

## 光誘起自己組織化による蛍光増幅：蛍光色調整

(東工大・総理工) ○HAN Mina、原正彦

## 【序】

アゾベンゼンは光照射でトランス/シス異性化をするが、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、照射時間と共に青色蛍光強度が顕著に増幅されることを報告した。この蛍光増幅挙動は、自己組織化によるアゾベンゼン会合体の自発的形成に由来するものと考えられる。これまでの研究で安定な青色蛍光を得たものの、蛍光色と分子構造との相関についてはまだ明らかになっていない。本研究では、分子構造変化による蛍光色調整に着目し、置換基の異なるアゾベンゼン化合物の合成とそれらのアゾベンゼン誘導体からなる会合体挙動や蛍光色の変化について検討を行った。

## 【実験】

電子吸引基または電子供与基に置換されたアゾベンゼン誘導体を合成し、NMR、元素分析、IR測定から同定した。蒸留したジクロロメタン溶媒に溶かし、紫外光 (365 nm、2-3 mW/cm<sup>2</sup>) を照射しながら、蛍光強度変化を観測した。また、光照射により形成されたアゾベンゼン会合体を確認するため、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。

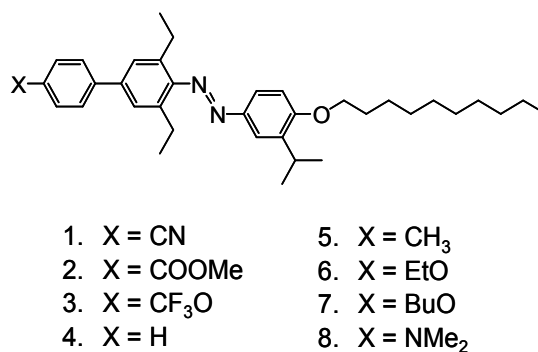


図1. 分子構造

## 【結果と考察】

安定な (ライフタイムが長い) シス体を形成するため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 である (図1)。<sup>1</sup> 紫外光照射によりトランス体からシス体へ光異性化後、暗室で一週間放置しても、シスからトランス体への熱戻りは50%以下である。(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、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る。)

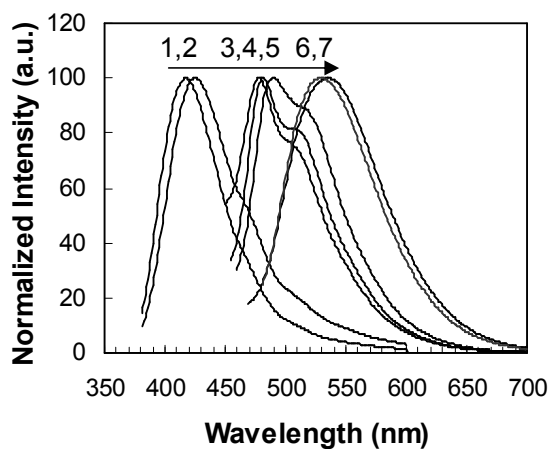


図2. 蛍光スペクトル

光照射前の初期状態では蛍光を示さないが、紫外光を 1 時間照射すると蛍光を示し始め、長時間照射すると、蛍光強度が大幅に増幅することが観測できた。光照射された溶液の TEM 像観察から約 10-30 nm 程度の会合体と約 50 nm 以上の会合体が確認できた。さらに、アゾベンゼンのパラ位に置換された官能基の電子吸引能が高い 1、2 はそれぞれ 417 nm と 425 nm 付近で最大の蛍光波長を示し、電子供与能のある 5、6、7 は緑色から黄色蛍光を示した (図 2)。即ち、アゾベンゼンのパラ位に置換された官能基の電子供与能が高くなるほど蛍光波長は長波長側にシフトすることがわかった。紫外光照射後、暗室で一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由来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。

シス体のライフタイムが短い化合物 (8) の場合、電子供与能の高くても、紫外光照射による蛍光強度の増加は観測されなかった。これは、アゾベンゼンが光照射により蛍光増幅挙動を示すためには、シス体のライフタイムが充分長いことが一つの因子であることを表している。<sup>2</sup>

## Reference

1. N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber and G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 394; (b) C. L. Forber, E. C. Kelusky, N. J. Bunce and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5884.
2. M. R. Han, Y. Hirayama and M. Hara, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2784