

整理番号	H27-J-215	報告者氏名	浅野素子
------	-----------	-------	------

研究課題名

近赤外発光における長寿命化のための新規メカニズムの確立と発光材料への応用

<代表研究者> 機関名：群馬大学 職名：教授 氏名：浅野素子

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近赤外発光材料は 化学療法, 生体内イメージングなどの生体材料, 太陽電池等の光エネルギー変換材料, さらにセキュリティ分野における発光光源として, 種々の分野でその開発が非常に期待されている。これは近赤外の光が物質の透過性にすぐれ, また不可視性の性質を持つことによる。しかし, 現実には, 近赤外領域で発光する物質は限られている。特にポリマーに担持させたり, 表面に修飾することのすることのできる近赤外発光性の有機化合物および金属錯体の開発が望まれている。ただ, これらの大きな問題点の1つは一般には比較的短寿命になることが多いことである。強い発光を得, 機能向上のためには, 発光の性質として適度な発光寿命を持たせることが不可欠である。本研究では, 短寿命である化合物の近赤外発光を長寿命化させるための新しいメカニズム—“リザーバー機構”を提案する。このメカニズムを用いて, 近赤外発光の発光寿命を制御する方法を確立し, 高機能近赤外発光材料への応用を図ることを目的とした。

本研究では, 発光部には室温でりん光を発する銅ポルフィリン ( 発光寿命 30 ns ) を, リザーバー部としては亜鉛ポルフィリンを選び, これらを芳香族化合物で連結したポルフィリンヘテロ二量体を用いた。励起三重項が銅ポルフィリンより, やや低く, その寿命が長い亜鉛ポルフィリンを連結することによって, 銅ポルフィリンの発光寿命は約 10 倍の 300 ns に伸長した。温度変化実験および過渡吸収の結果から, この寿命伸長が励起が亜鉛ポルフィリンにに局在し, 熱励起により銅ポルフィリンの発光が起こっていること, 亜鉛ポルフィリン錯体三重項状態がリザーバーとして機能していることを明らかにした。すなわち, 提案のリザーバー機構によって 10 倍以上の寿命伸長が得られることが明らかとなった。架橋子依存性から, 発光部とリザーバー部とのエネルギー移動速度が十分に速い場合には, 寿命伸長の程度は, 発光部とリザーバー部とのエネルギー差のみに支配されることを明らかにした。本研究で提案のリザーバー機構が, 近赤外発光寿命の伸長化による制御に有効であることが示すことができた。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 【論文】

- “Prolonged Lifetime of Near IR Emission due to a Reservoir State in a Phenylene-Linked Copper (II) Porphyrin – Zinc (II) Porphyrin Dimer”,  
**Motoko S. Asano**\*, Masanori Shibuki, and Takuhiro Otsuka, *Chem. Lett.*, 45, 1114-1116 (2016)  
[doi:10.1246/cl.160442i]
- Effects of Terthiophene as the End-Groups in Triblock Copolymers Consisting of Poly(fluorene vinylene) and Oligo(phenylene vinylene): Time-Resolved Fluorescence and Its Anisotropy”,  
**Motoko S. Asano**\*, Yoshifumi Yasuda, Daichi Kagota, Tahmina Haque, and Kotohiro Nomura,\*  
*J. Photochem. Photobiol. A*, 349, 18-24 (2017) [DOI:10.1016/j.jphotochem.2017.08.039]

## 【口頭発表】

- Spin - Polarization of the Excited Quartet State in a Coupled Metal d Electron and Triplet  $\pi$  Electrons  
Motoko S. Asano, 2<sup>nd</sup> Kanto Spin Chemistry Meeting (KASC), (Ohmiya, 2016年6月. invited)
- 三分岐星形共役ポリマーの発光におけるポリマー鎖間および末端官能基との相互作用  
浅野 素子、森田 宗嗣、篠塚 拓也、三輪田 知宏、野村 琴広  
2016年光化学討論会（東京、2016年9月）

## 【ポスター】

- “フェナントロリンとジホスフィン配位子を有した Cu(I)錯体における発光の温度依存性”  
安田佳史、浅野素子、西川道弘、坪村太郎  
第28回配位化合物の光化学討論会（京都、2016年8月）
- “リザーバー機構によるナフタレン架橋 Zn(II)ポルフィリン-Cu(II)ポルフィリン二量体の近赤外発光寿命の伸長化”  
浅野素子、森田崇嗣、安田佳史、小川友弘  
日本化学会第97回春季年会（日吉、2016年3月）.
- “Zn(II)ポルフィリン励起三重項をリザーバーとする近赤外発光の寿命伸長化メカニズム”  
森田崇嗣、安田佳史、浅野素子  
第29回配位化合物の光化学討論会（宮崎、2017年8月）
- “ポルフィリン錯体を用いたリザーバー機構による近赤外発光の長寿命化”  
浅野素子、森田崇嗣、安田佳史、小川友弘  
2017年光化学討論会（仙台、2017年9月）.

### <研究の目的>

近赤外発光材料は 化学療法, 生体内イメージングなどの生体材料, 太陽電池等の光エネルギー変換材料, さらにセキュリティ分野における発光光源として, 種々の分野でその開発が非常に期待されている。これは近赤外の光が物質の透過性にすぐれ, また不可視性の性質を持つことによる。しかし, 現実には, 近赤外領域で発光する物質は限られている。特にポリマーに担持させたり, 表面に修飾することのすることのできる近赤外発光性の有機化合物および金属錯体の開発が望まれている。ただ, これらの大きな問題点の1つは一般的には比較的短寿命になることが多いことである。強い発光を得, 機能向上のためには, 発光の性質として適度な発光寿命を持たせることが不可欠である。本研究では, 短寿命である化合物の近赤外発光を長寿命化させるための新しいメカニズム―“リザーバー機構”を提案する。このメカニズムを用いて, 近赤外発光の発光寿命を制御する方法を確立し, 高性能近赤外発光材料への応用を図ることを目的とした。

リザーバー機構とは 発光する電子励起状態よりも, ややエネルギー的に低い位置に非発光性で長い励起寿命の電子状態を持つ化合物(以下, リザーバー分子という)を連結させ, リザーバー分子の低い電子状態に, 励起分子を一旦貯めて, 発光寿命を制御, 長寿命化させる (図1)。照射後, 分子は, 一旦, リザーバー分子の低い励起状態に分布するが, 可逆なエネルギー移動によって発光状態に再分布して, 発光する。この励起分子を貯める状態は, 発光状態から直接緩和する速い無輻射経路を抑制し, 結果として発光寿命を長寿命化させる。提案のリザーバー機構は金属錯体に限らず, 有機化合物でも成り立つと期待され, 確立すれば有用性は大変広く, 近赤外発光の発光寿命制御に大きな寄与が期待される。

### <結果と考察>

ポルフィリン(図2)は, 大きな $\pi$ 電子系をもつ有機化合物で, 様々な金属と中心で配位し, 発光性・非発光性をはじめとして異なる光物性をもつ金属錯体を形成する。また, 周辺置換基の修飾が容易であり, 周辺置換基の種類によりエネルギーレベルを変化させ, また, 連結系を設計することが可能である。そのため基本モチーフとして, 極めて優れている。そこで金属ポルフィリンをモチーフとした連結分子系を用いて, 発光の長寿命化のメカニズムを明らかにすることとした。

種々の金属ポルフィリンのうち, 銅 (II) ポルフィリン (CuP) は  $\text{Cu}^{2+}$  が不対電子を1つもち, この不対電子との相互作用のため, 室温で 700-1000 nm の近赤外領域にブロードなりん光が観測される。しかし, 銅ポルフィリン単体のりん光寿命は室温でトルエン溶液中, 脱酸素下で 30 ns であり, 極めて短い。一方, 亜鉛 (II) ポルフィリン錯体は不対電子を持たず, 室温では励起三重項から基底状態へは禁制遷移であるため, 発光せずまた励起寿命も長い。(数百マイクロ秒)。そこで, 本研究では, 発光部として室温でりん光を発する銅ポルフィリン (発光寿命 30 ns), リザーバー部として亜鉛ポルフィリンを, 種々の架橋部位で連結した分子系 (図4) を選び, 可逆なエネルギー移動と発光寿命の関係に着目し, リザーバー機構による発光長寿命化のメカニズムの確立を行った。

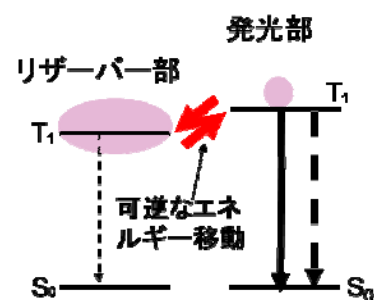


図1. リザーバー機構の概念図。発光部励起状態よりやや低いエネルギー位置に, リザーバー部の非発光性長寿命の電子状態が存在。励起分子の大半はリザーバー部に分布し, 逆エネルギー移動過程或いは熱分布で, 発光部に再分布し, 発光する。

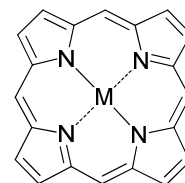


図2. ポルフィリンの構造 (M は中心金属イオン)

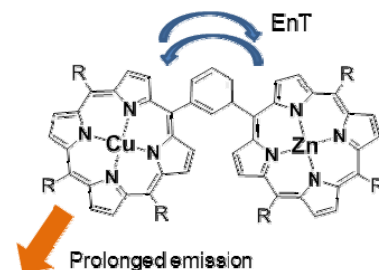


図3. 亜鉛ポルフィリンをフェニル基で連結した銅 (II) ポルフィリン (CuPhZn) における寿命伸長化。

図4に示す一連の亜鉛ポルフィリンを連結した銅ポルフィリン (CuSpZn) では、図5に示すように近赤外部に銅ポルフィリン部からの発光が室温で観測される。この発光は単量体とほぼ同じ形状のスペクトルではあるものの、その発光寿命は架橋部にほとんど依存せず、280・300 ns と単量体の約10倍に伸長していた。一般には、連結等により光化学的過程が増えることによって寿命が伸長することはない、観測された現象は何らかの特異なメカニズムが働いていることを示している。

そこで、まず励起状態がどこに局在しているかどうかを調べるため、過渡吸収スペクトルの測定を行った。その結果、いずれの亜鉛ポルフィリン—銅ポルフィリン連結系の過渡吸収スペクトルは銅ポルフィリンではなく亜鉛ポルフィリンと一致し、励起が亜鉛ポルフィリン励起三重項にほぼ局在していることが明らかとなった(図6)。また、この過渡吸収の時間減衰定数は約300 ns で発光寿命とほぼ一致した。すなわち、連結分子系においては励起分子はほとんど亜鉛ポルフィリン励起三重項に分布している、つまり亜鉛部がリザーバーとして働いていることが明らかとなった。

室温付近で観測される発光スペクトルは、3つの架橋子ともに単量体銅ポルフィリンのものと酷似しており、また、過渡吸収より励起が亜鉛ポルフィリン部に局在していることから、発光は亜鉛ポルフィリン部から、銅ポルフィリン部へ熱的励起を伴った逆エネルギー移動により起こっていることが示唆された。

そこで、発光スペクトルおよびその強度、発光寿命の温度変化実験を200 K・300 Kの温度範囲で行った。いずれの架橋子の場合も、発光スペクトル強度の温度変化は対応する単量体銅(II)錯体とほぼ同じ形状で、強度比もヘテロ二量体と単量体で同じような変化を示した。(図7) 一方、発光寿命の温度変化は、単量体と亜鉛ポルフィリン連結した銅ポルフィリン錯体 (ZnP-CuP) では、大きく異なった。単量体では、200 K—300 Kの温度範囲では、30—40 ns であり、ほとんど温度変化しないのに対し、ヘテロ二量体では、温度が低くなるに伴い、発光寿命は長くなり、また、その度合いは架橋子に依存していた。例えば、CuPhZnでは200 K では700 ns と300 Kの約2倍以上となった(図8)。一方Np架橋のCuNpZnでは200 Kで550 nsであった。

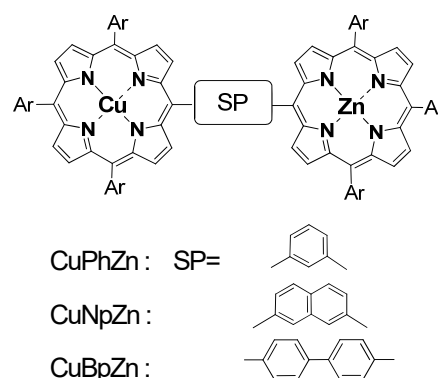


図4. 本研究で用いた架橋部の異なる亜鉛ポルフィリン—銅ポルフィリンにヘテロ二量体 (ZnP-CuP)。

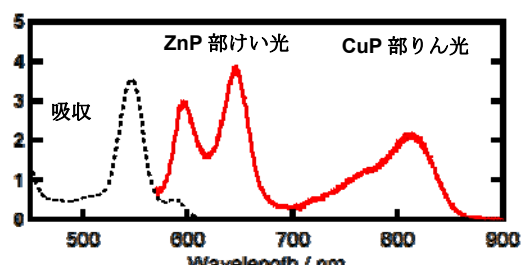


図5. 吸収スペクトル(点線)と発光スペクトル(実線)。近赤外部800 nmを中心とするCuP発光が観測される。発光寿命がZnPとの連結により10倍に伸長左: 亜鉛ポルフィリンをフェニル基で連結した銅(II)ポルフィリン(CuPhZn)。

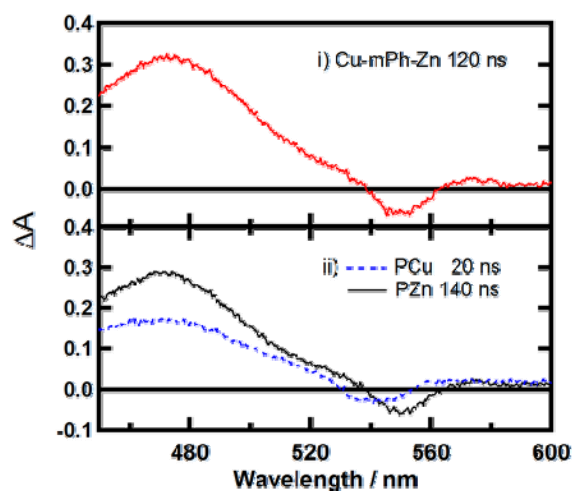


図6. 過渡吸収スペクトル。上段は亜鉛ポルフィリンと連結した銅ポルフィリン、CuPhZn(赤線)、下段は亜鉛ポルフィリンと銅ポルフィリン単量体の過渡吸収スペクトル。上段のCuPhZnの550 nmのブリーチングの位置がZnPと一致しており、ZnPがリザーバーとして働いていることがわかる。

以上のデータと考察を基に図9のスキームに従って解析を行った。図9において、亜鉛ポルフィリン部励起三重項から銅ポルフィリン発光状態への逆エネルギー移動過程 ( $k_{-3}$ ) が熱励起に支配されるとすると、

$$K = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

の関係が成り立つ。一方、観測される二量体の銅ポルフィリン部の発光寿命  $\tau$  は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_1 K + k_2}{1 + K}$$

と表されることを導いた。さらに、 $k_1 \gg k_2, 1+K \sim 1$  の条件下では

$$\ln\left(\frac{\tau_{Cu}}{\tau_{CuSpZn}}\right) = -\frac{\Delta E}{k_B T} + C \quad (eq.1)$$

が導かれる。そこで、観測された銅ポルフィリン単量体の発光寿命  $\tau_{Cu}$  とヘテロ二量体の発光寿命  $\tau_{CuSpZn}$  の比の対数を縦軸に、温度の逆数を横軸に取った片対数グラフ (図10) から発光部 (銅ポルフィリン励起状態) とリザーバー部 (亜鉛ポルフィリン励起三重項状態) のエネルギーギャップ  $\Delta E$  を求めた。

その結果、どのヘテロ二量体でも、 $\ln(\tau_{Cu}/\tau_{CuSpZn})$  は温度の逆数に対してよい直線関係を示し (図10はCuPhZnの例)、 $\Delta E$  は、CuPhZn, CuNpZn, CuBpZn でそれぞれ、 $430 \text{ cm}^{-1}$ ,  $410 \text{ cm}^{-1}$ ,  $440 \text{ cm}^{-1}$  となった。これらの値は亜鉛ポルフィリン励起三重項と銅ポルフィリン励起状態のエネルギー差として妥当な値であり、励起状態からの緩和が亜鉛ポルフィリンから銅ポルフィリンへの熱励起に支配されていることが明らかとなった。すなわち、3種のヘテロ二量体では、リザーバー部 (亜鉛ポルフィリン部) に分布している励起分子は、約  $400\text{--}440 \text{ cm}^{-1}$  の熱障壁をへて、銅ポルフィリンに分布し、発光している。このとき室温では、ヘテロ二量体中、亜鉛ポルフィリン励起三重項部に9割以上の励起分子が分布している。また、架橋子依存性はほとんどなかった。このことは寿命の伸長度が発光部とリザーバー部のエネルギー差のみに依存することを示している。

以上より、近赤外発光の長寿命化には、リザーバー機構が有効であること、また、リザーバー機構では、貯蔵部から発光部への熱励起による逆エネルギー移動速度に、系の発光寿命が支配されていることが示された。さらに、逆エネルギー速度が十分に速い系では、発光寿命の伸長度は、リザーバー部と発光部の連結形式に依存しない。このことは長寿命化システム的设计に重要な指針となるであろう。

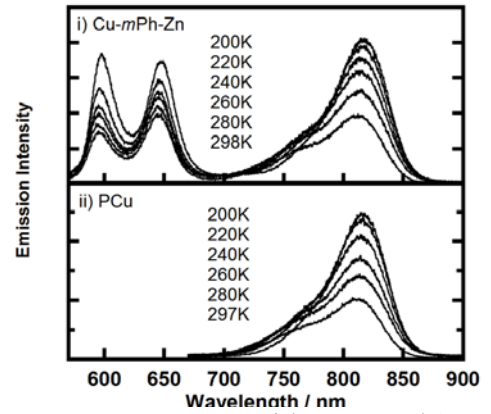


図7. 発光スペクトルの温度変化、トルエン溶液中。  
i) ヘテロ二量体, CuPhZn ii) 単量体 TPPCu. 温度が低くなると、発光強度が増加するが、二量体と単量体でほぼ同じ変化。

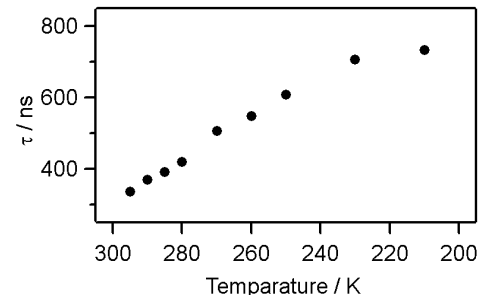


図8. ヘテロ二量体 CuPhZn の発光寿命の温度変化、トルエン溶液中。

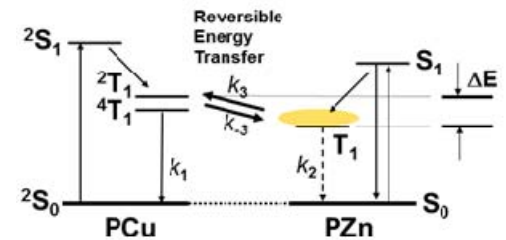


図9. ヘテロ二量体 CuSpZn の励起状態と緩和過程。

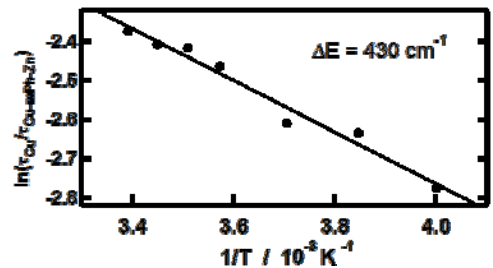


図10. ヘテロ二量体 CuPhZn vs PCu の発光寿命の比の片対数プロット。トルエン溶液中。

表1. ヘテロ二量体におけるエネルギーギャップ

sample	$\Delta E$
CuPhZn :	$430 \text{ cm}^{-1}$
CuNpZn :	$410 \text{ cm}^{-1}$
CuBpZn :	$440 \text{ cm}^{-1}$