

研究タイトル：

機能的 2 光子吸収色素の開発



氏名： 石井 努 / ISHII Tsutomu E-mail: ishi-i@kurume-nct.ac.jp

職名： 教授 学位： 博士（工学）

所属学会・協会： 日本化学会、高分子学会、光化学協会、有機合成化学協会

キーワード： 2 光子吸収, ドナー・アクセプター, 光線力学療法, 光記録, 蛍光造影

技術相談： 2 光子吸収色素の設計と合成

提供可能技術： 吸収及び発光特性評価

研究内容： 機能的 2 光子吸収色素の開発

1. 研究の背景

一般的な物質と光の相互作用では、1 個の光子が吸収されるが、特殊な系において 2 個の光子が同時に吸収される「非線形 2 光子吸収現象」が生じることがある。この 2 光子吸収は、1 光子吸収と比較して、2 倍波長（2 分の 1 のエネルギー）の光を吸収できるため、可視光に代わり近赤外光を光源として使用可能となる。また、2 光子吸収は光強度の 2 乗に比例して起きるため、光子密度の高い焦点近傍を局所的に励起できる利点を有する。これらの特性により、「高密度 3 次元光記録、光リミッター、3 次元造形・微細加工、蛍光造影、光線力学療法」への応用に注目が集まっている。

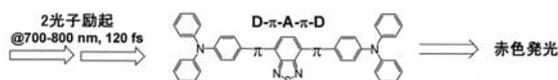
2. 研究課題

一般的な 2 光子吸収色素は、「ドナー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。ここでは、我々の研究室で開発したベンゾチアゾール蛍光色素のアクセプター性に着目し、ドナー性のアミン類との組み合わせにより新規 2 光子吸収システムを構築し、2 光子励起により「赤色発光特性」、「1 重項酸素発生能力」、及び「発光 OFF-ON 特性」の機能的発現を目指した。¹⁻⁶

3. これまでの研究成果

3-1. 赤色発光性 2 光子吸収色素^{1,2}

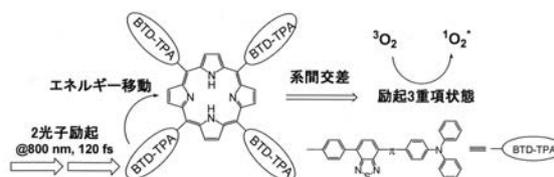
生体分野で関心が高まっている 2 光子蛍光造影を実現するためには、1) 人体への影響の軽減と高い組織浸透度の観点から、近赤外光を利用できる 2 光子吸収特性、2) 視認性を高めるための強赤色発光特性、を同時に兼ね備えた材料が渴望されている。



アクセプター性のベンゾチアゾール色素に、ドナー性のトリフェニルアミン部位を両末端に導入した化合物が、分子内電荷分離の促進により 2 光子吸収特性を示すことを明らかにした。本来ベンゾチアゾール色素は可視緑色領域に強発光を示すが、π 電子系拡張により発光の長波長化が生じ、目的の赤色発光の発現に成功した。ドナー・アクセプター連結とπ系拡張により、2 光子吸収特性と赤色発光特性を同時に発現した特出する成果である。

3-2. 1 重項酸素発生能力を有する 2 光子吸収色素³

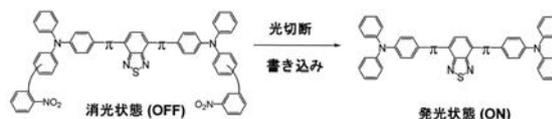
従来の光線力学療法では、酸素増感剤に対し可視領域の 1 光子照射により 1 重項酸素を発生し、悪性腫瘍を破壊しているが、「組織浸透性」及び「組織損傷」の点に問題を有している。本問題点は、長波長側の近赤外光の利用により克服可能となる。



そこで、1 重項酸素発生能力を有するポルフィリンのメソ位に 4 個のベンゾチアゾール 2 光子吸収部位を導入した分子を設計した。本誘導体は、ベンゾチアゾール部位の 2 光子励起後、ポルフィリンコアへのエネルギー移動と系間交差を経て励起 3 重項状態を生じ、最終的に基底状態の酸素分子とのエネルギー移動を介して 1 重項酸素を効率よく与えた。1 重項酸素発生効率と 2 光子吸収特性の評価より、本系が優れた 2 光子励起 1 重項酸素発生能力を有することが判明している。

3-3. 三次元光記録材料を指向した 2 光子吸収色素⁴

CD/DVD に代表される光記録ディスクは、光照射後の物性変化によりデータの書き込みを行っているが、1 光子照射ではディスクの深部方向の選択的書き込みは困難であり、記録領域は 2 次元方向に限定される。2 光子励起の高い局所励起能力を利用することで、3 次元多層光記録が可能となり、記録容量を飛躍的に向上できる。そこで、蛍光性ベンゾチアゾール 2 光子吸収色素に、光記録機能を付与することを目的とし、光解離可能なニトロベンゼン消光剤を導入したシステムを構築した。



消光剤導入により著しい消光が生じ、光解離により発光特性の回復が確認できた。この発光の OFF-ON 過程は、光記録の書き込みに対応し、3 次元光記録に展開可能な新規 2 光子吸収色素の創製に成功した。

4. 参考文献

- 1) Chem. Commun., 2004, 2342.
- 2) Chem. Eur. J., 2006, 12, 2303.
- 3) J. Mater. Chem., 2007, 17, 3341.
- 4) Chem. Lett., 2009, 11, 1042.
- 5) Tetrahedron, 2013, 69, 29.
- 6) Dyes Pigm., 2013, 99, 14.

5. 特許等

公開特許：特開 2006-251350, 2006-251351

提供可能な設備・機器：

名称・型番（メーカー）

分光蛍光光度計 HITACHI F4500	赤外分光光度計 JASCO FT/IR-470 plus
温度変調型示差走査熱量計 METTLER-TOLEDO DSC 822	走査プローブ顕微鏡 SII SP13800N S I I
熱重量測定装置 METTLER-TOLEDO TGA 851	リサイクル分取 HPLC 日本分析工業 LC-918

研究タイトル：

電子輸送材料を指向した有機半導体の開発

氏名： 石井 努 / ISHII Tsutomu E-mail: ishi-i@kurume-nct.ac.jp

職名： 教授 学位： 博士（工学）

所属学会・協会： 日本化学会、高分子学会、光化学協会、有機合成化学協会

キーワード： 電荷輸送材料、有機半導体、自己集合、自己集積、有機電界発光、有機電界効果、光電変換

技術相談： ・有機半導体の設計と合成

提供可能技術： ・電荷輸送特性評価

・自己集合特性評価



研究内容： 電子輸送材料を指向した有機半導体の開発

1. 研究の背景

近年、有機芳香族化合物のπ電子に起因する光吸収特性・発光特性・半導体特性等に注目が集まり、従来無機材料を中心に発展してきた電子デバイス研究分野において、有機化合物を用いる研究が急速に展開している。中でも、有機半導体は電荷（ホール及び電子）輸送能力を有するため、有機電界発光・有機電界効果トランジスタ・光電変換素子の電荷輸送材料として注目されている。その中で、ホール輸送性のp型有機半導体に比べて、電子輸送性のn型有機半導体の開発が遅れている。

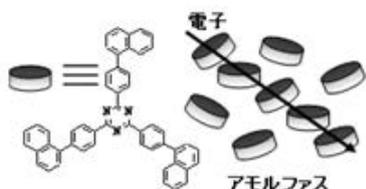
2. 研究課題

最近我々は、機能性材料への応用を念頭に分子設計を基に、種々の電子不足型ヘテロ芳香族化合物の創製に着手している。特に、電子不足特性に起因する高い電子受容能力を最大限に利用する目的で、電子輸送性のn型有機半導体への応用を精力的に展開している。

3. これまでの研究成果

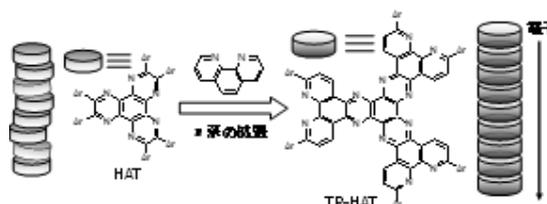
3-1. アモルファス性電子輸送材料の開発

トリアジンに3個のナフチルフェニル基を導入した新規n型有機半導体を合成し、有機電界発光に展開可能な電子親和性とアモルファス膜形成能を有する電子輸送材料の開発に成功した。飛行時間測定法により測定した電子移動度は $8 \times 10^{-4} \text{V cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ であり、アモルファス状態で世界最高レベルの値が得られた。¹



3-2. 1次元自己集積性n型有機半導体の創製

有機半導体の研究で今後の一層の発展が期待されるのは、アモルファスシリコンに匹敵する高速電荷輸送への展開である。高速電荷輸送を達成させるには、有機半導体に1次元集積能力を付与し、集積軸に沿った電荷輸送経路を構築することが望まれる。液晶・超分子の1次元集合構造を利用した高速電荷輸送が注目され始めているが、殆どはホール輸送性のp型有機半導体に限定される。電子輸送性のn型有機半導体を1次元集積化し、高速電子輸送に成功した例は、皆無に等しいのが現状である。演者、電子輸送性のn型有機半導体に1次元自己集積能力を付与することで、有機半導体分子が1次元方向に積み重なり、超分子1次元集積体を構築することを見出した。例えば、ヘキサアザトリフェニレン(HAT)が、周辺官能基を適切に選択することでバルク及び溶液状態で分子間パイスタッキング相互作用を発現し、ディスコティック液晶・有機ゲル・超分子ファイバー等の1次元集積構造を与えることを明らかにした。^{2,3,4,5}



次に、HATコアに3個のフェナントロリノ部位を縮環させたトリ（フェナントロリノ）ヘキサアザトリフェニレン(TP-HAT)が、π電子系の拡張により強固に安定化した1次元集積構造を与えることを見出した。⁶ TP-HATsのMALDI-TOF-MSスペクトルにおいて、分子イオピークに加えて、2-4量体のピークが観測された。更に、動的光散乱測定において、数十から数百nmの散乱ピークが認められ、TP-HATsの高い自己集積能力が示された。UV/Visスペクトルでは、会合体形成に有利な条件での吸収帯が相対的に短波長シフトし、1次元集積体がパイスタックを駆動力としたH会合様式を有することが示唆された。1次元集積構造はAFM観察より可視化され、TP-HATsの分子サイズと一致した高さ3nmのファイバー構造を観測できた。本TP-HATは、ホール輸送性のp型有機半導体として卓越した性能を示すヘキサベンゾコロロンに匹敵する拡張したπ電子系を有し、研究が先行している高速ホール輸送に対抗できる電子輸送材料開発の新規指針として期待できる。

4. 参考文献

- 1) J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 2013, 51, 2536.
- 2) Org. Electronics, 2012, 13, 1802.
- 3) J. Mater. Chem., 2012, 22, 2539.
- 4) Chem. Lett., 2011, 40, 2011.
- 5) J. Org. Chem., 2010, 75, 6858.
- 6) Chem. Lett. 2006, 35, 158.
- 7) Org. Lett. 2006, 8, 585.
- 8) J. Org. Chem. 2006, 71, 5752.
- 9) Org. Lett. 2005, 7, 3175.
- 10) Chem. Lett. 2004, 33, 1244.

提供可能な設備・機器：

名称・型番（メーカー）

分光蛍光光度計 HITACHI F4500	走査プローブ顕微鏡 SII SP13800N S I I
温度変調型示差走査熱量計 METTLER-TOLEDO DSC 822	赤外分光光度計 JASCO FT/IR-470 plus
熱重量測定装置 METTLER-TOLEDO TGA 851	リサイクル分取 HPLC 日本分析工業 LC-918

研究タイトル： 生体蛍光イメージングを指向した会合性有機蛍光色素創製

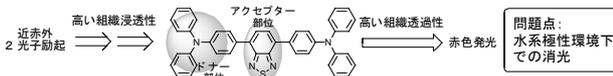


氏名：	石井 努 / ISHII Tsutomu	E-mail:	ishi-i@kurume-nct.ac.jp
職名：	教授	学位：	博士（工学）
所属学会・協会：	日本化学会、高分子学会、光化学協会、有機合成化学協会		
キーワード：	赤色発光、近赤外発光、生体蛍光検出、自己会合、ドナー・アクセプター		
技術相談 提供可能技術：	<ul style="list-style-type: none"> ・蛍光色素の設計と合成 ・発光特性評価 ・自己会合特性評価 		

研究内容： 生体蛍光イメージングを指向した会合性有機蛍光色素創製

1. 研究の背景

生体蛍光検出では、水系で高い発光特性を示す有機蛍光色素の開発が不可欠である。特に、組織浸透性と透過性の観点から、光学窓領域の赤色から近赤外領域の長波長発光に注目が集まる。赤色及び近赤外有機蛍光色素の最も単純な分子設計は、ドナー部位とアクセプター部位の連結であり、ドナー・アクセプター型分極構造に起因して発光帯を長波長側に移動できる。しかし、本ドナー・アクセプター構造は、水系高極性環境下で溶媒和（水和）により励起状態が大きく分極し、消光失活過程が有利になる問題点を残している。



先に当研究室では、アクセプター性ベンゾチアジアゾールにドナー性トリフェニルアミン部位を導入したドナー・アクセプター型色素が、赤色発光を与えつつ見出し、1-4 本色素は、2光子吸収特性を兼ね備えるため、組織浸透性の高い近赤外2光子励起により組織透過性の高い赤色発光を与える理想的な生体検出用の蛍光色素として期待された。しかし本色素は、ドナー・アクセプター構造に起因して、上記の溶媒和消光を示す重大な問題を残している。

2. 研究課題

本研究では、ドナー・アクセプター型蛍光色素を水系で効率的に発光させることに挑戦する。水系環境下で消光状態にある本色素を自己会合させることで、溶媒和消光を抑制し、その結果水系で長波長発光を発現させる。

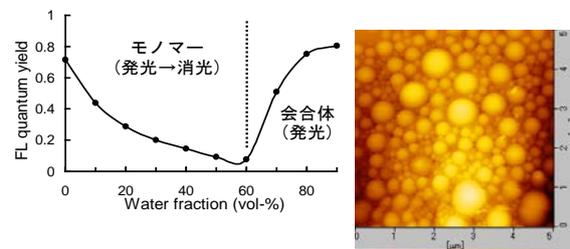


ドナー部位とアクセプター部位を連結することで、赤色及び近赤外発光を発現させる。ドナー部位は既存のアミン系化合物を中心に選択し、一方アクセプター部位は申請者のグループ開発した様々な化合物（ベンゾチアジアゾール、トリアジン、ヘキサザトリフェニレン等）を用いことができる。まず、ドナー・アクセプター連結により、長波長側の赤色発光を発現させる。次に、ドナー・アクセプター特性の向上により発光帯を更に長波長化させ、近赤外発光を目指す。

溶媒和消光は、自己会合により回避する。会合体の内部空間は外界の水分子から遮蔽されるため、水中でドナー・アクセプター分子が会合構造を構築すれば、水分子の溶媒和消光を効果的に抑制し、その結果蛍光を発すると考えた。同時に、ドナー部位のスクリーニングにより秩序性の低い自己会合を進行させることで、ローダミン等で一般的に生じてしまう会合濃度消光を回避する。そこでは、トリフェニルアミンドナー部位の非平面三次元構造により秩序性の低い自己会合が進行させ、高効率発光を発現させる。本研究でこれらの一般性を確立する。

3. これまでの研究成果

まず、既存のベンゾチアジアゾール・トリフェニルアミンについて検討した。本色素は、THF/水混合溶媒中において、水比率に依存した吸収・蛍光スペクトル変化を示した。水比率の増大により、発光状態から消光状態への転移が生じ、更に水比率が増大すると、発光強度の回復が認められた。最終的に、水比率90%において、蛍光量子収率は0.80に達した。発光強度の回復は、水系極性環境下で消光状態にあるモノマー分子が会合体を形成したためである。



本会合体形成は、DLSとAFMから示唆され、数百ナノメートルサイズの球状会合体の形成が確認された。更にXRDのブロードな反射ピークから判断して、本会合体が秩序性の低いアモルファス性のバックギンク様式を有することが示された。以上の結果より、ドナー・アクセプター子の自己会合を鍵とする発光システムの構築に成功した。本会合発光は、ベンゾチアジアゾール以外の様々なアクセプター系「キノキサリン、ベンゾチアジアゾール、ピリジノチアジアゾール、トリアジン、ヘキサザトリフェニレン等」においても発現し、その一般性が確立しつつある。

4. 参考文献

- 1) Tetrahedron, 2013, 69, 9475.
- 2) Tetrahedron, 2013, 69, 29.
- 3) Dyes Pigm., 2013, 99, 14.
- 4) Chem. Asian J. 2012, 7, 1553.

提供可能な設備・機器：

名称・型番（メーカー）

分光蛍光光度計 HITACHI F4500	走査プローブ顕微鏡 SII SP13800N S I I
温度変調型示差走査熱量計 METTLER-TOLEDO DSC 822	赤外分光光度計 JASCO FT/IR-470 plus
熱重量測定装置 METTLER-TOLEDO TGA 851	リサイクル分取 HPLC 日本分析工業 LC-918