

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620163

研究課題名(和文)低エネルギー光子の捕集・集約による蛍光増幅分子の創成

研究課題名(英文) Investigation of the fluorescence-amplified material by harvesting low energy photons

研究代表者

西嶋 政樹 (NISHIJIMA, MASAKI)

大阪大学・産学連携本部・助教

研究者番号：70448017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機デバイス分子の開発を目的に、低エネルギー光子捕集による蛍光増幅分子としてフラーレン-ポルフィリン-ピレン連結系誘導体の創成を目指したが、本誘導体における低エネルギー光捕集系の構築の達成は、合成化学および機能的に非常に難しいことが明らかとなった。そこで dendrimer 構造に着目し、dendrimer 修飾アントラセン誘導体の合成と光反応性について評価した。

研究成果の概要(英文)：It has been tried to investigate the fullerene-porphyrin-pyrene conjugate as fluorescence-amplified material by harvesting low energy photons however, this desired properties of the conjugate could not be discovered. Therefore, in this study, the synthesis and photo-irradiation of a dendrimer-modified anthracene derivative were performed to elucidate the photo-reactivity.

研究分野：光化学

キーワード：光化学

1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL 材料を見越した発光材料の創成は、現代のエレクトロニクス社会の更なる発展をもたらす最重要課題の一つである。近年、様々な有機 EL 材料が提案・開発され、特に発光効率の向上に注力されてきた。これは、より低エネルギー消費への流れとして当然であり、更なる発光量子収率の向上を目指した分子設計や、デバイス化の際の基盤積層構造最適化などが試みられてきた。

一方、熱そのものを駆動力とする発光現象は比較的早くから「熱ルミネッセンス (TL)」として知られ、この現象はある特定の結晶構造を有する無機結晶に電子線などの照射により、結晶構造の変化と再配列に伴って発光が観測される。比較的最近になって、有機 EL 材料への展開を目指した TL を示す化合物類が種々報告されているが、その多くは光または電子線照射による一連の CC 結合の開裂と、その後の再結合に由来する発光を観測している。したがって、極めて反応活性な状態を経ることから、有機 EL 材料への展開には耐久性の点で大きな課題があることが推察される。

2. 研究の目的

そこで当初の研究目的として、新たな有機 EL 分子の開発を目指し、フラレーン - ポルフィリン - ピレン連結系誘導体による低エネルギー光捕集型蛍光分子の創成に着手したが、合成化学および機能的に、本誘導体における低エネルギー光捕集系の構築の達成は非常に難しいことが明らかとなった。

続いて、樹木状分子である dendrimer 構造に着目し、アントラセンをコアとする dendrimer 修飾アントラセン誘導体の合成とその反応性を検討した。その結果、我々が設計・合成した dendrimer 修飾アントラセン誘導体による低エネルギー光捕集系の構築は困難であることも分かった。この理由として、コアのアントラセン構造に対する dendrimer

世代、dendrimer 修飾位置、および分子全体の対称性が所望する機能を発現するに至らなかったためと予想される。この結果は、dendrimer 修飾によって、アントラセン部位の光反応性が大きく異なっていることに起因すると考えられる。

したがって本研究では、これらの知見を踏まえ、dendrimer 修飾アントラセン誘導体の紫外光領域における光反応性を検討した。

3. 研究の方法

設計・合成した dendrimer 修飾アントラセン誘導体に対し紫外光照射することで、dendrimer 修飾による光反応性およびその立体選択性の影響について検討した。具体的には、アントラセンメチルエステル体と、新たに合成した第 2 世代のポリベンジルエーテル型 dendrimer を修飾したアントラセンエステルを用いて、その光環化二量体の反応効率および、立体選択性を比較した。

4. 研究成果

(1) アントラセンをコアとするポリベンジルエーテル型 dendrimer エステルの合成

第 2 世代のポリベンジルエーテル dendrimer は、既報に従い合成した。コアは 2-アントラセンカルボン酸 (AC) を出発原料とし、dendrimer と EDC/DMAP による脱水縮合によって、エステル化を行ない、dendrimer 修飾アントラセンエステル (**1**) を得た。構造は NMR および MS により同定した。比較として、AC のメチルエステル (**2**) を用いた。

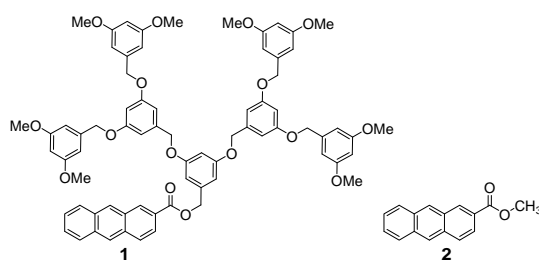


図 1. 光反応基質

(2) 光反応

第2世代 dendrimer エステル (**1**) およびメチルエステル (**2**) はそれぞれ 1 mM のクロロホルム溶液として調整した。窒素バブリング後、300 W 超高压 Hg-Xe ランプ - UV35 フィルター透過光を 30 分照射した。また、固相条件における光反応として、**1** の溶液 100 μL をキャスト膜として調整した。窒素雰囲気中において同光源にて 30 分光照射した。

生成物比の測定は、溶媒除去後、アセトニトリル中 1 M 水酸化カリウム水溶液により加水分解を行い、HPLC により決定した。また反応転化率は、反応前後の UV スペクトル測定により決定した。

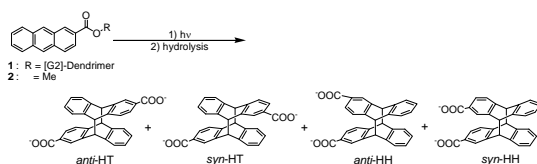


図 2. アントラセン誘導体の光環化二量化反応

まずクロロホルム中における反応転化率を比較すると、dendrimer 修飾エステル **1** は、30 分の照射により 9% だったのに対し、メチルエステル体は同条件では 24% だった。これは dendrimer 修飾による立体的障害により、アントラセン部位の反応性が減少したものと考えられる。

次に溶液中における反応生成物比は、**1** は anti-HT : syn-HT : anti-HH : syn-HH 比が 32 : 18 : 27 : 23 であったが、メチルエステル体 **2** では 10 : 30 : 35 : 25 となった。意外なことに、dendrimer 部位による立体的な反発により、HT 体が圧倒的に優先すると予想されたが、大きな差異は見られなかった。

さらに溶液中と固相条件について比較した。固相における反応結果は、anti-HT : syn-HT : anti-HH : syn-HH 比が 20 : 9 : 36 : 35 となり、溶液における結果よりも HH 体

が優先する結果となった。これは、おそらく第2世代の dendrimer では、立体的な要因は意外に少なく、むしろポリベンジルエーテルのベンゼン環同士の π - π スタックのような相互作用が機能することで、HH 体を優先したと考えられる。

今後より大きな世代の dendrimer を用いて、世代による反応の評価とともに、溶液および固相における構造について、NMR や XRD を始め、各種分光学的手法により解析を進めたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

“Mammalian serum albumins as a chiral mediator library for bio-supramolecular photochirogenesis: optimizing enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate”, [Masaki Nishijima](#), Masato Goto, Mayu Fujikawa, Cheng Yang, Tadashi Mori, Takehiko Wada, Yoshihisa Inoue, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 14082.

[学会発表] (計 3 件)

“Catalytic Bio-Supramolecular Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate with Human Serum Albumin by Batch Operation”, [Masaki Nishijima](#), Hanako Kato, Cheng Yang, Tadashi Mori, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Yoshihisa Inoue, XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Palais des Congrès in Bordeaux, France (2014. 7. 13. - 7. 18)
“各種血清アルブミンによる 2-アントラセンカルボン酸の結合挙動と生体超

分子不斉光反応” 西嶋政樹、後藤雅人、藤川麻由、楊成、森直、和田健彦、井上佳久，第8回バイオ関連化学シンポジウム，岡山大学津島キャンパス（2014.9.11. - 9.13），

“ヒト血清アルブミンによる2,6-アントラセンジカルボン酸の新規な不斉光環化二量化反応機構の解明” 西嶋政樹、田中紘一郎、福原学、森直、井上佳久，日本化学会第95春季年会，日本大学工学部船橋キャンパス（2015.3.26. - 3.29.）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西嶋 政樹 （NISHIJIMA, Masaki）

大阪大学・産学連携本部・助教

研究者番号：70448017