペクトルの顕著なブロードニングが観察された。紫外・可視吸収スペクトルでは、J 会合体形成を示唆する長波長シフトが認められた。蛍光スペクトルにおいて、会合促進に基づく長波長シフトが生じた。一方、塩化メチレン中では会合体形成は認められなかった。原子間力顕微鏡より、会合体形成に基づく樹状構造体の観察に成功している。



AFM image of **8**

会合特性を示した **8** の2光子吸収特性を、シクロヘキサン会合条件及び塩化メチレン非会合条件で測定した。その結果、会合条件での2光子吸収断面積は、非会合条件でのそれと比較して2-3倍に変化した、この結果

は、自己会合によりベンゾチアジアゾール 2 光子吸収色素部位が効果的に集積化し、2 光子吸収特性が向上したことを示唆している。

本研究の成功により、高密度 3 次元光記録・微細加工・蛍光造影・光線力学療法等で注目されている 2 光子吸収の特性向上において、従来の分子レベルの合成戦略に対し、自己会合を用いる新規戦略を提供できた。本知見は、高性能の機能性 2 光子吸収色素の開発に大きな進歩を与えると期待できる。2 光子励起は高い光子密度を必要とするため、現在フェムト秒パルスの Ti:sapphire レーザー光源が必須であるが、高コストの面に問題を有している。自己会合戦略による 2 光子吸収特性の向上により、光子密度の低い安価な半導体レーザーの使用が可能になることを期待する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① Tsutomu Ishi-i, Yayoi Ueno; Self-assembled Fluorescent Benzothiadiazole having Cholesterol Moieties; *Memoirs of Kurume National College of Technology*, Vol. 24, No. 2, pages 13-16 (2009); 査読・有

② Tsutomu Ishi-i, Nozomi Nakamura, Naoyuki Esaki, Shogo Amemori; Self-assembling of Cholesterol-appended Benzothiadiazole Fluorescent Dyes; *Chemistry Letters*, Vol. 37, No. 11, pages 1166-1167 (2008); 査読・有

③ Tsutomu Ishi-i, Naoyuki Esaki; Self-assembled Fluorescent Benzothiadiazole having Hydrogen-bonding Functionalities; *Memoirs of Kurume National College of Technology*, Vol. 24, No. 1, pages 1-4 (2008); 査読・有

[学会発表] (計 9 件)

① 江崎直幸・石井努、会合性ベンゾチアジアゾール蛍光色素、日本化学会第 89 春季年会、平成 21 年 3 月 29 日、船橋

② 江崎直幸・石井努、自己集合性ベンゾチアジアゾール蛍光色素の創製、第 18 回九州沖縄地区高専フォーラム、平成 20 年 1 月 6 日、久留米

③ 石井努、ドナー・アクセプター分子を基盤とした 2 光子吸収色素の創製、豊橋技術科学大学・第 5 工学系「教育研究高専フォーラム」、平成 20 年 1 月 28 日、豊橋

④ 石井努・中村望・江崎直幸、コレステロール-ベンゾチアジアゾール蛍光色素の自己集合特性、2008 年光化学討論会、平成 20 年 9 月 1 日、堺

⑤ Tsutomu Ishi-i, Two-photon Absorbing Fluorescent Dyes with Material and Biological Functionalities, *The 9th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 8)*, July 25,

2008, Graz/Austria

⑥ 江崎直幸・石井努、ベンゾチアジアゾールを基盤とする水素結合自己集合性蛍光色素の創製、第 45 回化学関連支部合同九州大会、平成 20 年 7 月 5 日、北九州

⑦ 石井努・江崎直幸・中村望、蛍光性ベンゾチアジアゾール色素の会合特性、第 57 回高分子学会年次大会、平成 20 年 5 月 30 日、横浜

⑧ 石井努、ベンゾチアジアゾール 2 光子吸収色素の化学、第 6 回有機化学懇談会、平成 19 年 1 月 30 日、熊本

⑨ 石井努、ヘテロ芳香族化合物を基盤とした有機半導体及び二光子吸収色素の創製、第 39 回構造有機若手の会、平成 19 年 8 月 9 日、福岡

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 努 (ISHII TSUTOMU)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：60346856

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者