

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05471

研究課題名(和文)機能性分子を組み合わせた新しいパイ共役分子システム

研究課題名(英文)New pi-conjugated molecular systems combining functional molecules

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：機能性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新しい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している。本課題においては優れた二光子吸収能を有するフォトクロミック分子、発光性高効率二光子吸収色素を目指した新規パイ共役分子の合成と光特性の解明を目的とした。フォトクロミック分子であるペリナフトチオインジゴに2つポルフィリンをエチニレンで架橋した複合体の合成に成功し、フォトクロミック特性を解明した。

研究成果の概要(英文)：New pi-conjugated molecular systems exhibiting excellent optical function have been constructed by connecting pi-conjugated systems of functional molecules using ethynylene. In this study, we conducted syntheses of new pi conjugated molecule and elucidation of optical property aiming at excellent photochromic molecule with excellent two photon absorption and luminous high-efficient two photon absorbing molecule. The perinaphthothioindigo complex having two porphyrins connected by ethynylene was successfully synthesized and its photochromic property was investigated.

研究分野：化学

キーワード：色素 ポルフィリン 光機能

1. 研究開始当初の背景

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のみ生じ三次元光記録、深部がんの光治療・診断、光制限材料等への応用が期待される。研究代表者はポルフィリン同士をエチニレンによって連結することで世界最大の二光子吸収断面積の発現に成功した。その後、三次元光記録材料の開発を目指してポルフィリンとフォトクロミック分子であるペリナフトチオインジゴ(図1、PNT3)をエチニレンで連結した複合体の合成に成功した(2009-07年度若手研究B)。良好な二光子フォトクロミック特性を示したが、PNT に対してポルフィリンが一つしか連結していないため2000 GMの二光子吸収断面積しか示さなかった。また深部癌の選択的診断剤を目的にポルフィリンと赤色発光色素のシアニン色素をエチニレンで連結した複合体を合成し130000 GMという二光子吸収断面積と高い蛍光量子収率を得た。だがパイ共役系の拡張の余地が残されていた。

そこで本課題では、三次元光記録材料向け二光子吸収の向上を目的に機能性分子である PNT にポルフィリンを二つ連結した化合物の合成を目指した。さらにシアニン色素のパイ共役系の拡張を目指した。

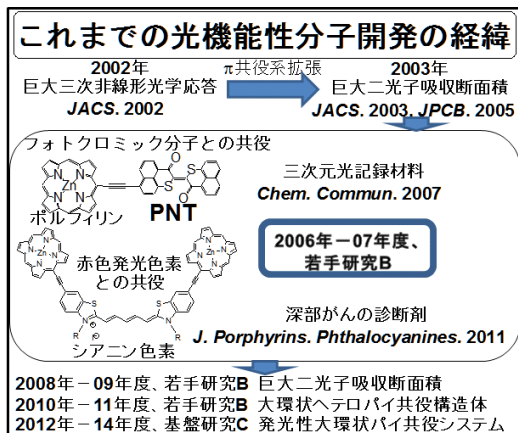


図 1

2. 研究の目的

本研究の長期的な目標は、未来の三次元位

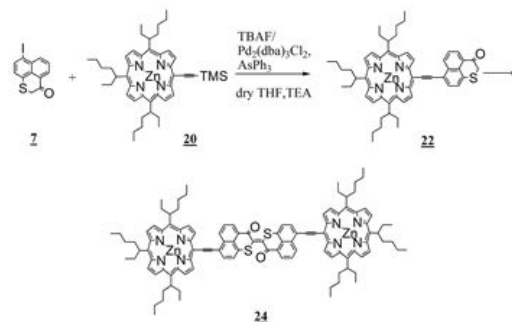
置選択的光機能材料およびそれに関連する非線形光学材料、エレクトロフォトン材料の開発であり、色素間のパイ共役系をエチニレンで繋ぐことでこれまでに無い新しいパイ共役分子システムを構築し優れた光機能の発現を目指すことにある。そのうち本課題においては優れた二光子吸収能を有するフォトクロミック分子、発光性高効率二光子吸収色素を目指した新規パイ共役分子の合成と光特性の解明を目的とした。

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。複合体の合成は 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、可視・紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトルにより評価を行った。

4. 研究成果

まずペリナフトチオインジゴに2つポルフィリンをエチニレンで架橋した複合体の合成を目指した。以前検討されたペリナフトチオインジゴの両端にポルフィリンをエチニレンで架橋した複合体の合成において、ポルフィリンの置換基をアルキルに変えることでエステルの加水分解による溶解性低下を防ぎ単離が期待できる。二光子吸収能に関してはエチニレンで接続したビスポルフィリン体とすることでモノポルフィリン体(2000 GM)に比べ 共役系が拡張されるため、さらに大きな二光子吸収断面積を持つことが予想される。分子内分極の観点では一般に D-D, D-A, A-A, A-D 型は A-A, A-D, A-A 型に比べ大きな二光子吸収断面積を持つことが知られている。したがって、ポルフィリンがドナー、ペリナフトチオインジゴがアクセプターの D-A, A-D 型となることから大きな二光子吸収断面積が期待できる。



スキーム 1

目的物の複合体 24 はスキーム 1 に従いメソ位にアルキルを持つ前駆体 22 を塩基中でカップリングすることで合成を試みた。目的物は分取 GPC (溶媒: クロロホルム, 検出波長: 430 nm) で精製した。分取後の吸収スペクトルを図 2 に示す。20 と比較して Soret 帯

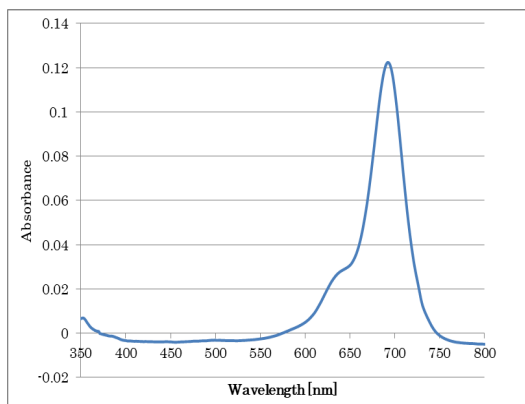


図 6

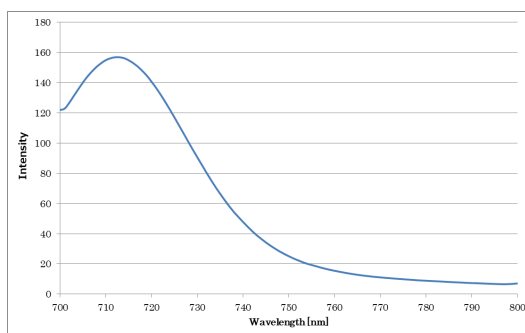


図 7

化合物 11 の吸収スペクトル、蛍光スペクトルを図 6、図 7 に示す。700 nm 付近にシアニン色素由来の強い吸収および強い蛍光を確認できる。化合物 11 を前駆体として用い、環状 4 量体やポルフィリンとの複合体を合成することで新しい機能性色素の開発が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) K. Ogawa and T. Yotsutuji, Synthesis and Optical Properties of Bisporphyrin Conjugated with Naphthalenebisimide, *J. Nanotech. Mater. Sci.*, 2017, 4, 1-5. DOI: 10.15436/2377-1372.17.1375 査読有
 - (2) Y. Yonezaki, S. Takei, and K. Ogawa, Room-temperature emission-color switching of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ and the photochemical reaction mechanism, *J. Lumin.*, 2017, 188, 12-17. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.04.004 査読有
 - (3) K. Ogawa and Y. Takano, Ethynylene-bridged Porphyrin-fluorene Composites, *SDRP Journal Of Nanotechnology & Material Science*, 2016, 1, 1-4. DOI: 10.25177/JNMS.1.1.4 査読有
 - (4) K. Ogawa and M. Yoshida, Synthesis and Optical Properties of Ethynylene-linked Triporphyrins, *SDRP Journal Of Nanotechnology & Material Science*, 2016, 1, 1-4. DOI: 10.25177/JNMS.1.1.2 査読有
- 〔学会発表〕(計 18 件)
- (1) 山本直生、天野竜也、小川和也、パイ共役系を拡張したフルオレン連鎖体による青色発光体、日本化学会第 98 春季年会、平成 30 年 3 月 20 日、船橋、日本大学。
 - (2) 佐藤正樹、小川和也、3 次元光記録材料に向けた二光子フォトクロミック分子の研究、やまなし産学官連携研究交流事業、平成 29 年 10 月 31 日、甲府、ベルクラシック甲府。
 - (3) 小川和也、梅津友里亜、川上雅生、酸化還元反応にともなうポルフィリン錯体のスペクトル変化、平成 29 年 9 月 6 日、仙台、東北大学。
 - (4) 田中翔平、志村恭介、小川和也、カルバゾールオリゴマーの合と環形成が光特性へ及ぼす影響、平成 29 年 9 月 6 日、仙台、東北大学。
 - (5) K. Ogawa and T. Yotsutuji, Bisporphyrin Conjugated with Naphthalenebisimide, International Symposium on Engineering and Applied Science, 平成 29 年 8 月 15 日、大阪、大阪国際会議場。
 - (6) 田中翔平、小川和也、カルバゾールオリゴマーの合と環形成による光特性へ及ぼす影響、日本化学会第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 17 日、横浜、慶応義塾大学。
 - (7) T. Amano, K. Ogawa, Synthesis and property of macrocyclic fluorene 15-mer, 日本化学会第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 17 日、横浜、慶応義塾大学。
 - (8) 浪内大地、小川和也、導電性高分子の作成とその応用を体験する教材開発、日本化学会第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 17 日、横浜、慶応義塾大学。
 - (9) 田中翔平、田中美沙、志村恭平、小川和也、カルバゾールおよびポルフィリンを用いた環状複合体の合成、平成 28 年 12 月 9 日、第 43 回有機典型元素化学討論会、仙台、仙台市民会館。
 - (10) 田中翔平、志村恭平、稲田征太、田中美沙、小川和也、環状および鎖状カルバゾール四量体の合成と光特性、2016 光化学討論会、平成 28 年 9 月 7 日、東京、東京大学。
 - (11) S. Tanaka and K. Ogawa, -conjugated cyclic and linear carbazole tetramers, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, 平成 28 年 4 月 5 日、大阪、大阪市中央公会堂。
 - (12) K. Ogawa, K. Kamimura, K. Maekawa,

ポルフィリンおよびフタロシアニンのエレクトロクロミック特性、日本化学会第96春季年会、平成28年3月25日、京田辺、同志社大学。

- (13) M. Sato, K. Ogawa, Synthesis of a Perinaphthothioindigo and Two Zinc Porphyrin Conjugate Bridged by Ethynylene, The 13th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry, 平成27年11月10日、京都、京都リーガロイヤルホテル。
- (14) 田中翔平、志村恭平、稲田征太、田中美沙、小川和也、カルバゾールを用いた環状共役化合物の合成と光特性、第5回CSJ化学フェスタ2015、平成27年10月15日、東京、タワーホール船堀。
- (15) 寺尾健太、高野悠介、小川和也、ポルフィリン-フェナントロリン複合体の合成と光物性、第5回CSJ化学フェスタ2015、平成27年10月15日、東京、タワーホール船堀。
- (16) 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、第5回CSJ化学フェスタ2015、平成27年10月15日、東京、タワーホール船堀。
- (17) 寺尾健太、高野悠介、小川和也、フェナントロリンを有するポルフィリン錯体の合成と性質、錯体化学会第65回討論会、平成27年9月21日、奈良、奈良女子大学。
- (18) 田中翔平、志村恭平、稲田征太、田中美沙、小川和也、エチニレンで連結したカルバゾール環状体の合成と光特性、2015年光化学討論会、平成27年9月10日、大阪、大阪市立大学。

〔その他〕

ホームページ等

<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033664/profile.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