

光酸発生構造をもつ新規蛍光プローブ

(千葉大院・自然科学*、千葉大・工学部**)

遠藤太佳嗣*、鈴木昭太**、宮川信一**、西川恵子*、高原茂**

【緒言】 従来、分子のダイナミクスや電子状態は、系全体の平均として調べられていた。しかし近年、顕微鏡技術や分光技術の発達により、系の中の局所的な情報を得ることが可能になってきた。蛍光プローブはその手法の一つであり[1-3]、周囲の分子的な環境(極性、粘度など)や特定の物質(プロトン、金属イオンなど)に対して、その蛍光スペクトルを変化させ、それによって系全体の平均としてではなく、単分子レベルでの局所的な分子の挙動を知ることが可能とした。

本研究では新規の蛍光プローブとして、末端にアミノ基を有するナフタルイミドタイプの物質を提案した。アミノ基を有する一部の蛍光物質は、酸存在下でその蛍光スペクトルを変えることが知られている[4-6]。さらに、光照射によって酸を発生させる構造を持つようデザインした。このような構造をもった物質は一般的に光酸発生剤と呼ばれ、フォトレジストなどイメージングの分野に応用されている[7-8]。本研究では、光照射後発生した自身の酸と反応して、蛍光スペクトルを変化させることで、現像不要・単一成分系の新しいイメージング材料への展開も図った。

【実験・結果・考察】 末端にアミノ基を有する光酸発生構造を持つナフタルイミド ASNI、及びその比較として、アミノ基を持たないナフタルイミド BSNI を合成した (Fig. 1)。

これらの紫外可視領域での吸収・蛍光スペクトルをFig. 2に示す。アミノ基を有するASNIとアミノ基のないBSNIで、吸収・蛍光スペクトルそれぞれで大きな違いがみられた。まずASNIの吸収スペクトルにおいて、BSNIにはない284 nmにピークを持つ新たな吸収帯が現れた。これは分子軌道計算によりアニリン基由来のピークと帰属された。また、ASNIは蛍光をほとんど示さなかった。これはASNIが光励起後、分子内電子移動により消光されてしまったためと考えられる[4-6]。なお、この時の蛍光量子収率はBSNI=0.201、ASNI<0.001であった。

続いて、ASNIのアセトニトリル溶液に、プロトン供与体としてパラトルエンスルホン酸を濃度を変えて加えた。その時の蛍光スペクトル変化をFig. 3に示す。パラトルエンスルホン酸の濃度を上げていくにしたがって、ASNIの蛍光強度も上昇した。最終的にASNIの蛍光量子収率は0.149まで到達した。これは、ASNIの末端のアミノ基に酸が結合し、アニリン基の励起準位がクロモフォアのHOMOよりも下がったためだと思われる[4-6]。

また、この溶液に光照射を行ったところ、酸添加時と同様に蛍光強度の上昇が見られた。この結果を元に、この材料の新たな展開として、イメージング材料への応用を試みた。ASNIをPMMA中にドーブし、スピコート法でガラス基板上に膜を形成させ、その膜の上にT字型のマスクを置いて低圧水銀灯で全面露光し、その後その膜をデジタルカメラで撮影した。結果をFig. 4に示す。これにより現像不要・単一成分系の新しいイメージング材料の実現が確認された。

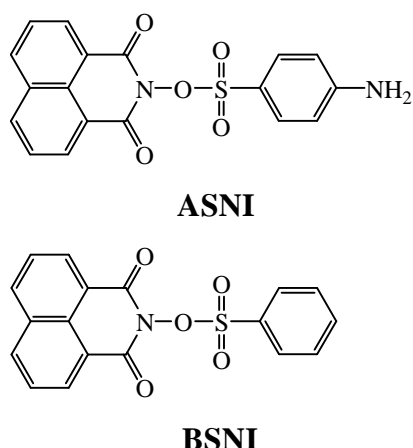


Fig. 1 本研究で使用了した光酸発生剤の構造

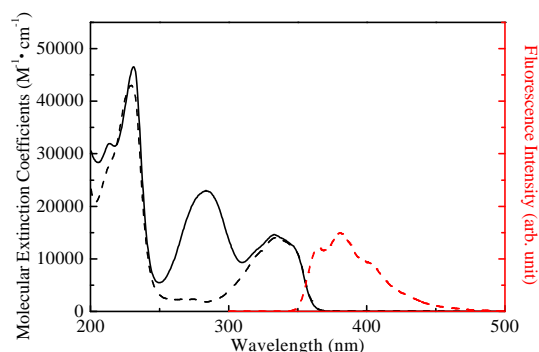


Fig. 2 ナフタルイミドの吸収蛍光スペクトル
実線・ASNI 点線・BSNI

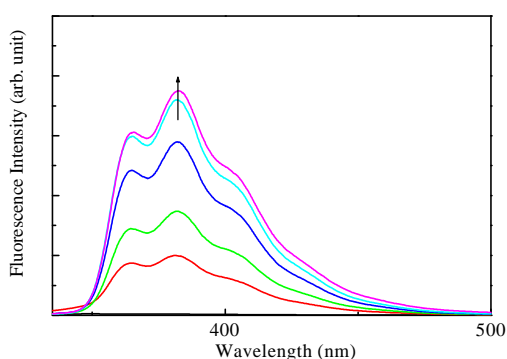


Fig. 3 酸添加による ASNI の蛍光スペクトル
の変化



Fig. 4 ASNI の単一分子による蛍光イメー
ジング

【まとめ】 新規蛍光プローブとして、末端にアミノ基を有するナフタルイミドASNIを合成した。そのままのASNIは蛍光をほとんど示さなかったが、酸を加えていくと蛍光強度が増し、最終的に蛍光量子収率が0.149までになり、プロトンに対する蛍光プローブとして働くことが確認された。この材料をポリマー中にドーブさせ、光照射を行うことにより蛍光イメージが得られた。これにより、現像不要・単一成分系の新しいイメージング材料が実現された。

Reference

- [1] Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E., *Science* 272 (1996) 255
- [2] Basche, T.; Moerner, W. E., *Nature* 355 (1992) 335
- [3] Xie, X. S.; Dunn, R. C., *Science* 265 (1994) 361
- [4] A. Pardo, E. Martin, J. M. L. Poyato and J. J. Camacho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 41 (1987) 69
- [5] A. Prasanna, de Silva, David B. Fox, Allen J.M. Huxley, Thomas S. Moody, *Coord. Chem. Rev.* 205 (2000) 41
- [6] Ling Zang, Ruchuan Liu, Michael W. Holman, Kim T. Nguyen, and David M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 124
- [7] Naohiro Tarumoto, Nobukazu Miyagawa, Shigeru Takahara, and Tsuguo Yamaoka, *Polymer Journal* 36 (2004) 866
- [8] Chiaki Iwashima, Genji Imai, Haruyuki Okamura, Masahiro Tsunooka, and Masamitsu Shirai, *J. Photopolym. Sci. Tech.* 16 (2003) 91