

機関番号：13501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750111

研究課題名（和文） 新規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） Design and development of new two-photon absorption dyes

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の開発と設計指針の確立を行った。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フェナントロリンを導入した場合二光子吸収効率が三桁向上し、金属イオンとの結合によってさらに二倍大きくなった。また電子アクセプターを導入することでも単量体よりは改善された。

研究成果の概要（英文）：Design and development of new two-photon absorption dyes were performed. 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 phenanthroline as the pi-conjugation dye. Furthermore, the efficiency was also improved by introducing electron acceptor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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

本研究の長期的な目標は二光子吸収を利用する未来の三次元位置選択的光機能材料の開発である。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現象である。申請者は亜鉛ポルフィリン(ドナー)とフリーベースポルフィリン(アクセプター)をアセチレンをリンカーとしてヘテロカップリングすることで世界最大の二光子吸収断面積(7600 GM)を発現す

ることに成功した。その後、フルオレンをパイスペーサーとしてヘテロカップリングにより導入したところ、非常に強い二光子吸収帯の発見、色素間相互作用を調節することで共鳴増強効果を制御することが可能であることを見いだした。これらの成果により三次元光メモリーや、深部がんの位置選択的光線力学療法が実現するものと期待され、本研究課題では二光子吸収色素のさらなる高効率化を目指した。

2. 研究の目的

高効率二光子吸収色素の開発とそのための新たな設計原理の確立を目指した。具体的には色素間、特にポルフィリン間の相互作用を様々なパイスペーサーを導入することで制御し(共鳴増強効果の制御)、構造・機能の相関を解明する。

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。パイスペーサーとしてフルオレン類、テトラチアフルバレン、フェナントロリン金属錯体、ナフトジイミドを用い、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

フルオレン類としてカルバゾール(X=N)をポルフィリン間に導入した(図1)。カルバゾールのジヨード体を既知法により合成し、エチニルポルフィリンとソノガシラ反応させて合成した。合成した化合物の二光子吸収断面積をトルエン中およびピリジン中においてOpen-aperture Z scan法(5 ns)を用いて測定したところ、760 nm付近において約47000 GMという大きな値が得られた(図2)。フルオレン(X=C)の場合と比較して、ポルフィリン間の距離・角度の違い、電子密度の増加による一光子吸収スペクトルのシフト変化と二光子吸収特性への影響を受けており、ポルフィリン間の相互作用が大きく影響したためと考えられる。

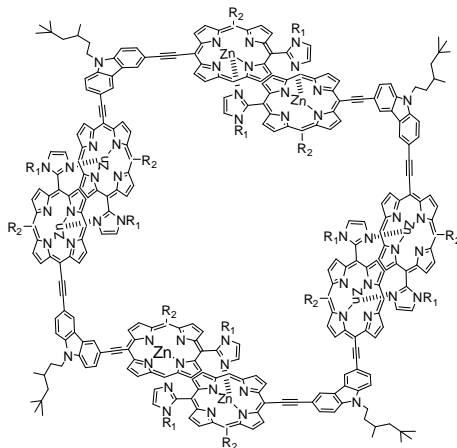


図1 ポルフィリン-カルバゾール連結体の構造

また、電子ドナーとしてテトラチアフルバレン(TTF)をポルフィリン間に導入した二量体を合成した。既知法によりTTFのジヨード体を合成し、エチニルポルフィリンとソノガシラ反応させて合成した。

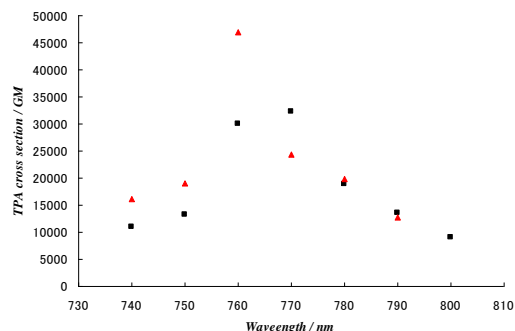


図2 ポルフィリン-カルバゾール連結体の二光子吸収スペクトル

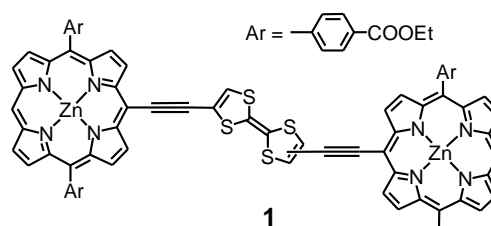


図3 ポルフィリン-TTF連結体の構造

合成した化合物の酸化還元挙動は両色素の特色を反映したものであった。二光子吸収断面積をトルエン中およびベンズニトリル中においてOpen-aperture Z-scan法(5 ns)を用いて測定したところ、トルエン中、760 nm付近において約6000 GM、ベンズニトリル中、760 nm付近において約7000 GMという値が得られた(図4)。電子ドナー性が強くてもポルフィリン間の相互作用がそれほど大きくなかったためカルバゾールと比べて大きな値が得られなかったと思われる。

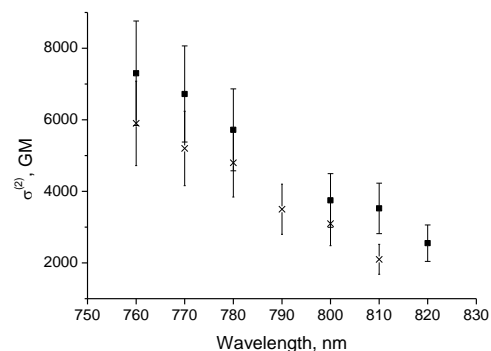


図4 ポルフィリン-TTF連結体の二光子吸収スペクトル

次にフェナントロリンを導入したビスポルフィリンの合成と錯化および機能評価を行った。フェナントロリンのジブプロモ体を既知法を参考に合成した。これとエチニルポルフィリンとをソノガシラ反応によって合成した。合成した化合物の二光子吸

吸収断面積をナノ秒レーザーとフェムト秒レーザーで測定した。合成した化合物の二光子吸収断面積を Open-aperture Z scan 法 (5 ns) を用いて測定したところ、780 nm 付近において約 20000 GM という大きな値が得られた。亜鉛イオンを混合し錯化させたところ吸収スペクトルの長波長シフトが観測され二光子吸収断面積も約 40000 GM と大きな値となった。亜鉛が無い場合と比較して、ポルフィリン間の距離・角度の違い、電子密度の増加による一光子吸収スペクトル

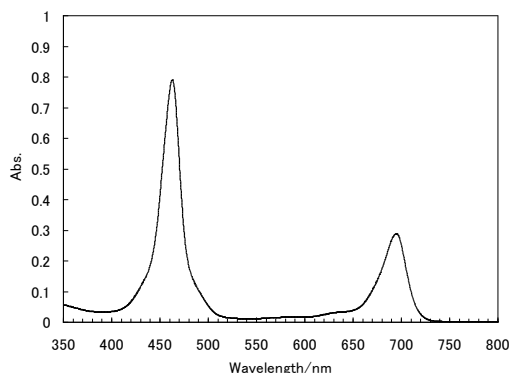


図5 ポルフィリン-フェナントロリン連結体の一光子吸収スペクトル

ル(図5)のシフト変化と二光子吸収特性への影響を受けており、ポルフィリン間の相互作用が大きく影響したためと考えられる。

また、電子アクセプターとしてナフトジイミドをポルフィリン間に導入した二量体を合成した。既知法によりナフトジイミドのジプロモ体を合成し、エチニルポルフィリンとソノガシラ反応させて合成した。二光子吸収断面積を Open-aperture Z scan 法 (120 fs) を用いて測定したところ、910 nm 付近において約 47000 GM という値が得られた。電子アクセプター性が強くてもポル

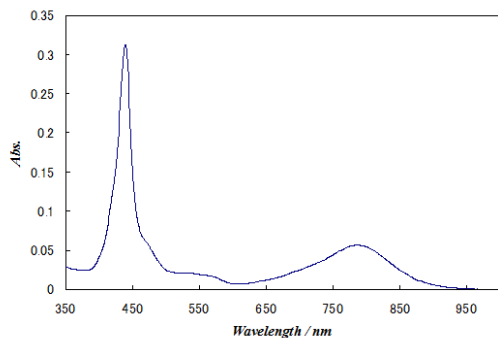


図6 ポルフィリン-ナフトジイミド連結体の一光子吸収スペクトル

フィリン間の相互作用がそれほど大きくなかったが比較的大きな値が得られたと思われる。

以上、当初の計画通り新規二光子吸収色素の開発に成功し、設計指針を明らかにした。得られた二光子吸収断面積は極めて大きな値であり世界的に見てもトップクラスの成果でありインパクトは大きい。今後はパイ共役系の拡張、環状体の構築によりさらなる改善が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) 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
- (2) 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, No. 1, 33–38 (2010). 査読有
- (3) Y. Kuramochi, A. S. D. Sandanayaka, A. Satake, Y. Araki, K. Ogawa, O. Ito, and Y. Kobuke, Energy Transfer Followed by Electron Transfer in Porphyrin Macroring and Central Acceptor Ligand: A Model for Photosynthetic Composite of Light-Harvesting Complex and Reaction Center, *Chem. Eur. J.*, 15, 2317-2327 (2009). 査読有
- (4) K. Ogawa and Y. Kobuke, Design of Two-photon Absorbing Materials for Molecular Optical Memory and Photodynamic Therapy, *Org. Biomol. Chem.*, 7, 2241 – 2246 (2009). 査読有
- (5) K. Ogawa and Y. Nagatsuka, Synthesis and Photophysical Properties of Bisporphyrin Connected by Tetrathiafulvalene, *J. Porphyrins. Phthalocyanines.*, 13, 114-121 (2009). 査読有
- (6) 小川和也、機能性二光子吸収材料、*化学工業*, 29-34 (2009). 査読無
- (7) 小川和也、三次元光記録の実現に向けた二光子吸収材料の開発、*レーザー加工学会誌*, 16, 141-143 (2009). 査読無
- (8) J. E. Raymond, A. B., T. Goodson III, N. Makiuchi, K. Ogawa, and Y. Kobuke, Synthesis and Two Photon Absorption Enhancement of Porphyrin Macrocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 17212–17213 (2008). 査読有
- (9) J. T. Dy, K. Ogawa, K. Kamada, K. Ohta, and Y. Kobuke, Stepwise

- Elongation Effect on the Two-photon Absorption of Self-assembled Butadiyne Porphyrins, Chem. Commun., 3411-3413 (2008). 査読有
- (10) Y. Kuramochi, A. Satake, M. Itou, K. Ogawa, Y. Araki, O. Ito, and Y. Kobuke, Light-Harvesting Supramolecular Porphyrin Macroring Accommodating a Fullerene Tripodal Ligand, Chem. Eur. J., 14, 2827-2841 (2008). 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- (1) 高野悠介、エチニル基で連結したポルフィリン-フルオレン複合体の合成、日本化学会第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 27 日、東大阪、近畿大学
- (2) 山口浩由、 π 共役系を拡張したポルフィリンの非線形光学特性、日本化学会第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 27 日、東大阪、近畿大学
- (3) 田中美紗、カルバゾールをエチニル基で連結したポルフィリンの合成、日本化学会第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 27 日、東大阪、近畿大学
- (4) 上村健二、電子アクセプターを有する水溶性ポルフィリンの合成、日本化学会第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 27 日、東大阪、近畿大学
- (5) 小川和也、大環状 π 共役系の構築を目指したヘテロ色素複合体、ナノテクノロジー・ネットワーク成果報告会、平成 22 年 3 月 19 日、奈良、ホテル日航奈良
- (6) 小川和也、光合成の色素配列に学ぶ光機能性材料の創成、第 7 回 積水化学 自然に学ぶものづくりフォーラム、平成 21 年 10 月 21 日、京都、積水化学工業 (株) 京都研究所
- (7) 小川和也、新規光機能性パイ共役色素、やまなし産学官連携交流事業、平成 21 年 9 月 4 日、甲府、ベルクラシック甲府
- (8) 吉田真由加、二光子光線力学療法を目指したアセチレン連結トリスポルフィリンの合成及び物性、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、船橋、日大
- (9) 中林孝和、ポルフィリンおよびフタロシアニン超分子の電場吸収スペクトル、2008 光化学討論会、2008 年 9 月 12 日、堺、大阪府大
- (10) 小川和也、ヘテロパイ共役分子の合成と光物性、2008 年 9 月 12 日、堺、大阪府大
- (11) 吉田真由加、二光子光線力学療法を目指したアセチレン連結ビス - 及びトリスポルフィリンの合成及び物性、2008 年 9 月 12 日、堺、大阪府大
- (12) K. Ogawa, Synthesis and Photophysical Property of Macrocyclic Porphyrin

Array Consisting of Fluorene-bridged Bisporphyrin、Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines、2008 年 7 月 10 日、モスクワ

- (13) Y. Kobuke、Two Photon Absorption Materials from Porphyrin and their Applications、Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines、2008 年 7 月 10 日、モスクワ

[その他]

日経産業新聞、2008.08.05、テラバイト級光ディスクへの道を拓く色素材料の開発～高密度光記録材料や深部がんの光治療の実現に期待～

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