

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550152

研究課題名(和文) 光機能性環状パイ共役分子システムの構築

研究課題名(英文) Photofunctional cyclic pi-conjugate system

研究代表者

小川 和也 (OGAWA, Kazuya)

山梨大学・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) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では発光性高効率二光子吸収色素を目指した環状パイ共役ナノ分子システムの構築を行った。色素間の角度を160度に設定できるフルオレンを用いた環状15量体の合成に成功し、強い二光子吸収と強い青色発光を示し、青色二光子発光材料への応用が期待される。また、角度を90度に設定できるカルバゾールを用い、四角形型環状4量体の合成に成功した。高い二光子吸収能と強い緑色発光が認められ、緑色二光子発光材料への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, luminescent cyclic pi-conjugate systems having high two-photon absorption efficiency were constructed. First, we synthesized a macrocyclic 15-mer consisting of fluorene that can give the angle of 160 degree between dyes. This compound showed strong two-photon absorption and strong blue fluorescence. Then, a cyclic 4-mer using carbazole having the angle of 90 degree, which also exhibited strong two-photon absorption and strong green fluorescence. These compounds are expected as two-photon fluorescence materials.

研究分野：機能性有機物質

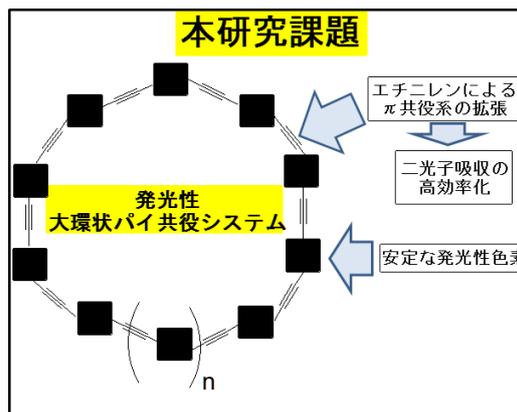
キーワード：フルオレン カルバゾール 蛍光

1. 研究開始当初の背景

二光子吸収はレーザー光の焦点でのみ光吸収を生じさせることができるため三次元位置選択的光制御が可能となり、特に強発光で二光子吸収効率の高い材料は三次元光記録、深部癌の診断、三次元蛍光イメージングへの応用が期待される。我々は亜鉛ポルフィリンとフリーベースポルフィリンをビスエチニレンによって連結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、亜鉛ポルフィリンとフルオレンをエチニレンによって連結し、配位組織化によって大環状構造体を構築して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。また亜鉛ポルフィリンは蛍光量子収率が低く(5%以下)、材料の実用化を考えた場合は化学的安定性に課題が残る。そこで本課題では、ポルフィリンを用いずに、安定で高い蛍光量子収率を持つ色素をエチニレンによってパイ共役系を直接連結し環状構造体を構築することで発光が強くなり二光子吸収効率の高い材料開発を目指した。

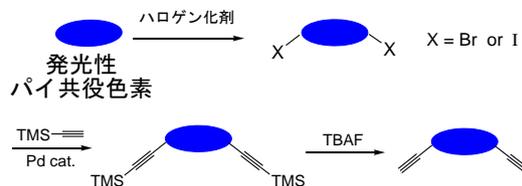
2. 研究の目的

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、エレクトロフォトンズ材料の開発であり、本研究の特徴は、色素間のパイ共役系をエチニレンで繋ぐことでこれまでに無い斬新なパイ共役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。そのうち本課題においては発光性色素をエチニレンで連結し、パイ共役系を繋げて環状型巨大パイ共役構造体の構築を目的とした。



3. 研究の方法

色素のハロゲン体もしくはエチニル体の合成は既知法で行った。環状体の合成は 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、二光子吸収特性は Z-scan 法により行った。



4. 研究成果

フルオレン環状連結体

初めに、フルオレンの 2 位と 7 位をヨウ素化し (収率 52%)、続いて溶解度の低下を防ぐために 1-ブロモ-3, 5, 5-トリメチルヘキシル基を 4 位に 2 つ導入した (収率 61%)。その次に、Pd[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]、ヨウ化銅、を用いて菌頭カップリングを行い TMS-アセチレンを 2 位と 7 位にそれぞれ導入し (収率 52%)、その後、TBAF により TMS 基を脱保護し、化合物 1 を得た (収率 95%)。化合物 1 をピリジン:メタノール:テトラヒドロフラン=6:3:1 中で酢酸銅を用いてグレーサー反応を空気をバブリングしながら 40 度で行い化合物 5 (n=5) の合成を行った。分析 GPC にて 5 が最大であることを確認し、5 を分取 GPC で精製した。5 をさらにカップリング反応で連結し、15mer の合成を行った。分取 GPC で精製した。吸収スペクトルが 301nm から 398nm へレッドシフトしたことによりパイ共役系が

『新しい光機能性パイ共役システム』

**長期的な狙い**  
三次元位置選択的光制御を可能とする材料開発

新しいパイ共役システムによる  
◆高効率多光子吸収色素の開発  
◆機能性多光子吸収色素の開発  
◆光制限材料の開発

◆最先端光機能デバイス  
高密度三次元光記録材料  
◆高QOL先進医療  
低侵襲がん治療、診断

高速大容量記録、QOLの向上、  
光ヒューズ、有機超伝導体

**未来材料**

3D Memory      3D Fluorescence Imaging

これまでの光機能性材料開発の経緯

**巨大二光子吸収断面積の発現**

エチニレンによるπ共役系拡張

JACS. 2003, JPCB. 2005

フルオレン

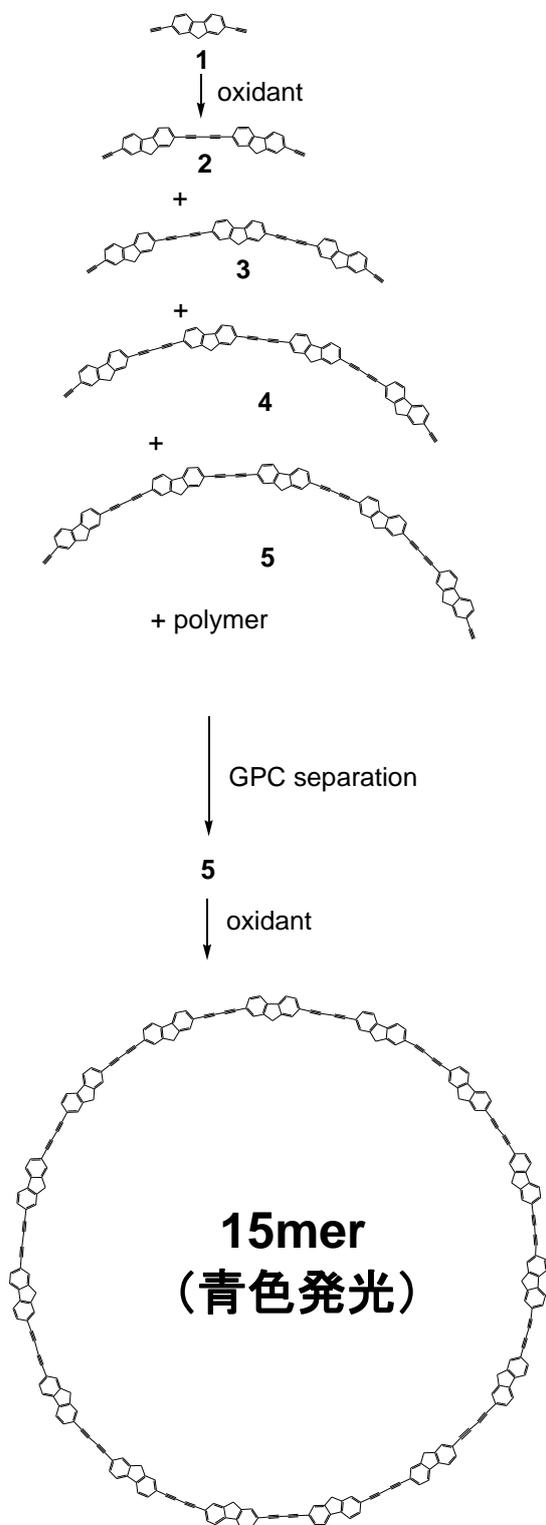
160°

大環状化

JACS. 2008  
~50000 GM (per dimer unit)

・蛍光量子収率低い  
・安定性の課題

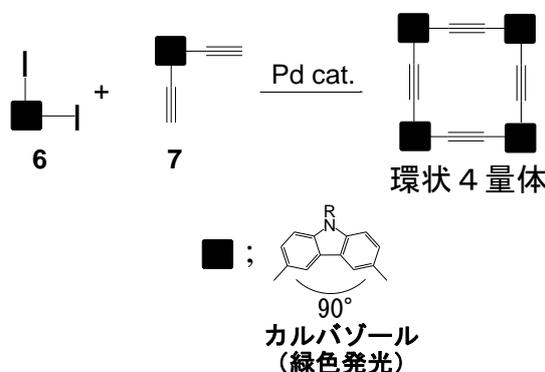
拡張されたことが示唆された。また、414nmで蛍光を示し、60%という高い蛍光量子収率を示したことから青色発光材料としての応用が期待される。ナノ秒パルスによる Z-scan 測定の結果、約 10000 GM の実効的二光子吸収断面積が得られた。



カルバゾール環状連結体

まず、分子同士のスタッキングによる有機溶媒への溶解性の低下を防ぐため、カルバゾールの9位に導入するアルキル鎖のプロモ体を、3,5,5-トリメチルヘキサノールを濃硫酸

と臭化水素酸の混合溶液中で反応させることによって合成した(収率57%)。これとカルバゾールを炭酸カリウムを用いてDMF中で反応させることにより、アルキル化カルバゾール誘導体を合成した(収率60%)。そして、3,6位をNISを用いてヨウ素化し(収率71%)、6を合成した(三段行程収率24%)。さらに、3,6位にエチニル基を導入するために40度でPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>とCuIを触媒にヨウ素をTMSアセチレンへ変換させ、無水テトラヒドロフラン中へのTBAFの添加により脱保護し、7を合成した。6および7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Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>とAsPh<sub>3</sub>を使用して、4量体を合成した。470nmから570nmにかけてブロードな蛍光スペクトルを有する緑色の強発光を示したことから緑色発光材料としての応用が期待される。ナノ秒パルスによる Z-scan 測定の結果、約 70000 GM の実効的二光子吸収断面積が得られた。



## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- (1) O. Varnavski, J. Raymond, Z. Yoon, T. Yotsutuji, K. Ogawa, Y. Kobuke, and T. Goodson, Impact Self-Assembled Porphyrin Macrocycles: Synthesis, Cooperative Enhancement and Ultrafast Response, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (49), pp 28474-28481. 査読有
- (2) K. Ogawa, Two-Photon Absorbing Molecules as Potential Materials for 3D Optical Memory, *Appl. Sci.* 2014, 4(1), 1-18. 査読有
- (3) K. Ogawa, N. Makiuchi, and Y. Kobuke, Synthesis and Self-Organization of Fluorene-Conjugated Bisimidazolylporphyrin and Its Optical Properties, *Int. J. Mol. Sci.* 2013, 14, 322-331. 査読有
- (4) K. Ogawa, J. Dya, R. Maedaa, Y. Nagatsukaa, K. Kamada, and Y. Kobuke, *J. Porphyrins. Phthalocyanines.*, 17, 821-830 (2013). 査読有
- (5) K. Ogawa and Y. Kobuke, Two-photon Photodynamic Therapy by Water-Soluble Self-Assembled Conjugated Porphyrins, *BioMed Research International*, Volume

2013 (2013), Article ID 125658, 11 pages. 査読有

- (6) K. Kamada, C. Hara, K. Ogawa, K. Ohta, and Y. Kobuke, Strong two-photon absorption and its saturation of self-organized dimer of an ethynylene-linked porphyrin tandem, Chem. Commun., 2012, 48 (64), 7988 - 7990. 査読有
- [学会発表] (計 19 件)
- (1) 佐藤正樹, 小川和也, 2 つのポルフィリンをエチニル基で架橋したペリナフトチオインジゴ複合体の合成, 日本化学会第 95 春季年会, 平成 27 年 3 月 28 日, 船橋, 日本大学.
- (2) 小川和也, 宮下恭宜, 前川和慶, 上村健二, エレクトロクロミック材料を目指したポルフィリン金属錯体の酸化還元特性, CSJ 化学フェスタ 2014, 平成 26 年 10 月 15 日, 東京, タワーホール船堀.
- (3) 佐藤正樹, 小川和也, エチニレンで架橋したポルフィリン-ペリナフトチオインジゴ複合体の合成, CSJ 化学フェスタ 2014, 平成 26 年 10 月 15 日, 東京, タワーホール船堀.
- (4) 四辻剛史, 小川和也, Raymond Jeffery, Goodson Theodore, 小夫家 芳明, 環状ポルフィリン 4 量体の合成と光特性, 2014 光化学討論会, 平成 26 年 10 月 12 日, 札幌, 北海道大学.
- (5) 佐藤正樹, 小川和也, エチニレンで架橋したポルフィリン-ペリナフトチオインジゴ複合体の合成, 第 44 回 複素環化学討論会, 平成 26 年 9 月 11 日, 札幌, 札幌市民ホール.
- (6) 小川和也, 宮下恭宜, 前川和慶, 上村健二, エレクトロクロミック材料を目指したポルフィリン金属錯体の酸化還元特性, やまなし産学官連携交流事業, 平成 26 年 9 月 5 日, 甲府, ベルクラシック甲府.
- (7) 佐藤正樹, 小川和也, 3 次元光記憶材料を目指したポルフィリン複合体の合成, やまなし産学官連携交流事業, 平成 26 年 9 月 5 日, 甲府, ベルクラシック甲府.
- (8) 小川和也, 高野悠介, 田中美紗, 志村恭輔, 環状パイ共役ナノ構造体の構築と光特性, ナノ学会第 1 2 回大会, 平成 26 年 5 月 23 日, 宇治, 京都大学.
- (9) 佐藤正樹, 小川和也, ペリナフトチオインジゴで連結したビスポルフィリンの合成, 日本化学会第 94 春季年会, 平成 26 年 3 月 28 日, 名古屋, 名古屋大学.
- (10) 稲田征太, 志村恭介, 小川和也, カルバゾール及びポルフィリンによる環状四量体の合成と性質, 日本化学会第 94 春季年会, 平成 26 年 3 月 28 日, 名古屋, 名古屋大学.
- (11) 小川和也, 上村健二, 内田裕三, 前川和慶, 金属ポルフィリンおよびフタロシアニンの酸化還元挙動, 第 40 回 有機典型

元素化学討論会, 平成 25 年 12 月 6 日, 東大阪, 近畿大学.

- (12) 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 25 年 9 月 6 日, 甲府, ベルクラシック甲府.
- (13) 上村健二, 内田裕三, 前川和慶, 小川和也, 金属ポルフィリンの酸化還元によるスペクトル変化, 日本化学会第 93 春季年会, 平成 25 年 3 月 24 日, 草津, 立命館大学.
- (14) K. Ogawa, K. Kamimura, Y. Uchida, and K. Maekawa, Electrochromic Property of Metalloporphyrins in Solution, 33rd International Conference on Solution Chemistry, 平成 25 年 7 月 31 日, 京都, 京都テルサ.
- (15) 志村恭輔, 花井海斗, 田中美紗, 小川和也, カルバゾールを用いた環状  $\pi$  共役化合物の合成と光特性, 日本化学会第 93 春季年会, 平成 25 年 3 月 23 日, 草津, 立命館大学.
- (16) 小川和也, 高野悠介, 1,10-フェナントロリンを連結したビスポルフィリン錯体の光特性, 錯体化学会第 62 回討論会, 平成 24 年 9 月 22 日, 富山, 富山大学.
- (17) 森 朋代, 小林和樹, 新森英之, 小川和也, 新しい DDS 型抗がん剤と一重項酸素発生, やまなし産学官連携交流事業, 平成 24 年 9 月 6 日, 甲府, ベルクラシック甲府.
- (18) Y. Horiguchi, M. Tanaka, and K. Ogawa, Synthesis of quinoidal fluorene, ICHAC-10, 平成 24 年 5 月 23 日, 宇治, 京都大学.
- (19) K. Ogawa, Y. Takano, and M. Tanaka, Syntheses and Photophysical Properties of Hetero-conjugated  $\pi$ -systems, ICHAC-10, 平成 24 年 5 月 23 日, 宇治, 京都大学.

[図書] (計 3 件)

- (1) 小川和也, 光捕集系, 光化学の事典 (8.2 光合成系), 朝倉出版, 330-331, 2014.
- (2) 小川和也, 小夫家芳明, 自己組織化ポルフィリンの構築と人工光合成モデル, 人工光合成~水素利用・有機物合成・エネルギー・CO<sub>2</sub>還元, 情報機構, 41-49, 2013.
- (3) K. Ogawa and Y. Kobuke, Nonlinear Absorption by Porphyrin Supramolecules, in Nonlinear Optics edited by Natalia V. Kamanina, InTech - Open Access Publisher, 209-224, 2012.

[その他]

ホームページ等

[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A\\_DisplayInfo.Scholar/2\\_1/16674CB7F5DABF94.html](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisplayInfo.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・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：50335486