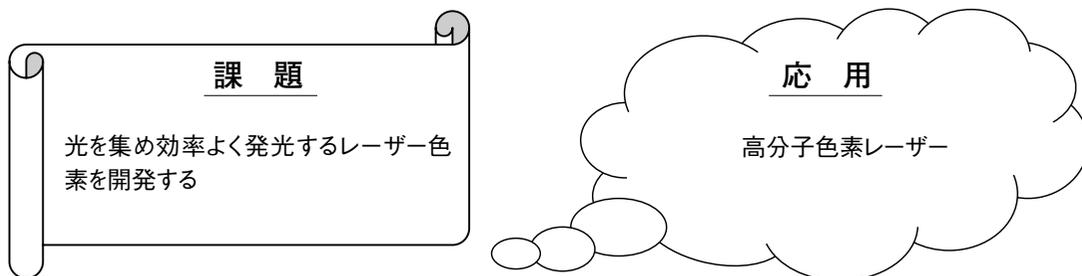


次世代色素レーザーを志向した光カスケードデンドリマーの開発

静岡大学工学部物質工学科
高橋 雅樹
tmtakah@ipc.shizuoka.ac.jp



1. はじめに

現在普及している光ファイバーは、石英材料を利用した基盤技術で展開されているが、材料自体の柔軟性とコスト面において大きな問題を抱えている。これらを解決できる手段として、高分子色素レーザーの利用が考えられるが、その一般化には、光吸収効率が高く発振の閾値が低いレーザー色素分子の開発が欠かせない。これらの要求を満たす次世代色素レーザーを開発するため、我々は、代表的なレーザー色素分子であるローダミンに光捕集修飾剤を連結したデンドリマー分子を開発することとした。このデンドリマー分子の分子設計上の特徴は、光吸収過程においてローダミンがカバーできない波長領域の光子を光捕集修飾剤が吸収し、レーザー光の出力部位であるローダミンへと流すしくみ（光カスケード機構）をもっていることである。これにより、幅広い波長領域の光エネルギーをレーザー発光の出力源として利用することが可能となり、光吸収効率が飛躍的に高められることから、従来のレーザー色素分子を凌駕する機能性を実現できると考えた。本研究では、このように設計したデンドリマー分子の合成とその分子内部に発現する「光カスケード機能」について評価を試みた。

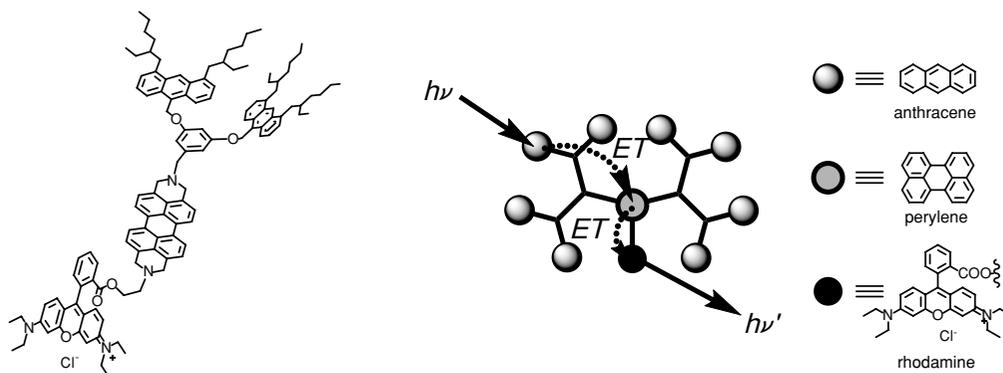
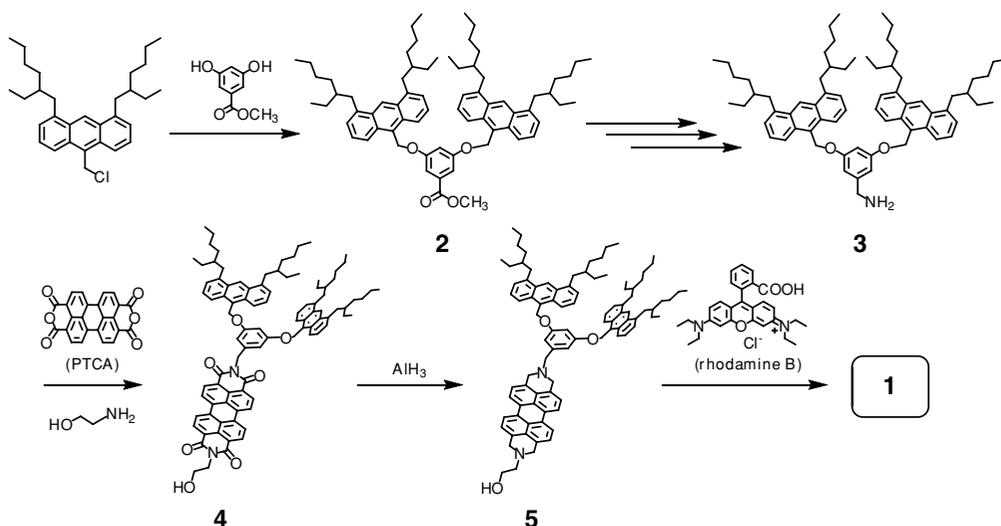


Figure 1. Structure of the dendrimer 1 (left) and schematic representation of the photon cascade functionality (right)

2. 実験

2.1. 合成

目的とする dendritic 分子 1 (Figure 1) の合成は、Scheme 1 に示す反応プロセスにより行った。まず、合成方法が既知の 9-クロロメチルアントラセン誘導体と 3,5-ジヒドロキシベンゼン誘導体との置換反応により、ベンゼン環を中心にアントラセンが 2 個置換した dendron 2 を得た。この末端エステル基に対し、複数の官能基変換反応を施しアミノ基へと変換した 3 とした。次に、合成上最も重要な反応段階である非対称ペリレン構造の構築について検討を行った。ペリレンテトラカルボン酸無水物 (PTCA) のように、分子内に二つの反応箇所が存在する化合物の原料に対し、二種類のアミン混合物を添加し反応させた場合、反応は確率的に進行するため、異なるアミンが反応した非対称構造生成物の収率は、最高で 25% となる。しかしながら、原料化合物の混合比などの反応条件を種々検討したところ、非対称構造のペリレン生成物 4 の収率は 42% まで向上したうえ、この生成物をほぼ純粋な状態で単離精製することに成功した。4 に対して還元反応を行い 5 へと誘導し、この化合物の末端アルコールとローダミン B のカルボキシル基とのエステル化反応により両者を連結し、目的生成物である 1 を得ることができた。「光カスケード機能」を中心とした光科学的特性評価については、1 をクロロホルム溶液として吸収および発光スペクトルを測定し、その結果を解析することで行った。



Scheme 1. Synthetic route to 1

2.2. 化合物評価

1 の吸収、蛍光発光および励起スペクトルを Figure 2 に示した。吸収スペクトルで注目すべき点は、1 の構造に含まれる三種類の発色団 (アントラセンとペリレンとローダミン) 由来の特徴的な吸収帯が、それぞれ 360~400 nm、430~470 nm、500~600 nm の波長領域において、別々に観測されたことである (Figure 2-(a))。これらのピーク強度は、1 に含まれるそれぞれの発色団数を反映したものとなっており、分子構造が正確に構築されていることを示している。一方、三種類の発色団のうち、アントラセンだけが吸収できる 360 nm 励起光を使って測定した蛍光発光スペクトルでは、アントラセンの蛍光発光はほとんど観測されず (発光領域: 400~450 nm)、中程度のペリレンの蛍光発光 (発光領域: 450~530 nm) と強いローダミンの蛍光発光 (発光領域: 550~600 nm) が観測された (Figure 2-(b))。この結果は、三種類の発色団間で光エネルギー的な相互作用が存在し、アントラセン → ペリレン → ローダミンの光カスケード機構が存在することを明確に示している。さらに、ローダミンの蛍光発光極大である 600 nm を使い励起スペクトル測定を行い、ローダミンの蛍光発光に対するアントラセンとペリレ

ンの光エネルギー吸収の寄与を分析したところ、アントラセンの吸収寄与はペリレンのそれよりも大きいことが明らかとなった (Figure 2-(c))。この結果は、正味の光カスケード機構にアントラセン → ローダミンの光エネルギー移動も含まれており、三種類の発色団の間には多様な光エネルギー相互作用が存在するというを示している。しかしながら、アントラセンとペリレンで捕集された光エネルギーの一部はペリレンの発光として失われており、ペリレン → ローダミンの光エネルギー移動では相互作用が十分ではないことが分かる。このような解決すべき課題が残るものの、本研究で開発した dendritic 分子システムは、「光カスケード機能」を十分実現しうるものであることが明らかとなった。

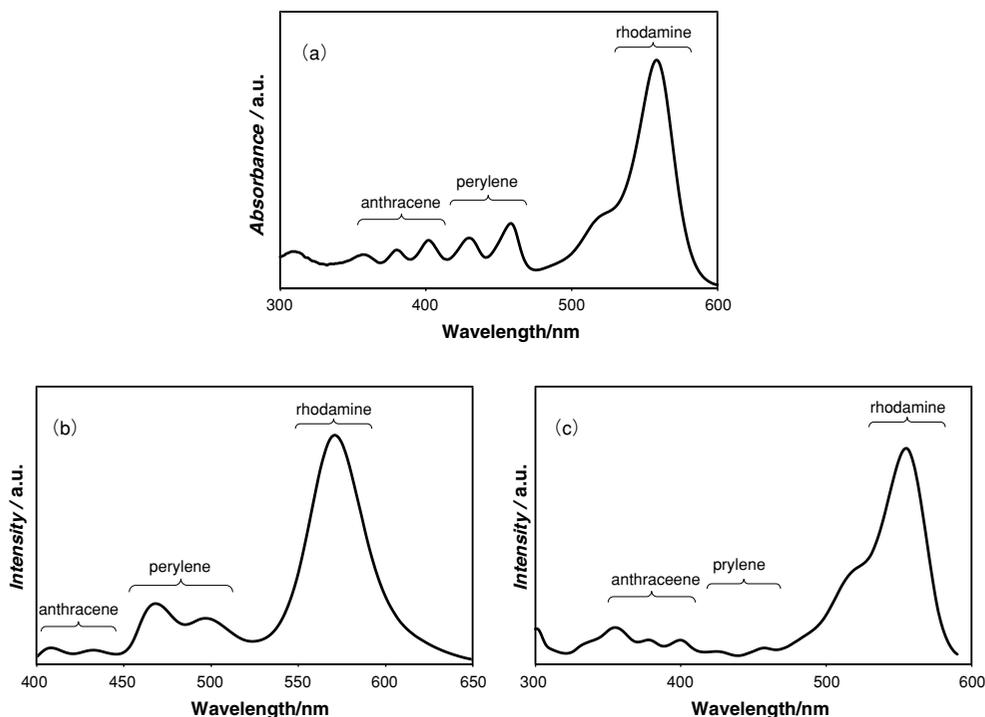


Figure 2. (a) Absorption, (b) fluorescence emission (λ_{ex} 360 nm), and (c) excitation (λ_{em} 600 nm) spectra of 1 in chloroform.

3. まとめと今後の展望

本研究により、開発した dendritic 分子内での「光カスケード機能」の発現を明らかにすることができた。今後は、提示された「光カスケード機能」における捕集効率の課題を改善し、実用的なレーザー色素の完成を目指す予定である。なお、開発した dendritic 分子構造内には、結晶性の高い芳香族置換基が多く含まれるにもかかわらず、ヘキサン、クロロホルム、トルエンなどの様々な有機溶媒に対して高い溶解性を示した。高分子レーザーデバイスとしての実用化を考える場合、色素と高分子との相溶性の良し悪しは極めて重要な要素であることから、本研究で展開した分子設計上のアイデアは、光機能性の観点からだけでなく、高分子材料としての実用面の条件も兼ね備えていると言える。今後の展望を見据える上でも、本研究で得られた知見は、次世代色素レーザー開発を更に展開する上で、重要な礎となったと考えられる。

4. 謝辞

本研究は、平成18年度村田基金研究助成の採択を受けて行われました。財団法人浜松科学技術振興会からの多大なご理解とご協力に心より感謝いたします。