

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 5月 25日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750124

研究課題名（和文） 大環状パイ共役系ナノフォトニクスシステムの創成

研究課題名（英文） Development of macrocyclic pi-conjugated nano-photonics system

研究代表者

小川 和也 (OGAWA KAZUYA)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：50335486

研究成果の概要（和文）：三次元光記録材料や深部がんの選択的光治療を可能とする二光子吸収材料を目指し、大環状パイ共役系ナノフォトニクスシステムの創成を行った。ポルフィリン色素とパイ共役色素とを三重結合を用いて環状で連結することで二光子吸収効率が大幅に向上することが明らかとなった。具体的にはパイ共役色素としてカルバゾールを導入した場合二光子吸収効率が三桁向上した。

研究成果の概要（英文）：New macrocyclic two-photon absorption dyes were developed. Two-photon absorption efficiency was improved by connecting porphyrin and a pi-conjugation dye using triple bond. For example, two-photon absorption efficiency was improved by three orders by introducing carbazole as the pi-conjugation dye.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：二光子吸収、ポルフィリン、色素、パイ共役、三重結合

1. 研究開始当初の背景

二光子吸収は一光子吸収が存在しない近赤外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。申請者は亜鉛ポルフィリンとフリーベースポルフィリンをエチニレンによってヘテロカップリングすることで当時の世界最大の二光子吸収断面積(7600 GM)の発現に成功した。その後、フルオレンをヘテロ色素としてエチニレンによって連結し、亜鉛とイミダゾールによる配位組織化によって大環状構造体を構築し巨

大二光子吸収断面積(約 50000 GM/unit)を示した(18-19年度若手研究 B(課題番号 18750118)、20-21年度若手研究 B(課題番号 20750111)の成果の一部)。しかし、この環状組織体は配位結合によって構築されているためパイ共役系はユニット間で途切れている²⁾。優れた二光子吸収(非線形光学)特性を得るためにはドナー・アクセプター系(ヘテロ系)はもちろん大きなパイ共役系が必要である。従って配位結合ではなく、パイ共役系をダイレクトに繋ぐことで巨大環状体とする必要がある。

2. 研究の目的

- ・本研究の長期的な目標は未来の三次元位置選択的光機能材料およびそれに関連する非線形光学材料の開発である。
- ・本研究の特徴はヘテロ色素間のそれぞれのパイ共役系を繋ぐことで斬新なパイ共役系分子システムを構築し優れた光機能の発現を目指すことにある。
- ・本研究課題においてはポルフィリンとヘテロ色素をエチニレン基で連結し、両者のパイ共役系を繋げて大環状型巨大パイ共役構造体を構築し、光特性を評価する。

3. 研究の方法

ポルフィリンならびに誘導体は既知法で行った。パイ Spacer としてフルオレン、カルバゾールを用い、合成は Pd を用いたクロスカップリング反応で行った。NMR、マススペクトルにより同定した。二光子吸収特性は Z-scan 法または蛍光法により行った。

4. 研究成果

フルオレン連結体

まずメソ位にエチニル基を持つ亜鉛ポルフィリン **4** をピロールから 5 段階で合成した (収率 5%)。次に溶解性の向上のため 9 位に 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基を導入したジヨードフルオレン **5** を合成した (収率 42%)。最後に **4** と **5** を THF を溶媒、トリエチルアミンを塩基として、Pd₂(dba)₃、AsPh₃ を触媒に用いて目的物 **3n** の合成を行った。精製は GPC を用いて行い、MALDI-TOF mass 測定にて **3₁-3₃** の生成を確認した。

一光子の吸収スペクトルを測定した結果ではポルフィリン単量体でポルフィリンの数が増えるに従って Q 帯の吸収量も増加した (図 1)。

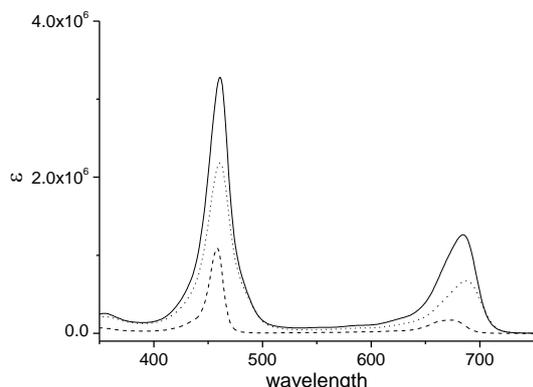


図 1 ポルフィリン **3₁-3₃** の吸収スペクトル

Q 帯の吸収量の増加は単純にポルフィリン数に比例していないためエチニル基でフルオレンと結合させたことによる π 共役系の拡張の影響が大きいことが示唆された。ナノ秒 Z-scan 法による二光子吸収断面積の測定では 760 nm においてポルフィリン単量体で 260,000 GM、2 量体で 850,000 GM、3 量体で 2,700,000 GM という非常に大きな実効的二光子吸収を示した。以前報告したフルオレンの両端にエチニル基を介してイミダゾリル亜鉛ポルフィリンを連結したポリマー状組織体は 340,000 GM を示している。今回非常に大きな二光子吸収断面積を得られた理由は π 共役系の拡張と、Q 帯との共鳴増強効果が考えられる。

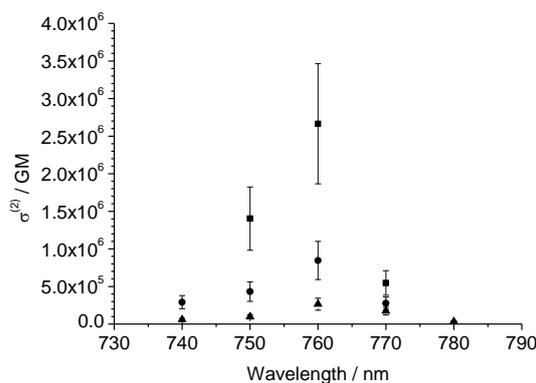
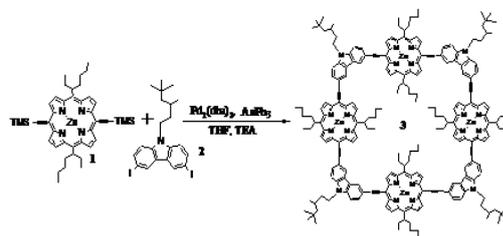


図 2 ポルフィリン **3₁-3₃** の二光子吸収スペクトル

カルバゾール連結体

亜鉛ポルフィリン **1** とジヨードカルバゾール **2** とをトリエチルアミンを塩基に、無水テトラヒドロフランを溶媒として用い、触媒に Pd₂(dba)₃ と AsPh₃ を使用して、菌頭反応から **3** を合成した。この精製は分取用ゲル浸透クロマトグラフィーを用い、質量分析により **3** の形成を確認した。



合成した **3** の光特性として、吸収スペクトル、二光子吸収の効率を表す二光子吸収断面積の 2 つについて調べた。

まず始めに、吸収スペクトルについて報告する。吸収スペクトルは、1cm 四方の石英硝子セルにトルエンに溶かした **3** を入れ測定した (濃度 : 0.029mmol/l)。結果、460nm と 668nm に大きな吸収があることが分かった。

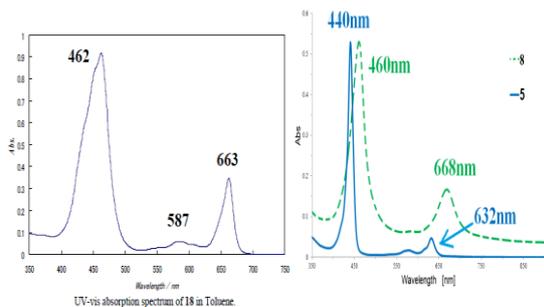


図3 ポルフィリン 3 の吸収スペクトル

2つの吸収ピークはポルフィリン由来のものである。1の吸収スペクトルは、440nmと632nmの位置にピークがあり(トルエン中)、それが3になったことで長波長側に移動したことが分かった。これは、1よりも π 共役系が増加していると考えられる。また、prev1は(濃度: 0.029mmol/l, トルエン中)462nmと663nm吸収のピークがあり、3と比較してそれほど差がないことが分かった。

次に、二光子吸収断面積について報告する。測定条件は、厚みが2mmのセルにトルエンで溶かした3を入れ(トルエン中、濃度: 740nm~760nm間は0.029mmol/l, 770nm~910nm間は0.022mol/l)、ナノ秒パルスレーザーで測定した。結果、二光子吸収断面積のピークは760nmで870,000GMであった。このピークの位置と一光子吸収のピークの位置がずれているため、一光子吸収の影響が少なく二光子吸収材料として使用できることが確認できた。また、prev1と二光子吸収断面積を比較すると、prev1のピークが760nmで47,000GMであることから、分子単位で比較すると約20倍、ポルフィリン1個当たりでは40倍に向上することが分かった。以上のことから、分子を完全につなげることで二光子吸収断面積に大きな効果があることを示すことができた。

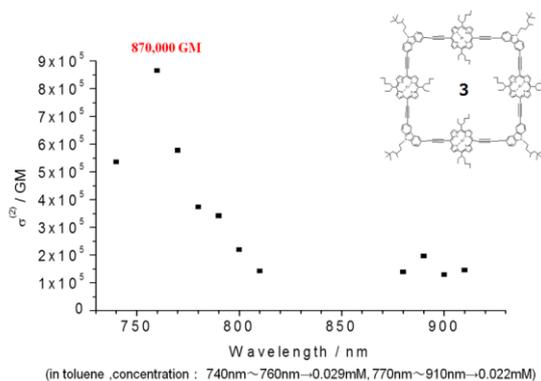


図4 ポルフィリン 3 の二光子吸収スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- (1) K. Kamada, C. Hara, K. Ogawa, Ohta and Y. Kobuke, Strong two-photon absorption and its saturation of self-organized dimer of an ethynylene-linked porphyrin tandem, Chem. Commun., in press. 査読有
- (2) K. Ogawa and Y. Kobuke, Synthesis and Photophysical Properties of Bisporphyrin Conjugated with Cyanine Dye, J. Porphyrins. Phthalocyanines. Vol. 15, 678–685 (2011). 査読有
- (3) M. Morisue, K. Ogawa, K. Kamada, K. Ohta and Y. Kobuke, Strong two-photon and three-photon absorptions in the antiparallel dimer of a porphyrin-phthalocyanine tandem, Chem. Commun., 2010, 46, 2121 – 2123. 査読有
- (4) T. Nakabayashi, T. Yotsutsuji, K. Ogawa, Y. Kobuke, and N. Ohta, Electroabsorption and Electrophotoluminescence Spectra of Porphyrin Supramolecules in a Polymer Film, Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 83, 33–38 (2010). 査読有

〔学会発表〕(計19件)

- (1) 天野竜也、ブタジインで架橋したフルオレン連結体の合成と光特性、日本化学会第92春季年会、平成24年3月26日、横浜、慶應大学
- (2) 堀口嘉一、キノイド型フルオレンの合成、日本化学会第92春季年会、平成24年3月26日、横浜、慶應大学
- (3) 志村恭輔、 π 共役系を拡張したカルバゾール環状四量体の合成と光物性、日本化学会第92春季年会、平成24年3月26日、横浜、慶應大学
- (4) 森朋代、ヘマトポルフィリン-白金錯体複合体の合成と一重項酸素発生、日本化学会第92春季年会、平成24年3月25日、横浜、慶應大学
- (5) 花井海斗、エチニル基で連結したカルバゾール四量体の合成と光物性、第22回基礎有機化学討論会、平成23年9月21日、筑波、つくば国際会議場
- (6) 天野竜也、ブタジインで架橋したフルオレン連結体の合成と光物性、2011年光化学討論会、平成23年9月8日、宮崎、宮崎市民プラザ
- (7) 小川和也、ポルフィリン-フェナントロリン金属錯体の合成と光学特性、錯体化学会第61回討論会、平成23年9月17日、岡山、岡山理科大学
- (8) 小川和也、光制限材料、やまなし産学官

- 連携交流事業、平成 23 年 9 月 9 日、甲府、ベルクラシック甲府
- (9) 花井海斗、エチニル基で連結した環状カルバゾール四量体の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 28 日、横浜、神奈川大学
- (10) 天野竜也、フルオレンをプタジインで繋いだ大環状体の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 28 日、横浜、神奈川大学
- (11) 堀口嘉一、シアニン色素-ポルフィリン複合体の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 28 日、横浜、神奈川大学
- (12) 志村恭輔、光線力学療法への応用を目指したクロリン e6 二量体の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 28 日、横浜、神奈川大学
- (13) 森朋代、ヘマトポルフィリン-白金錯体複合体の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 28 日、横浜、神奈川大学
- (14) K. Kamimura, Synthesis of water soluble porphyrin having electron acceptor, PACIFICHEM 2010、平成 22 年 12 月 18 日、ホノルル
- (15) Y. Takano, Synthesis of porphyrin-fluorene composite conjugated with ethynyl group, Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, PACIFICHEM 2010、平成 22 年 12 月 18 日、ホノルル
- (16) M. Tanaka, Synthesis of acyclic porphyrin-carbazole conjugate connected with ethynyl group, PACIFICHEM 2010、平成 22 年 12 月 18 日、ホノルル
- (17) 小川和也、大環状パイ共役システムの構築と光物性、ナノテクノロジー・ネットワーク成果報告会、平成 22 年 10 月 28 日、京都
- (18) 小川和也、大環状ヘテロ共役複合体の構築と物性、2010 光化学討論会、平成 22 年 9 月 8 日
- (19) 小川和也、三次元位置選択的光制御材料、やまなし産学官連携交流事業、平成 22 年 9 月 3 日、甲府、ベルクラシック甲府

[図書] (計 2 件)

- (1) K. Ogawa, Nonlinear Optics, InTech - Open Access Publisher, 2012
- (2) 小川和也、高効率二光子吸収材料の開発と応用、シーエムシー出版、2011

[その他]

ホームページ等

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispInfo.Scholar/2_1/16674CB7F5DABF94.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 和也 (OGAWA KAZUYA)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：50335486

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし