

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25年5月10日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550132

研究課題名（和文）ドナー・アクセプター分子の自己集合による高性能2光子吸収システムの構築

研究課題名（英文）Two-photon Absorption System Based on Self-assembling of Donor-acceptor Dyes

研究代表者

石井 努 (ISHI-I TSUTOMU)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：60346856

研究成果の概要（和文）：

種々の自己集合性ドナー・アクセプター型2光子吸収色素を創製し、自己集合特性及び2光子吸収特性を評価した。自己集合特性が顕著な系では、2光子吸収特性が向上する傾向にあることが判明した。本研究成果より、2光子吸収の応用展開で必要とされる高性能2光子吸収システムの構築において、従来の分子レベルの合成戦略に対し、自己集合を用いる新規戦略を提供できた。

研究成果の概要（英文）：

Donor-acceptor two-photon absorption dyes were prepared and their self-assembling nature and two-photon absorption nature were investigated. An enhancement of the two-photon absorption cross-section was observed in the self-assembled system. The order of the two-photon absorption nature is in agreement with the order of the aggregative nature. The present study provides useful information for the development of self-assembled two-photon absorption systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22年度	1,800,000	540,000	2,340,000
23年度	900,000	270,000	1,170,000
24年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：超分子

1. 研究開始当初の背景

一般的な2光子吸収色素は、ドナー部位及びアクセプター部位から構成され、分子内電荷移動の促進により2光子吸収特性が発現する。2光子励起は、1光子励起と比較して、長波長・低エネルギー光源の使用、高い局所励起能力、高い組織浸透性等の利点を有するため、「高密度光記憶、光リミッター、微細

加工、蛍光造影、光線力学療法」等の光デバイス・光医療への応用が展開されている。当研究グループではこれまでに、アクセプター分子にドナー性のアミン類を導入することで、分子内電荷移動を促進させ、2光子吸収特性が発現することを見出し、それらが蛍光造影、光線力学療法や高密度光記録に展開可能な赤色発光特性、1重項酸素発生能力や発

光 OFF-ON 特性を有することを明らかにしている。これらの応用の一層の発展が期待されるのは、更に高性能の2光子吸収色素の開発である。2光子吸収色素に自己集合能力を付与し、ドナー・アクセプター部位の長周期的・高秩序的配置により電荷移動を効果的に発現させことで、2光子吸収特性が飛躍的に向上すると考えられる(図1)。

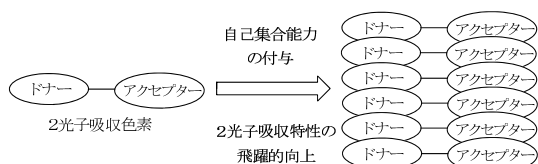


図1. 自己集合による2光子吸収特性の向上

一方我々は、アクセプター性のトリアジン、ヘキサアザトリフェニレン、ビス(チアジアゾロ)キノキサリン等が非常に高い自己集合能力を有することを見出し、その結果アクセプター部位の長周期的な高秩序配列に成功している。これらの研究成果を融合して、自己集合能力を維持した状態でアクセプター分子にドナー部位を導入することで、2光子吸収特性の飛躍的な向上が期待できる(図2)。

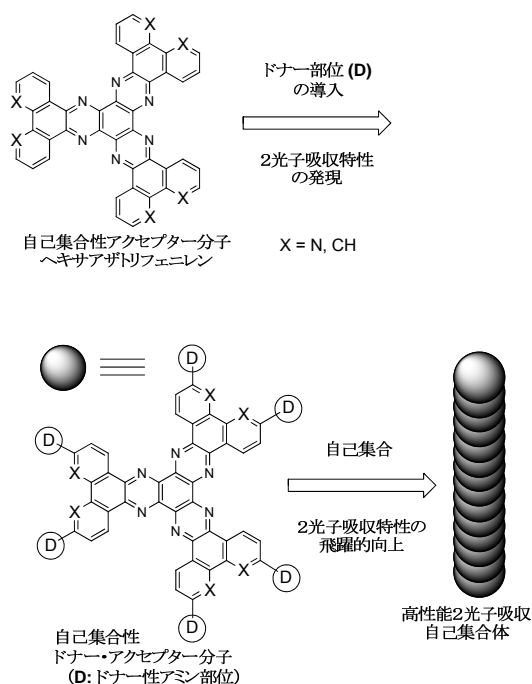


図2. ドナー・アクセプター分子の自己集合による2光子吸収特性の向上

2. 研究の目的

本申請では、自己集合性ドナー・アクセプター分子を創製し、高性能の2光子吸収シ

テムの構築を目的としている。当研究グループで開発した自己集合性アクセプター分子であるヘキサアザトリフェニレンやビス(チアジアゾロ)キノキサリンにドナー性アミン部位を導入し、自発的にドナー及びアクセプター部位を長周期的に高秩序に配置することで、高い2光子吸収特性を発現させる。本研究では、下記の項目に力点をおいている。

(1) ドナー・アクセプター分子の合成: ドナー性アミン部位を有するアクセプター分子を設計し、新規2光子吸収色素の合成経路を確立する。

(2) 自己集合システムの構築: 上記(1)で合成した誘導体の自己集合特性を各種スペクトル・顕微鏡観察等により評価し、ドナー・アクセプター自己集合システムを構築する。

(3) 2光子吸収特性の向上: 上記(1)(2)で明らかにした自己集合システムの2光子吸収特性を Z-Scan 法により評価する。自己集合系及び非自己集合系での2光子吸収特性を比較し、自己集合による2光子吸収特性の向上を考察する。

3. 研究の方法

(1) 自己集合性ドナー・アクセプター分子の合成: 初めに、アクセプター分子・ヘキサアザトリフェニレンにドナー性アミン部位を導入したドナー・アクセプター分子の合成を遂行した。まず、フェナンスレンジオン及びフェナントロリンジオンのジブロモ体を合成した。次に、パラジウム触媒を用いたカップリング反応により、ドナー性アミン部位を導入したフェナンスレンジオン及びフェナントロリンジオンに誘導した。最後に、ヘキサアミノベンゼンとの縮合反応によりヘキサアザトリフェニレンを基盤とした種々のドナー・アクセプター分子 **1-5** の創製に成功した(図3)。

次に、アクセプター部位としてビス(チアジアゾロ)キノキサリンを選択し、2個のドナー性アミン部位を導入した分子の合成を遂行した。縮合反応により合成したジブロモビス(チアジアゾロ)キノキサリンとアミン類とのカップリングにより、ドナー性アミン部位を導入したビス(チアジアゾロ)キノキサリン **6,7** を合成した(図4)。

合成した種々のドナー・アクセプター分子の精製は、カラムクロマトグラフィー及び分取式高速液体クロマトグラフィーで行った。展開速度から判断して、目的物が高い自己集合能力を有することが示唆された。単離精製した目的物の同定は、各種スペクトル測定(核磁器共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量スペクトル)及び元素分析により行った。

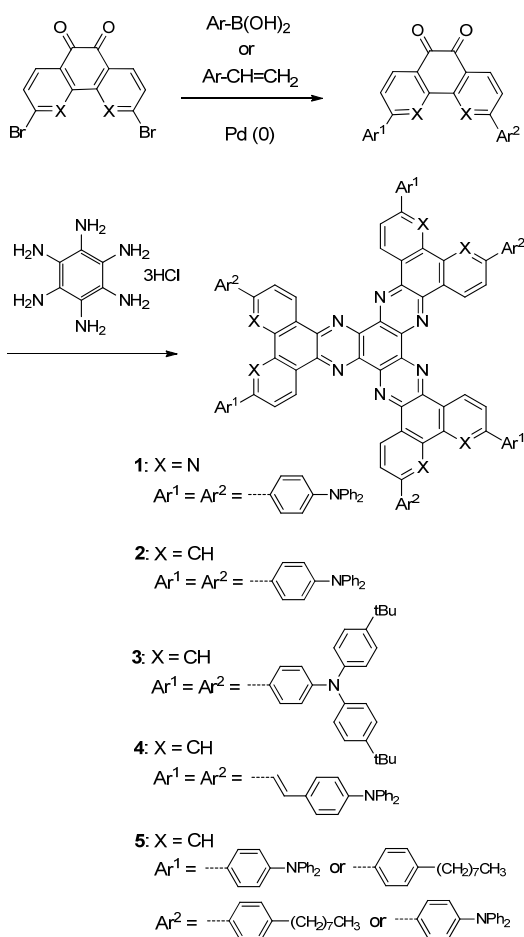


図3. ドナー・アクセプター型ヘキサアザトリフェニレンの合成

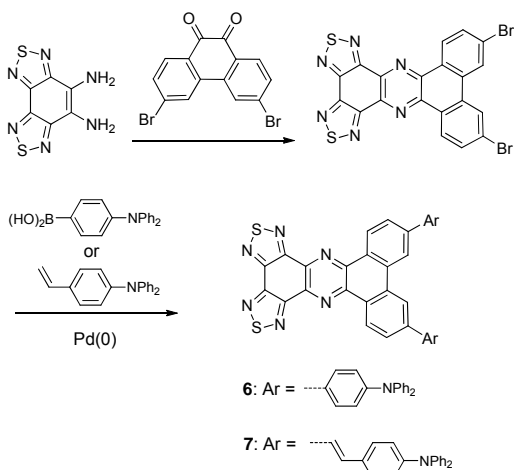


図4. ドナー・アクセプター型ビス(チアジアゾロ)キノキサリンの合成

(2) **自己集合特性の評価**: 各種スペクトル測定及び顕微鏡観察を基に、合成し自己集合性ドナー・アクセプター分子の自己集合能力を評価し、2光子吸収特性に適した自己集合構造を観察した。

核磁気共鳴スペクトル: 自己集合体形成に

基づくスペクトル変化を観察した。

紫外・可視吸収スペクトル: 自己集合体形成に基づく吸収帯のシフトを観察し、更に短波長シフト及び長波長シフトの有無により会合形態について考察した。

蛍光スペクトル: 自己集合体形成による発光帯のシフト及び発光強度の変化を観測した。

電子顕微鏡・原子間力顕微鏡: 各種顕微鏡観察を行い、自己集合体の形態を直接観察した。

(3) **2光子吸収特性の評価**: 上記(2)で明らかにした自己集合性ドナー・アクセプター分子の2光子吸収特性を、Z-Scan法を用いた非線形透過率測定法により評価した。自己集合系及び非自己集合系での2光子吸収断面積を比較し、自己集合の影響を検討した。

4. 研究成果

¹H NMR、MALDI-TOF-MS、吸収スペクトル、及び蛍光スペクトルの結果より、合成したドナー・アクセプター誘導体 **1-7** が自己集合特性を有することが示された。

¹H NMR スペクトルにおいて、自己集合体形成に基づく顕著なブロードニングが認められた。自己集合特性が低い系では、会合体形成に不利な高温においてピークの先鋭化が生じた。MALDI-TOF-MSにおいて、分子イオピークに加えて多量体のピークが観測され、高い自己集積能力が示された。

UV/Vis スペクトルは、自己集合体の形成—解離平衡に基づく濃度及び温度依存性を示した。ヘキサアザトリフェニレン系において、自己集合に有利な高濃度・低温条件下で吸収帯が相対的に短波長シフトし、H会合様式の自己集合体の形成が示唆された。すなわち、パイスタックを駆動力としてヘキサアザトリフェニレン分子が1次元方向に自己集積化している。スペクトルの濃度及び温度依存性より、フェナントロリン環が縮環した **1** と比べて、フェナンスレン環が縮環した **2** で、自己集合能力が低下することが示された(図5a)。

更にエチレンスパーサーを導入した **4** では、パイ電子系の拡張に基づき、自己集合能力の向上が認められた(図5c)。一方、立体的に傘高い t-Bu 基を導入した **3** は、非常に弱い自己集合特性を示した(図5b)。以上の結果より、ヘキサアザトリフェニレン系での自己集合能力の序列は **4** > **1** > **2** > **3** であることが判明した。自己集合特性はビス(チアジアゾロ)キノキサリン **6** 及び **7** においても認められ、特に、パイ電子系を拡張した **7** で高い自己集合能力が示された。

1次元自己集合は蛍光スペクトルにも反映され、自己集合体形成により発光帯の長波長シフト及び発光強度の低下が生じた。ヘキ

サアザトリフェニレン系において、発光帯のシフト値及び蛍光量子収率の値から示唆された自己集合能力の序列は、上記の吸収スペクトルからの序列と一致した。

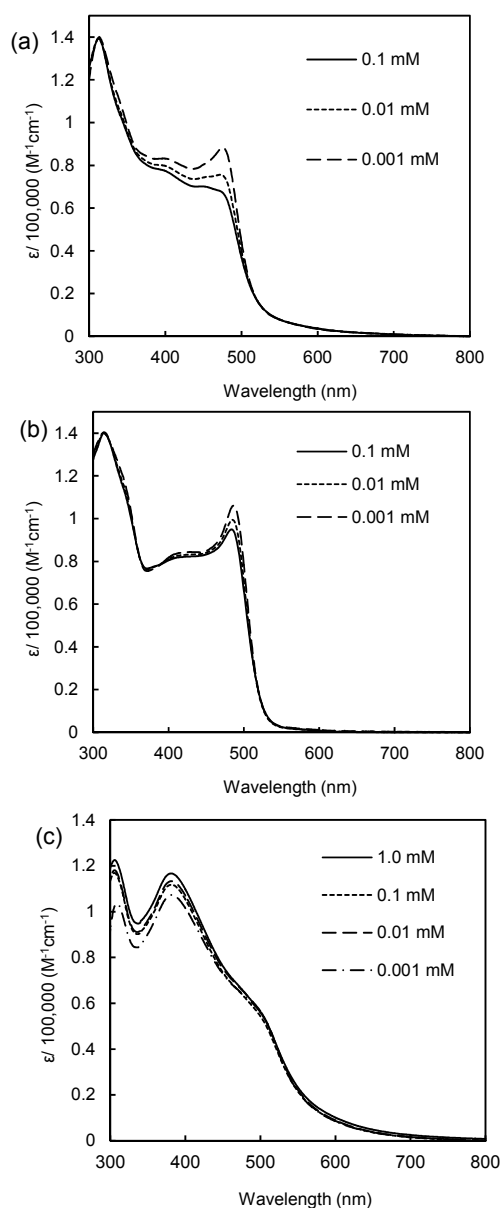


図5. 化合物 **2** (a), **3** (b), 及び **4** (c) のトルエン中の吸収スペクトル (0.001~1.0 mM)

自己集合体の形成は光散乱より支持され、数十~数百 nm サイズの集合体の形成が確認された。更に、顕微鏡観察でのファイバー構造の観察より、分子が1次元方向に自己集積化していることが示唆された。例えば、ヘキサアザトリフェニレン **2** の原子間力顕微鏡観察において、分子サイズと一致した高さ 3.0-3.5 nm のファイバー構造が認められた (図6)。

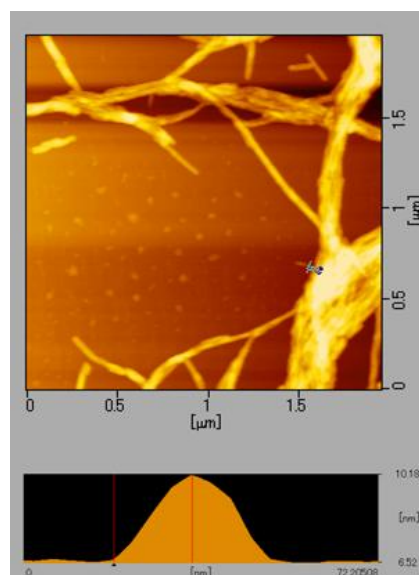


図6. 化合物 **2** の原子間力顕微鏡写真

2光子吸収特性は、Z-Scan 法により評価した (図7)。自己集合型ヘキサアザトリフェニレン **2** の2光子吸収断面積 (TPA cross section) は 1,460 GM (at 870 nm) であり、非自己集合型 **3** のそれ (1,080 GM at 850 nm) と比較して、約 1.4 倍に増大した。自己集合により2光子吸収特性が向上した結果である。

エチレンスパーサーを導入した **4** 及びフェナントロリンが縮環した **1** の2光子吸収断面積はそれぞれ 2,560 GM (at 850 nm) 及び 2,420 GM (at 870 nm) であり、自己集合特性の向上に従い2光子吸収特性が増大する傾向にあった。以上の結果より、2光子吸収特性の序列は、自己集合特性のそれと良い一致を示すことが判明した。最終的に、自己集合特性の最も顕著な系 **4** では、非自己集合系 **3** と比較して、2光子吸収断面積を約 2.4 倍に増大させることが出来た。

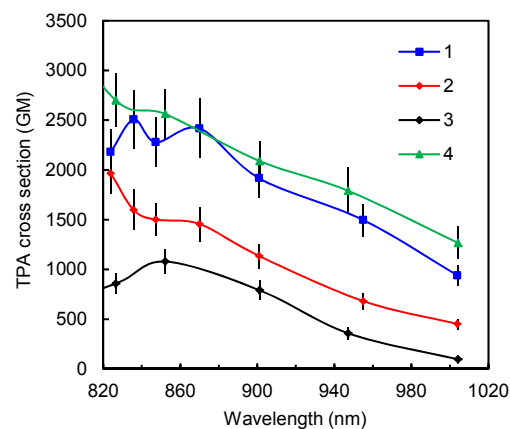


図7. 化合物 **1-4** のトルエン中での2光子吸収スペクトル (1.0 mM)。縦軸は2光子吸収断面積

上記のヘキサアザトリフェニレン **1-4** は 6 個のドナー部位の導入のため、高い分子対称性を有している。2 光子吸収特性を表す理論式から判断して、分子対称性の高い系では、自己集合に基づく 2 光子吸収特性の向上が顕著ではないことが予想される。一方、別途合成したヘキサアザトリフェニレン **5** は、ドナー部位の非対称的な導入により、対称性が大きく低下している。また、ビス(チアジアゾロ)キノキサリン **6,7** も、ヘキサアザトリフェニレンと比較して低い分子対称性を有する。上記したように、これらのドナー・アクセプター分子は自己集合特性を兼ね備えるため、2 光子吸収特性の大きな向上が期待できる。現在、2 光子吸収特性の評価を進めている。

本研究の成果より、「高密度光記録、微細加工、光リミッター、蛍光造影、光線力学療法」等で注目されている 2 光子吸収の特性向上において、従来の分子レベルの合成戦略に対し、自己集合を用いる新規戦略を提供できた。本知見は、高性能の機能性 2 光子吸収色素の開発に大きな進歩を与えると期待できる。2 光子励起は高い光子密度を必要とするため、現在フェムト秒パルスの Ti:sapphire レーザー光源が必須であるが、高コストの面に問題を有している。自己集合戦略による 2 光子吸収特性の向上により、光子密度の低い安価な半導体レーザーの使用が可能になることを期待する。

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) Tsutomu Ishi-i, Shogo Amemori, Chie Okamura, Kaori Yanaga, Rempei Kuwahara, Shuntaro Mataka, Kenji Kamada; Self-assembled Triphenylamine-hexaazatriphenylene Two-photon Absorption Dyes; *Tetrahedron*, 査読有, Vol. 69, No. 1, 2013, pp. 29-37. DOI: org/10.1016/j.tet.2012.10.070
- (2) Tsutomu Ishi-i, Taro Nakanishi, Yuuki Teshima, Takeshi Yasuda, Liyuan Han; Preparation, Spectral Properties, and Electron Affinity of Bis(thiadiazolo)quinoxaline and Bis(thiadiazolo)phenanthroquinoxaline as n-Type Semiconductors; *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 40, No. 11, 2011, pp.1252-1253. DOI:10.1246/cl.2011.1252
- (3) Yuuki Teshima, Tsutomu Ishi-i; One-dimensional Self-assembling of Hexaazatriphenylenes; *Memoirs of Kurume National College of Technology*, 査読有, Vol. 26, No. 2, 2011, pp. 17-25.
- (4) Tsutomu Ishi-i, Ryoichi Hirashima, Naotaka

Tsutsumi, Shogo Amemori, Shigeki Matsuki, Yuuki Teshima, Rempei Kuwahara, Shuntaro Mataka; Expanded π -Electron Systems, Tri(phenanthro)hexaazatriphenylenes and Tri(phenanthrolino)hexaazatriphenylenes, That Are Self-assembled to Form One-dimensional Aggregates; *Journal of the Organic Chemistry*, 査読有, Vol. 75, No. 20, 2010, pp. 6858-6868. DOI: 10.1021/jo101212d

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 石井努、ドナー・アクセプター分子の自己集合による水系発光システムの構築、2012 年度日本化学会西日本大会 (平成 24 年 1 月 10 日、佐賀)
- (2) 石井努・守山由理子、ドナー・アクセプター分子の自己集合を鍵とする水系発光システムの構築、第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム (平成 24 年 5 月 26 日、札幌)
- (3) 守山由理子・池田圭・石井努、ビス(チアジアゾロ)キノキサリン-トリフェニルアミンを基盤とした会合誘起発光システムの構築、日本化学会第 92 春季年会 (平成 24 年 3 月 26 日、横浜)
- (4) 石井努・雨森翔悟・岡村知恵・鎌田賢司、自己集合性ヘキサアザトリフェニレン 2 光子吸収色素、第 17 回高専シンポジウム (平成 24 年 1 月 28 日、熊本)
- (5) 石井努・雨森翔悟・岡村知恵・鎌田賢司、ヘキサアザトリフェニレンを基盤とした自己集合性 2 光子吸収色素、2010 年光化学討論会 (平成 22 年 9 月 8 日、千葉)
- (6) Tsutomu Ishi-i, Shogo Amemori, Chie Okamura, Kenji Kamada; Self-assembled Two-photon Absorption Dyes; XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry (July 13, 2010, Ferrara/Italy)

[その他]

ホームページ

<http://apollo.cc.kurume-nct.ac.jp/~ishi-i/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
石井 努 (ISHI-I TSUTOMU)
研究者番号 : 6 0 3 4 5 8 5 6
- (2) 研究分担者・無
- (3) 連携研究者・無