

4B05

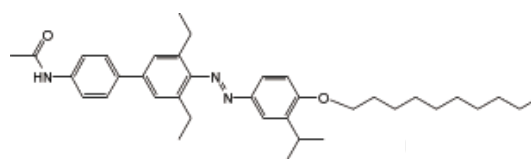
光誘起自己組織化による蛍光増幅:安定な光学物性を有するアゾベンゼンナノ粒子

(理研局所)○Han, Mina・原正彦

【序】 光照射により可逆的に分子構造が変化するアゾベンゼン分子は、構造変化の耐久性や再現性から、多様な光応答材料への応用が期待されるため、多くの研究が行われてきた。これまでアゾベンゼンは光照射でトランス/シス異性化はするものの、発光は示さないものとして知られていた。しかし近年著者らは、アゾベンゼンが光照射の初期段階ではトランス体からシス体への異性化を示し、長時間光照射を続けると、照射時間と共に蛍光強度が顕著に増幅され、蛍光の量子収率が約 0.3 まで到達することを報告した。この特異な蛍光増幅挙動は、光誘起自己組織化によるアゾベンゼンナノ粒子の自発的形成に由来するものと考えられる。一方、光照射後暗室で放置すると、シス体からトランス体への熱戻りにより、吸収スペクトルや蛍光強度の顕著な変化が観察された。本研究では、長期に渡り安定な光学物性(吸収スペクトルや一定強度の蛍光が維持できる)を有するアゾベンゼンナノ粒子の作製を試みた。室温で安定な(ライフタイムの長い)シス体が形成できるアゾベンゼン誘導体を合成し、それらのアゾベンゼン誘導体からなる会合挙動や蛍光強度変化、光照射後の光学物性の安定性について検討を行った。

【実験】

アゾベンゼン化合物(AmdAz10)は、パラジウム(Pd)触媒存在下、Suzuki coupling 反応で合成し、NMR、元素分析、IR 測定から同定した。新たに蒸留したジクロロメタン溶媒に AmdAzoC10 を溶かし、紫外光(365 nm)を照射しながら、蛍光強度変化を観測した。



AmdAzoC10

図1 分子構造

また、光照射により形成されたアゾベンゼン会合体(ナノ粒子)を確認するため、TEM(透過型電子顕微鏡)およびSEM(走査型電子顕微鏡)像の観察を行った。

【結果と考察】

アゾベンゼンは紫外光照射によりトランス体からシス体へ光異性化した後、暗室で放置すると、置換基によって大きく異なるが、一般的に数分から数時間スケールで、シスからトランス体への熱戻り反応が生じ、吸収スペクトルや蛍光効率の変化を引き起こす。この問題を改善するため、安定な(ライフタイムが異常に長い)シス体が形成できるアゾベンゼン誘導体を合成し、強固な会合体が形成されること、そして、会合体形成後のシス体の安定性が高まりシス体からトランス体への異性化が抑制され、長期にわたり安定な吸収スペクトルと蛍光効率を維持することができることを目的とした。着目した分子構造は、ベンゼン環のオルト位にバルキーな置換基が導入された ortho-alkylated azobenzene、AmdAzoC10、である(図1)。バルキーなアルキル基を置換することで、シス体からトランス体への熱戻りに必要な構造変形が抑制されることを期待した。

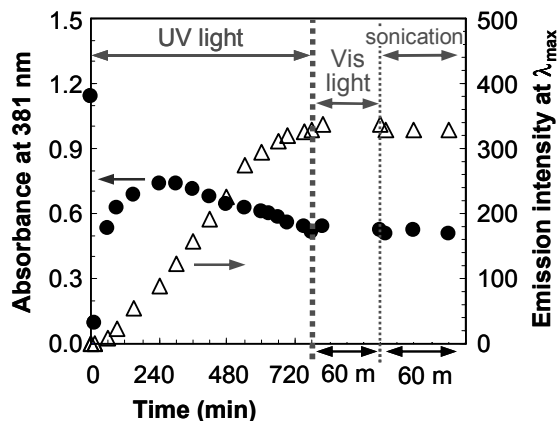


図2 蛍光強度および吸収(381 nm)変化

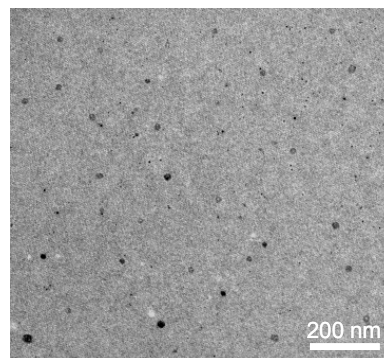


図3 紫外光照射後AmdAzoC10のTEM像

AmdAzoC10 溶液 (8×10^{-5} M) に紫外光を照射しながら、吸収スペクトルおよび蛍光強度変化を調べた結果を図 2 に示した。紫外光照射前はまったく蛍光を示さないが、照射時間と共に緑色 (514 nm 付近) 蛍光強度が徐々に増加し、照射時間 720 分頃飽和値に達することが分かる。光照射された溶液の TEM 像観察から、約 10–30 nm 程度の球形会合体(ナノ粒子)が確認できた(図 3)。このような紫外光照射による蛍光増幅挙動は、ライフタイムの長いシス体の自己組織化によるナノ粒子形成と密接な関係があることが分かる。また、紫外光照射後、暗室で 1 週間以上放置した後、シス体からトランス体への熱戻りに起因する吸収スペクトルや蛍光効率の変化がほとんど見られなかった。そして、光照射前後の ^1H NMR 測定からも AmdAzoC10 のシス体が安定であることを確認した。これらの結果は、ナノ粒子にパッキングされたシス体はより安定性が高くなり、トランス体への異性化が抑制されたためだと考えられる。

紫外光照射で増幅された蛍光強度の安定性を調べるため、可視光(430–450 nm)を 1 時間照射後、さらに、超音波を 1 時間かけた後、吸収スペクトルと蛍光スペクトルを調べたが、まったく変化が観察されなかった(図 2)。その後、暗室で一週間放置しても、同様の結果が得られた。これらの結果から、AmdAzoC10 は室温で非常に安定なシス体を形成し、そのシス体から形成された会合体は強い緑色蛍光を発し、その上、高度に安定な光学物性を示していることが分かった。