

メタノール/水混合溶液中における両親媒性シアニン色素の ファイバー状J会合体形成

¹阪市大院理, ²神戸大院理

○山本駿介¹, 三宅弘之¹, 津田明彦², 八ッ橋知幸¹, 迫田憲治¹

Fibrous J-aggregate formation of amphiphilic cyanine dyes in methanol/water mixed solutions

○Shunsuke Yamamoto¹, Hiroyuki Miyake¹, Akihiko Tsuda², Tomoyuki Yatsushashi¹, Kenji Sakota¹,

¹ *Division of Molecular Material Science, Osaka City University, Japan*

² *Department of Chemistry, Kobe University, Japan*

【Abstract】 Dye aggregates, in which dye molecules are regularly arranged, are formed by self-organization in solutions due to dispersion forces and/or hydrophobic effect [1]. Various kinds of dyes are known to form the aggregates whose optical absorption bands are narrowed and red-shifted with respect to the monomer band. These aggregates are called J-aggregate, named after Jelley, and the red-shifted absorption band is referred to as the J-band [1, 2]. DiIC₁₈(3) is one of the amphiphilic cyanine dyes applied for cell staining. However, the behavior of DiIC₁₈(3) in solutions has not been well explored. In this study, we used spectroscopic approach to obtain new insights into DiIC₁₈(3) aggregates. From absorption measurements, we found that DiIC₁₈(3) forms J-aggregates in methanol/water (M/W) mixed solvents, which depends on the solvent composition and concentration of DiIC₁₈(3). Linear dichroism measurements strongly suggest that the DiIC₁₈(3) J-aggregate has fibrous structures.

【序】 溶液中の色素分子は、分散力および疎水効果による自己組織化によって規則的に配向し、会合体を形成することがある [1]. 様々な色素が会合体を形成することが知られているが、なかでも、モノマーに比べてレッドシフトした位置に鋭い吸収バンドを与える会合体は J 会合体と呼ばれ、J 会合体由来の吸収バンドは J バンドと呼ばれている [1, 2]. 近年、クライオ電子顕微鏡法を用いて両親媒性色素分子 J 会合体の構造が観察され、二分子膜をもったナノチューブ構造やシート構造が見出された [2]. 両親媒性シアニン色素のひとつである DiIC₁₈(3) は、細胞染色によく用いられる一方で、溶液中における挙動については未解明な点が多い. そこで本研究では、メタノール/水 (M/W) 混合溶媒中における DiIC₁₈(3) の会合体形成に注目して、分光学的手法を用いて研究を行った.

【方法 (実験・理論)】 M/W 混合溶媒における DiIC₁₈(3) の可視吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, および直線二色性 (LD) スペクトルを測定した. DiIC₁₈(3) のメタノールストック溶液を水およびメタノールと混合して、任意の組成比および濃度の測定試料を調製した. 混合する前に溶媒をすべて凍結脱気し、酸素の影響を排除した. 溶液の温度は、混合から測定終了まで一定に制御した. LD 測定のために、Jasco V-650 吸光分光光度計の光路に偏光板を挿入した. これを用いて、光学セルの中心 11×3mm の範囲に水平方向および鉛直方向の直線偏光を照射して、それらの吸収の差から LD スペクトルを得た.

【結果・考察】

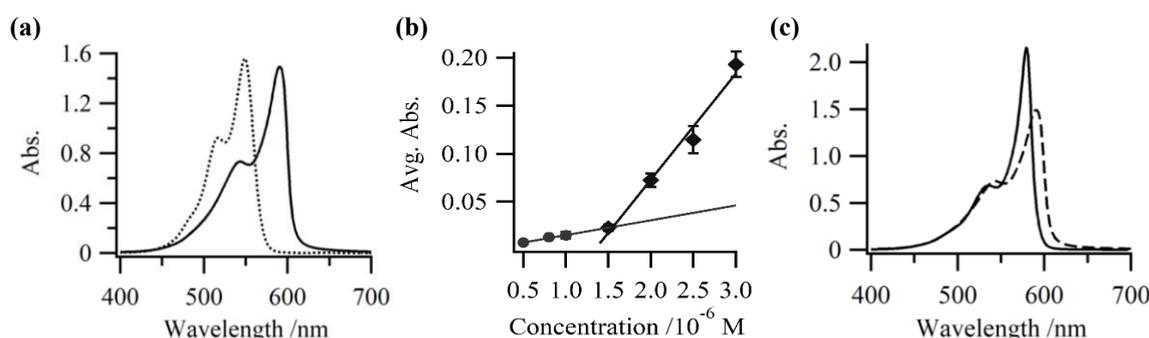


Fig. 1. (a) The absorption (Abs.) spectra of DiIC₁₈(3) in M/W = 100/0 % (v/v) (dotted) and M/W = 50/50 % (v/v) (solid). (b) The Abs. of DiIC₁₈(3) in M/W = 50/50 % (v/v) at 585.2 nm as a function of DiIC₁₈(3) concentration. (c) The Abs. spectra of DiIC₁₈(3) in M/W = 50/50 % (v/v) at 15°C (solid) and at 25°C (dashed).

DiIC₁₈(3) は、溶媒組成比 M/W = 50/50%(v/v) の混合溶媒中で、モノマーの吸収バンドよりも 40 nm レッドシフトした位置に強い吸収バンドを示した (Fig. 1a). これを DiIC₁₈(3) J 会合体の吸収バンドに帰属した. 一方, M/W = 50/50%(v/v) 以外の溶媒組成比では J 会合体の吸収がほとんど観測されなかった. このことから, DiIC₁₈(3) の J 会合体形成は溶媒の組成比に強く依存し, 貧溶媒である水の疎水効果が重要であることが示唆された. また, M/W = 50/50%(v/v) の混合溶媒において, J 会合体の吸収は 1.5×10^{-6} M を境に濃度に対して急激に増加した (Fig. 1b). つまり, DiIC₁₈(3) J 会合体の形成は, DiIC₁₈(3) の濃度変化に対して非線形的に依存することが分かった. また, 二次元相関分光法を用いて 25°C の吸収スペクトルの経時変化を解析した結果, J バンドが 3 本の吸収バンド (575, 585, 600 nm) から構成されていることが示唆された. 一方, 15°C に制御した溶液の吸収スペクトルは, 25°C のスペクトルに比べ J バンドのピークが約 10 nm ブルーシフトし, よりシャープで強い吸収を示した (Fig. 1c). この結果は, 溶液の温度を 15°C にすると, 600 nm の吸収バンドに対応する J 会合体が形成されないことを意味する. 溶液の温度変化に対するこのような振る舞いは, DiIC₁₈(3) J 会合体が複数の構造をもっており, それらの間に平衡が成り立っていることを示唆する. また, 溶液を攪拌しながら LD を測定した結果, J バンドと同じ領域に強い負の LD が観測された (Fig. 2). 溶液中にファイバー状の会合体が存在する場合, 攪拌によって溶液を流動させると, ファイバーは流れに沿って配向する. これにより溶液にマクロな異方性が発現し, 流れの方向とそれに直交する方向の 2 つの直線偏光の吸光度に有意な差が生じる [3]. したがって, 吸収バンドに LD が観測されることは, その吸収バンドに由来する化学種がファイバー構造をもつことを意味する. Fig. 2 に観測された負の LD は, 攪拌による対流に沿って J 会合体が鉛直方向に配向した結果, 溶液にマクロな異方性が生じたことを示しており, DiIC₁₈(3) の J 会合体がファイバー構造をもつことを強く示唆している. 会合に疎水効果が重要なことや, J 会合体形成の濃度依存性がミセル形成のそれと類似していることから, DiIC₁₈(3) の J 会合体はナノチューブ構造をもつと予想される.

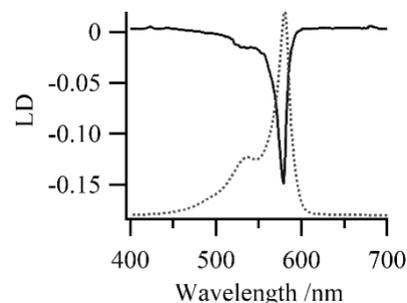


Fig. 2. LD (solid) and Abs. (dotted) spectra of DiIC₁₈(3) in M/W = 50/50 % (v/v) at 15°C.

【参考文献】 [1] F. Würthner et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3376-3410 (2011)., [2] S. Kirstein, S. Dähne, *Int. J. Photoenergy*, **2006**, 1-21 (2006)., [3] A. Tsuda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8198-8202 (2007).