

機関番号：13601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750021

研究課題名 (和文) 有機分子集合化による蛍光変化をプローブとした結晶核生成初期過程の研究

研究課題名 (英文) Study on initial processes of crystal nucleolus formation as probed by fluorescence spectral change due to the organic molecular assemblies

研究代表者

伊藤 冬樹 (ITO FUYUKI)

信州大学・教育学部・准教授

研究者番号：80403921

研究成果の概要 (和文)：高分子媒体中で形成されるピレン誘導体集合体の濃度変化にともなう蛍光スペクトル変化と集合体サイズの関係を定量化・モデル化し、これを利用して結晶核生成初期過程に関する知見を得ることを目的として研究を行った。ピレン誘導体の高分子薄膜での色素濃度に依存した蛍光スペクトル変化は、バルク結晶に至るまでの成長過程における集合体の階層性の存在を示唆するという結論を出した。また、再沈法によって作製したピレン誘導体ナノ凝集体の光照射にともなう蛍光スペクトル変化を見出した。これは、光照射によるピレン誘導体ナノ凝集体の溶解現象に起因する現象であるといえる。

研究成果の概要 (英文)：We have studied on initial processes of crystal nucleolus formation as probed by fluorescence spectral change due to the organic molecular assemblies. Trimethyl-(2-oxo-2-pyrene-1-yl-ethyl)-ammonium bromide (PyAm) was used as a fluorescent dye molecule. The size of PyAm aggregates in the PVA thin films were increased with increasing dye concentration. The fluorescence spectra of PyAm in the PVA film at a lower concentration of 0.001 mol% only showed the monomer emission. The fluorescence peak shifted to the red with increasing dye concentration, which was assigned to a dimer or excimer-like emission. Changes in the fluorescence spectra relate to the formation of aggregates in the films. The nano-crystals and/or aggregates formed by phase separation are presumed to show hierarchical change (like a consecutive reaction) of fluorescence property depending on the domain size. We also find the fluorescence spectral change of PyAm nano-aggregates by the photo irradiation. It is originated from the photoinduced dissolution of PyAm aggregates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機分子集合体, 蛍光スペクトル, 結晶核生成, 高分子薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

我々は「分子集合体・複合体の光化学」をキーワードとして基礎的な光物理化学過程の理解に基づいた研究を進めてきている。

これまでに、生体高分子 DNA や合成高分子を媒体として形成した分子組織体薄膜・溶液の励起状態ダイナミクスに関する研究を行ってきた。このような研究を進める中

で、ポリビニルアルコール (PVA) 高分子に分散したピレン誘導体 (PyAm) 薄膜中においてピレン誘導体濃度の増加に伴う蛍光スペクトル変化を見出した。濃度変化に伴う薄膜中での連続的な発光挙動の変化は、分子集合化過程を凍結させていることに対応すると考えられる。これらの知見に基づき、分子集合化過程について蛍光分光を用いることで、他の手法では困難なナノサイズ凝集体の分子構造・相互作用の評価およびサイズ変化のダイナミクスを追跡できるのではないかと考え、本研究の着想に至った。

蛍光スペクトルに基づいた物質科学研究は、主に分子分光を専門とする研究者によって行われ、一方、結晶成長といった相転移に関する研究は界面・コロイド化学や材料化学の研究者によって独立に行われてきている。分子分光の研究者は、分子の熱力学的性質についての議論は少なく、また有機結晶成長の分野の研究者は、分光学的な観点からの詳細な考察は少ない。このような研究は、X線・中性子散乱といった手法が得意とする領域であるが、汎用性の低さは否めない。そして、この両分野を融合した領域は存在しない。本研究において、蛍光分子集合体のサイズに依存した発光特性を定量的に評価し、特に 100 nm 以下の凝集体における分光学的知見を得ることを通して、結晶核生成から結晶成長に至るまでの階層性の解明に迫る。これまで平衡論に基づいて記述されている結晶核生成の熱力学に関して、分子構造もふくめ、速度論に基づいた動力的な知見を得ることができると予想される。さらに、分子集合体・凝集体および生体高分子系などで重要となっている「ゆらぎ」に対する理解を深める一助として、複雑系の分子科学への寄与が期待できる。さらに、結晶核生成・成長ダイナミクスに関する知見は、基礎的な物理化学分野のみならず、近年急速に発展してきている有機単結晶をベースとした機能材料・デバイス分野に対する波及効果も期待できる。

## 2. 研究の目的

蛍光分光法は、光子 1 つを観測できるといった測定上の感度の良さをもつ。また、励起分子は電子状態、集合状態・サイズ、その周辺環境に強く依存したスペクトル変化を示す。これらの特徴は、蛍光分光法を数分子からバルクスケールにおける分子集合体の存在状態に対するプローブとして原理的には活用できることを示している。この蛍光分光法の感度の良さと同様に集合体形成にともなう蛍光スペクトル変化の鋭敏さを利用して、結晶化初期過程で生成する結晶核のようにゆらぎによって生成する集合体の検出を行う。本研究課題では、高分子媒体中で形成されるピレン誘導体集合体の濃度変化にともなう蛍

光スペクトル変化と集合体サイズの関係を定量化・モデル化し、これを利用して結晶核生成初期過程に関する知見を得ることを目的とする。

## 3. 研究の方法

●ピレン誘導体分子を対象とした有機分子の集合化にともなう蛍光スペクトル変化とサイズの関係を定量化する。

○試料の作製：ピレン誘導体であるトリメチル (2-オキソ-2-ピレン-1-イル-エチル) アンモニウムブロマイド (PyAm) は既報にしたがって合成する。薄膜媒体としてポリビニルアルコール (PVA) を用いる。薄膜試料は PVA モノマーユニットに対する種々の濃度 (mol%) の PyAm を導入した溶液からスピンコート法を用いてガラス基板上に調製する。その後、大気下での乾燥と真空乾燥をそれぞれ 24 時間行い、溶媒を蒸発させる。

○薄膜形態の評価：試料の表面形態は、現有の原子間力顕微鏡 (AFM) で観測する。観測された凝集体のサイズやその分布などの統計的な情報を取得する。偏光顕微鏡を用いたクロスニコル条件での試料観測によって検出できる結晶の存在の有無を確認する。広角 X 線回折測定を行い、結晶性を確認する。

○分光特性の評価：薄膜試料の吸収、蛍光スペクトル測定を行う。PyAm 濃度の変化に伴う蛍光スペクトル変化を調べる。この蛍光スペクトルは大きく分けて 450 nm, 500 nm および 540 nm にピークを示す種からの発光の重なりであり、これらをスペクトル分解により求める。分解したスペクトルに基づいて種々の濃度条件で得られた蛍光スペクトルを非線形最小二乗法によって解析し、発光種の割合を濃度の関数として評価する。

○発光種の帰属・同定：3 種類の発光種に対する帰属・同定を行う。この発光種に対する分子構造からの知見を得るために、IR・ラマンスペクトルの測定を行う。分子間相互作用の変化に基づく振動バンドの変化の有無を調べる。また、分子軌道計算など理論的なアプローチをあわせて行う。最終的に結晶成長過程の自由エネルギー変化との相関について考察する。

○PyAm に関する検討が終わった後に、 $\pi$ 共役系のより大きなペリレンアンモニウム誘導体を合成し、その分散濃度依存性についても検討する。ジクロロメタン溶媒中で塩化アルミニウムを触媒とするペリレンと 2-プロモアセチルクロライドとの Friedel-Crafts 反応により 1-(2-プロモアセチル)ペリレンを合成した。生成物は質量分析 (MS)、磁気共鳴 (NMR) スペクトル、赤外吸収 (IR) スペクトルおよび融点測定により同定した。次に 1-(2-プロモアセチル)ペリレンを乾燥 THF へ溶解し、トリメチルアミンガスによる 4 級化反応でトリメチル-(2-オキソ-1-ペリレン-1-イル-エチル)

アンモニウムブロマイド(PeryAm)を合成する。生成物は元素分析、IR スペクトル測定により同定する。

●偏光顕微鏡下での結晶成長過程観測と蛍光分光を行い、結晶核生成ダイナミクスの観測を試みる。蛍光スペクトル変化をプローブとした、結晶核生成ダイナミクスの観測を試みる。これまでにブラックライト下での目視によって、結晶化にともなう蛍光の変化を観測している。まず、顕微鏡下で蛍光スペクトル測定することが可能な光学系の構築を行う。このために、前年度に使用した偏光顕微鏡を改造する。倒立顕微鏡に励起光源（水銀ランプ）を取り付け、蛍光観測用の分光器・検出器を設置する。

次に、色素を含んだ PVA 溶液を調製し、カバーガラス上へ展開する。溶液の蒸発過程に伴う蛍光の変化を観測し、結晶核生成ダイナミクスを追跡する。PVA 溶液の濃度・展開量などを調整し、最適な条件を決める。蛍光分光では特に、部分重なり型の発光種が観測されるかについて焦点を絞り観測する。さらに、偏光顕微鏡観察も行い結晶成長過程を観測する。

#### 4. 研究成果

本研究課題の遂行により下記の成果を得た。

(1) 高分子薄膜中でのピレン誘導体の集合化にともなう蛍光変化と結晶化挙動

PVA 薄膜中における PyAm の存在形態を XRD 測定で評価した。PyAm/PVA 薄膜では 11.1°付近に PyAm 由来のピークが得られた。この PyAm/PVA 薄膜の回折ピーク角度は固体結晶のピーク角度の一つ位置 10.87°とほぼ一致している。PVA 薄膜中 PyAm 由来の回折ピークは 2.0 mol%の高濃度条件で観測され、この条件下では PVA 薄膜内に PyAm 結晶領域が存在することを示している。この PyAm の結晶化は溶媒蒸発過程における色素局所濃度の増加に起因している。

PyAm の蛍光スペクトルは大きく分けて 450 nm, 500 nm および 540 nm にピークを示す種からの発光を示す。これらの発光種をそれぞれ、モノマー、ダイマー1、ダイマー2 と定義しスペクトル分解を試みたそれぞれの発光種の成分比に対する PyAm の濃度依存性を示す。色素濃度の増加に伴いモノマー成分は連続的な減少し、ダイマー1 成分は 0.5 mol%で極大を示しそれ以上の濃度では減少した。一方ダイマー2 成分は 1.0 mol%以上の高濃度条件下で著しい増加を示した。また最大濃度である 2.0 mol%の蛍光スペクトルは PyAm 粉末のものとはほぼ一致する。これらの薄膜表面形態を AFM で観測した。色素濃度

の増加に依存してドメインサイズは変化した。特に PyAm 粉末の蛍光スペクトルと対応するダイマー2 成分が主成分となる 1.0 mol%におけるドメインサイズはおよそ 100 nm 程度であり、バルクの結晶の特性が顕著になる（発現する）サイズであることを意味している。

一方、ダイマー1 の発光種はモノマー種とダイマー種の中間の状態であると考えられ、部分重なり形種からの発光と帰属した。集合体サイズが 100 nm 以下では、バルク結晶のように整然とした分子配列を形成しておらず、部分重なり形エキシマーと類似した構造（アモルファス状態）であることを示唆している。これは、有機ナノ結晶で観測されている表面での格子ひずみによる電子状態変化と類似している。また、分子結晶における結晶成長は分子間力で結合した二量体→三量体→臨界核→バルク結晶といった過程を経るといわれている。PVA/PyAm 薄膜の色素濃度に依存した蛍光スペクトル変化はバルク結晶に至るまでの成長過程における階層性を示唆している。

(2) ペリレンアンモニウム誘導体の合成とその光物理化学過程に及ぼす媒体の効果

合成した PeryAm の水溶液での吸収スペクトルは、450 nm 付近にピークを示し、濃度変化によるスペクトル変化はほとんど観測されなかった。一方、蛍光スペクトルは濃度依存性を示した。濃度  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合、470 nm にピークを示した。また、濃度  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合、470 nm の蛍光強度は減少し、新たに 610 nm 付近にピークを有する発光が観測された。低濃度で観測された 470 nm の蛍光ピークは、吸収スペクトルと鏡像関係を示すことから、PeryAm の単量体からの発光と帰属できる。一方、高濃度条件下で観測される 610 nm の発光は PeryAm の会合種による発光であると帰属した。この発光種は比較的 low 濃度から観測されており、PeryAm は溶液中で容易に会合することを示唆している。

次に、PVA 薄膜中での蛍光スペクトルの濃度依存性を検討した。低濃度領域 (0.01 mol% 以下) において、主に 470 nm からの発光と 520 nm 付近に肩を有するスペクトルを観測した。また、高濃度領域 (0.02-0.4 mol%) では、470 nm の発光に比べ、長波長側に観測される発光強度は増加した。長波長側の蛍光ピーク波長は濃度の増加に伴い長波長側へシフトした。このシフトは、PVA 高分子中に捕捉された PeryAm 会合体のサイズに依存しているものと考えられる。この挙動は、ピレンアンモニウム誘導体でのスペクトル変化とは異なる。PVA 薄膜中で形成されるこの凝集体は、溶媒の蒸発による結晶成長を高分子媒体の網目構造によって凍結したものに

すると考えられる。今後、蛍光顕微鏡を用いて蛍光スペクトル変化をプローブとした結晶形成初期過程のダイナミクスを検討していく。

(3) 再沈法によって作製したナノ結晶の光物理化学特性とその光誘起溶解現象の発見

分子集合体サイズと蛍光スペクトルとの相関について詳細に検討するために、再沈法を用いて有機ナノ結晶を作製し、そのサイズと蛍光スペクトルとの相関について検討した。再沈した PyAm 溶液の蛍光スペクトルを測定した。最も希薄である  $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合、蛍光ピークは 390, 412 および 433 nm に観測された。一方、最も高濃度である  $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合、469 nm にのみ蛍光ピークを示した。以上のことから、低濃度において観測された3つのピークは PyAm 単量体の発光、また最も長波長側に観測された発光は PyAm のエキシマー (励起二量体) 蛍光に由来すると帰属した。また、エキシマー蛍光のピークは、濃度の増加に伴って長波長側にシフトすることがわかった。このシフトは、サイズの異なる凝集体が形成されていることを意味する。

エキシマー蛍光が観測される高濃度の試料溶液の蛍光スペクトルは、時間の経過とともに変化した。PyAm 水溶液 100  $\mu\text{L}$  を THF 2 mL に再沈させた濃度  $4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の PyAm 溶液に波長 350 nm の光を 10 時間連続照射させた際の蛍光スペクトルの時間依存性である。時間の経過とともに 460 nm (Peak IV) のピークは減少し、短波長側の 390, 410 および 430 nm (それぞれ Peak I, II, III) の発光強度は増加した。さらに 10 時間後の蛍光スペクトルは、低濃度条件下で得られた PyAm の蛍光スペクトルの形状と一致した。また、再沈後暗所に放置した溶液では、このようなスペクトル変化はほとんど観測されなかった。さらに、光照射時間とスペクトルの変化量の相関をみたところよい一致を示した。これらのことは、蛍光スペクトル変化は光によって生じる現象であることを意味している。

次に、蛍光励起スペクトルを測定した。観測波長は 410 nm (モノマー種のピーク) と 470 nm (エキシマー種のピーク) とした。観測波長 410 nm における励起スペクトルは、調製直後と 10 時間後のものでは、大きく異なった。PyAm 凝集体の励起スペクトルは、255, 295, 345, および 380 nm に振動構造を示した。この励起スペクトルは、PyAm の吸収スペクトルおよび Peak I, II, III と鏡像関係に近いスペクトルを示すことから、PyAm 単量体のものであると帰属した。また、観測波長 470 nm の励起スペクトルと観測波長 410 nm の調製直後の励起スペクトルの形状は、同様であった。これは、調製直後の蛍光スペ

クトルにおける 410 nm の発光は、エキシマー蛍光の裾に由来していることを意味する。また 10 時間後の励起スペクトルは、調製直後のものと比べ、振動構造を示した。これは 470 nm の発光は、エキシマー蛍光に加え、モノマー蛍光も寄与しているためであり、光照射に伴う発光種の変化を意味する。観測されたスペクトル変化は、時間の経過とともに PyAm ナノ凝集体から単量体へ解離したことを示唆する。

以上のことから、観測された PyAm ナノ凝集体における蛍光スペクトル変化は、光照射による PyAm ナノ凝集体の溶解現象に起因する現象であるといえる。この溶解現象は PyAm に吸収された光エネルギーの緩和過程において生じる局所温度の上昇による溶解度の変化から生じるものと考えられる。動的光散乱測定を用いた PyAm ナノ凝集体のサイズ評価から、溶解に伴う PyAm ナノ凝集体のサイズ減少している結果を得ている。

#### (4) 顕微分光の状況

蛍光顕微鏡の側面にハーフミラーを導入したダブルカメラアダプターを取り付けた。ハーフミラーによって透過光と反射光が 1:1 に分けられることを利用し、蛍光スペクトルと画像の同時測定を試みている段階である。

#### 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 9 件)

- ① Fuyuki Ito, Ryuichi Ohta, Yukie Yokota, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Toshihiko Nagamura “Polarization dependence for enhancement of near infra-red fluorescence intensity by local surface plasmon resonance from arranged gold nanoblocks”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 538 (2011) 265-271. 査読有
- ② Satoshi Kubota, Takafumi Maruyama, Hiromasa Nishikiori, Fuyuki Ito, Nobuaki Tanaka, Morinobu Endo, Tsuneo Fujii “Fluorescence properties of aromatic amine adsorbed on metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes”, *J. Photochem. Photobiol. A.* 218 (2011) 226-230. 査読有
- ③ Fuyuki Ito, Ryuichi Ohta, Yukie Yokota, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Toshihiko Nagamura “Near-Infrared Fluorescence Enhancement by Regularly Arranged Gold Nanoblocks”, *Chem. Lett.*, 39(11), (2010) 1218-1219. 査読有
- ④ Takeshi Sakano, Fuyuki Ito, Tomonori Ono, Osamu Hirata, Masaaki Ozawa, Toshihiko

- Nagamura “Synthesis and Electrochromic Properties of a Highly Water-soluble Hyperbranched Polymer Viologen”, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 1458-1463. 査読有
- ⑤ Fuyuki Ito, Toshifumi Kakiuchi, Takeshi Sakano, Toshihiko Nagamura “Fluorescence Properties of Pyrene Derivative Aggregates Formed in Polymer Matrix Depending on Concentration”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (36) (2010) 10923-10927. 査読有
- ⑥ Fuyuki Ito, Takayasu Nagai, Yasuhiro Sota, Toshihiko Nagamura “Fluorescence Properties of Ion Pair Charge Transfer Complex with Bithiophene Group”, *J. Photochem. Photobiol. A*. 212 (2010) 142-146. 査読有
- ⑦ Motoki Toganoh, Hironao Miyachi, Hisanori Akimaru, Fuyuki Ito, Toshihiko Nagamura and Hiroyuki Furuta “Anion Responsive Dyad System of Porphyrin and N-confused Porphyrin”, *Org. Biomol. Chem.*, 7, (2009) 3027-3030. 査読有
- ⑧ Takeshi Sakano, Fuyuki Ito, Osamu Hirata, Masaaki Ozawa, and Toshihiko Nagamura “Formation of Specific Charge-transfer Complexes between Hyperbranched Polymer Viologen and Neutral Donors in Solid Films Depending on Donor Fraction”, *Chem. Lett.*, 38·8, (2009) 858-859. 査読有
- ⑨ Fuyuki Ito, Tatsuaki Inoue, Daisuke Tomita, and Toshihiko Nagamura, “Excited state Relaxation Process of Free-base and Oxovanadium Naphthalocyanine in Near-infrared Region”, *J. Phys. Chem. B* 113 (16), (2009) 5458-5463. 査読有

[学会発表] (計8件)

- ① 伊藤冬樹・佐々木智子・宇賀地由里, 高分子薄膜中でのペリレン誘導体の蛍光変化, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月11日, 日本化学会第91春季年会(2011)講演予稿集.
- ② 伊藤冬樹・石橋千英・伊都将司・宮坂博, 時間分解分光法を用いた低温剛体溶媒中でのレーザー誘起固体化初期過程の研究, 第4回分子科学討論会, 2010年10月17日, 大阪大学.
- ③ R. Ohta, F. Ito, Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa, T. Nagamura, Near-Infrared Fluorescence Enhancement by Regularly Arranged Gold Nanoblocks, Korea-Japan Forum 2010 on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF2010), 2010年8月23日, Kitakyushu, Japan.
- ④ 伊藤冬樹・柿内俊文・長村利彦, 高分子薄膜中でのピレン誘導体の集合化

にともなう蛍光変化と結晶化挙動, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学.

- ⑤ 金善南・坂野 豪・伊藤冬樹・長村利彦・田中章博・小澤雅昭, 表示素子材料としての光・電子機能性高分子薄膜の開発, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26日, 近畿大学.
- ⑥ 金 善南・坂野 豪・伊藤冬樹・長村利彦・田中章博・小澤雅昭, ビピリジニウムハイパーブランchedポリマーと中性ドナー分子との電荷移動錯体形成, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学.
- ⑦ 伊藤冬樹・柿内俊文・長村利彦, 高分子薄膜中でのピレン誘導体の集合化にともなう蛍光変化, 2009年光化学討論会, 2009年9月18日, 群馬大学.
- ⑧ 小野智則・坂野 豪・伊藤冬樹・長村利彦, ビピリジニウム基を有する電子ドープ型半導体材料の合成と物性評価, 第46回化学関連支部合同九州大会, 2009年7月11日, 北九州国際会議場.

[その他]

ホームページ等

研究室ホームページを作成し, 研究成果を公表.

<http://rika.shinshu-u.ac.jp/ito/fipage/index.html>

受賞

日本化学会第90春季年会 優秀講演賞(学術) 高分子薄膜中でのピレン誘導体の集合化にともなう蛍光変化と結晶化挙動, 2010年4月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 冬樹 (ITO FUYUKI)

信州大学・教育学部・准教授

研究者番号: 80403921