

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750099

研究課題名(和文) 勾配型量子井戸ポテンシャルを有する新規 dendrimer の創製

研究課題名(英文) Development of a dendritic structure with a gradient-type quantum well potential

研究代表者

山下 建 (アルブレヒト建) (Yamashita(Albrecht), Ken)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：50599561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000 円、(間接経費) 1,050,000 円

研究成果の概要(和文)：ドナー・アクセプター間の光励起電子移動は極めて重要な現象であり、様々な連結様式が研究されている。しかしながら、樹状構造の繰り返し部位にドナー・アクセプター連結系を組み込んだような構造の研究はほとんど例がない。本研究ではこのような分子の創製を目指して研究を行った。カルバゾールとベンゾチアジアゾールを樹状に配置するための反応を最適化し、実際に合成した新規物質の吸収と蛍光スペクトルを測定した。また、カルバゾールとフェニルアゾメチンからなる樹状構造の中心に亜鉛ポルフィリンを持つドナー性の分子がアクセプターであるフラレンと錯形成することを見出し、新たなドナー・アクセプター連結系の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Photoinduced charge transfer between donor and acceptor molecules is an important phenomenon, and several donor-acceptor linked systems are studied. However, dendritic systems with a donor-acceptor dyad as a repeating unit was not well studied. Carbazole and benzothiadiazole was chosen to construct this system, and the synthesis approach was established. The UV-vis absorption and fluorescence spectra were measured. Additionally, the encapsulation of fullerene (acceptor) into a donor-type dendrimer (carbazole-phenylazomethine dendrimer with zinc porphyrin core) was studied, and a new donor-acceptor system was developed.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・高分子化学

キーワード： dendrimer カルバゾール ベンゾチアジアゾール ドナー・アクセプター - 連結系

1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料の開発には単純な HOMO-LUMO 準位の制御に主眼をおいた分子設計が展開されてきた。研究代表者は全く新しい概念として HOMO-LUMO に留まらず、分子内のポテンシャル構造全体を自在制御するいわゆる「ポテンシャルプログラミング」を提唱しており、分子内にポテンシャル勾配を有する dendritic 構造の創製を行ってきた。

光合成に見られるようにドナー・アクセプター間の光励起電子移動は極めて重要な概念であり、様々な研究がなされてきた。しかしながら、樹状構造の繰り返し部位にドナー・アクセプター連結系を組み込んだような構造の研究はほとんど例がない。

2. 研究の目的

本研究では研究代表者が行ってきた分子内にポテンシャル勾配を有する dendritic 構造の概念を拡張し、ドナー・アクセプター構造を基本とする勾配型量子井戸ポテンシャルを有する dendritic 構造の合成法を開発し、ポテンシャルプログラムされた新しい材料として提案する。また、新規なドナー・アクセプター連結系の開拓を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

実際に勾配と量子井戸ポテンシャルを併せ持つ分子を合成する事を目指し、ドナーとしてカルバゾール、アクセプターとしてベンゾチアジアゾールを選定した。共役長を伸ばして、より長波長の光を吸収することを目指してアセチレン部位も骨格に含む分子を合成し、物性測定を行うという方法により研究を行った。また、すでに研究代表者が合成していたドナー部位であるカルバゾールとフェニルアゾメチンを dendritic 構造に有し、コアが亜鉛ポルフィリンから成る dendritic 構造がポルフィリン上部にキャビティーを有していることに着目してアクセプターであるフラレンを超分子的に取り込むことで新規なドナー・アクセプター連結系を創製することを目指した。

4. 研究成果

カルバゾール (ドナー) を分岐骨格とし、ベンゾチアジアゾール (アクセプター) とアセチレン (系) を配した dendritic 構造を菌頭カップリングとウルマン反応を利用して合成した。しかし、平面性の高い構造のために著しく溶解性が低かったため、系であるアセチレンを除外した dendritic 構造の合成を行うこととした。

一般的に、dendritic 構造の合成では外層から内層へと結合していくコンバージョン法の方が欠陥の少ない完璧な構造の dendritic 構造が合成可能だと考えられる。こうした合成には世代 (分岐数) を増加させるステップと再び世代増加反応を起こせる官能基を

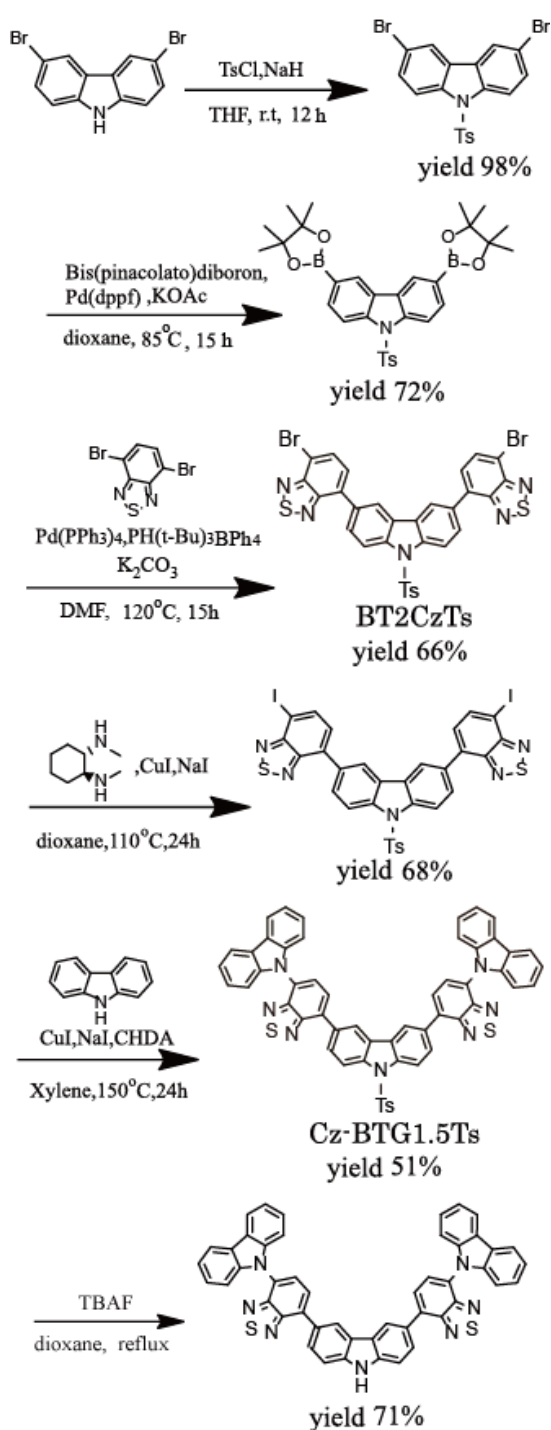


図 1 ドナー・アクセプター構造を有する樹状構造の合成ルート

再生させるステップが必要であり、この繰り返しによって高世代の dendritic 構造が合成される。

この dendritic 構造の合成にはカルバゾール窒素の N-アリール化反応が鍵となる。本研究ではヨウ素化したベンゾチアジアゾールとカルバゾールの N-アリール化が 150 においてヨウ化銅(II)と trans-1,2-シクロヘキサジアミンを触媒として塩基の存在下で進行することを見出した。この反応を利用するために、図 1 に示すように 3,6-ジブromoカルバゾールをトシル基で保護した後に

プロモ基をボロン酸エステルへと変換した。このボロン酸エステルと 4,7-ジプロモ-2,1,3-ベンゾチアジアゾールを鈴木カップリングさせることにより BT2CzTs を合成した。このままでは反応性が低かったためプロモ基をヨード基に変換後、カルバゾールとのヨウ化銅(II)を用いたカップリングを行った (Cz-BTG1.5Ts)。最後にトシル基を塩基(テトラブチルアンモニウムフルオリド)によって脱保護した。これによりカップリング反応と脱保護を繰り返すことで dendrimer を高世代化するための素反応が確立された。

紫外可視吸収スペクトルよりカルバゾールとベンゾチアジアゾールの結合によって電荷移動吸収帯が出来ていることが明らかとなった。蛍光スペクトルも測定し、世代の上昇と共に共役長が伸びて吸収と発光が長波長シフトすることが明らかとなった(図2)。さらに、DFT 計算より外層に HOMO、内層に LUMO が局在化したような分子軌道を有していることが確認された。目的通りにドナー・アクセプター繰り返し構造の量子井戸型ポテンシャル中に勾配が組み込まれていることが示唆された。

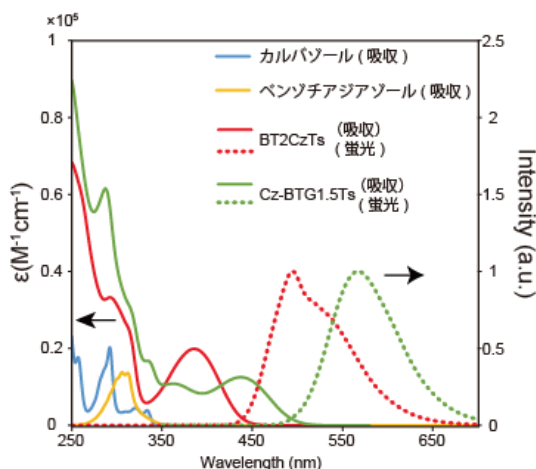


図2 合成したカルバゾール・ベンゾチアジアゾール連結系の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル

他のドナー・アクセプター構造として構造制御されたカルバゾール dendrimer (ドナー) を基盤としたフラレン (アクセプター) との複合材料の開発も行った。亜鉛ポルフィリンをコアに持ち、フェニルアゾメチンとカルバゾールからなる dendron を有する dendrimer (ZnPG2-2, 図3) に対してトルエン中 20 で C_{60} との UV-vis タイトレーションを行った。タイトレーションカーブと理論曲線とのフィッティングにより $K = 1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ という錯形成定数が算出された。溶媒をトルエン: アセトニトリル = 2: 1 に変更した所、錯形成定数が $9.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ と上昇した。Dendrimer の内部空間が疎水的であり溶媒の極性が上昇すると C_{60} の溶媒への溶解性が低下して dendrimer と C_{60} との相互作用が強まったと考えられる。

フラレンのサイズ依存性を見るために C_{60} 以外にも C_{70} 、 C_{84} とのタイトレーションを行いトルエン: アセトニトリル = 2: 1 中、20 での錯形成定数(それぞれ $K = 1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と $K = 5.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) を算出した。フラレンが大きくなると錯形成定数が増加していることから dendrimer の内部空間とは大きなフラレンの方が相互作用が大きく、サイズ選択制があることが明らかとなった。このサイズ選択的な包接挙動は MALDI-TOF-MS 測定によっても観測可能であった。3 種のフラレンと dendrimer を混合して質量分析を行った所、最も錯形成定数が大きな C_{84} との錯体の分子量のみが観測された。

亜鉛ポルフィリンとピリジン誘導体は 1: 1 で錯体を形成することが知られている。ZnPG2-2 の亜鉛ポルフィリンコアへのピリジンの配位を利用することでフラレンと dendrimer の相互作用を制御できるのではないかと考えた。ZnPG2-2 に 4-phenyl pyridine を 1000 当量に加えた状態でフラレンと dendrimer の錯形成定数を算出した。 $1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ となりピリジンがない場合と比べて約 1.5 倍に向上した。立体的な効果を大きくするために高いフェニルアゾメチン (DPA) を置換基に持つピリジンを種々合成し、同様に錯形成定数を算出した。バルキーなピリジンが配位すると dendrimer と C_{60} 、 C_{70} の錯形成定数が向上するのに対して C_{84} ではほとんど変化が見られなかった。これはピリジンの配位によってフラレンが配位するキャビティーのサイズが小さくなって C_{60} 、 C_{70} との相互作用が増したためだと考えられる。最も高いピリジンでは配位によって C_{84} と C_{70} の錯形成定数が逆転する結果が得られた。MALDI-TOF-MS 測定においても C_{70} 、 C_{84} 存在下において高いピリジンが存在しない場合には dendrimer と C_{84} の錯体が観測されるのに対して高いピリジンを加えると C_{70} との錯体が観測された。高いピリジンがアロステリックな鍵分子として作用することで錯形成定数の逆転が起きたものと考えられる。

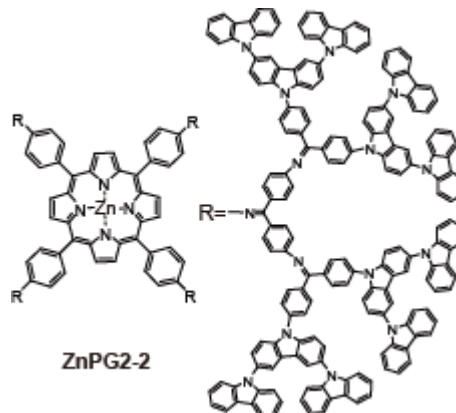


図3 ZnPG2-2 dendrimer の構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

K. Albrecht, Y. Kasai, Y. Kuramoto, K. Yamamoto, Dynamic Control of Dendrimer-Fullerene Association by Axial Coordination to the Core, Chemical Communications, Vol. 49, 2013, pp. 6861-6863.

DOI: 10.1039/C3CC43249A

K. Albrecht, Y. Kasai, Y. Kuramoto, K. Yamamoto, A fourth-generation carbazole-phenylazomethine dendrimer as a size-selective host for fullerenes, Chemical Communications, Vol. 49, 2013, pp. 865-867.

DOI: 10.1039/C2CC36451D

〔学会発表〕(計7件)

比嘉琢哉, ドナー・アクセプターを繰り返し単位とする新規デンドリマーの創製, 日本化学会 第94春季年会, 2014年3月29日, 名古屋大学 東山キャンパス
アルブレヒト建, 剛直なデンドリマーキャビティーを利用した分子認識, 高分子学会第62回高分子年次大会, 2013年5月31日, 京都国際会館

アルブレヒト建, 剛直な共役デンドリマーによるフラレンの分子認識, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月23日, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス
アルブレヒト建, 剛直樹状高分子によるフラレンの分子認識, 第61回高分子討論会, 2012年9月19日, 名古屋工業大学

〔その他〕

ホームページ等

東京工業大学 資源化学研究所 山元研究室

<http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山下(アルブレヒト)建
(YAMASHITA (ALBRECHT) KEN)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 50599561