

平成 21 年 6 月 3 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19550176

研究課題名 (和文) デンドリマー分子集積化による高効率光電子移動反応の研究

研究課題名 (英文) Study of highly efficient photoinduced electron transfer reactions in dendritic molecules

研究代表者

西村 賢宣 (NISHIMURA YOSHINOBU)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：60218211

研究成果の概要：

フタロシアニンを増感剤として用い、これに立体反発の大きな置換基であるデンドリマーを導入し、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命および一重項酸素からの発光を観測した。その結果、デンドロンをフタロシアニン環に対して平行および垂直に導入した場合において顕著な差が見られ、基底状態における会合体形成を、水溶液中においても阻害することができ、効率的な一重項酸素増感剤として利用できることを見いだした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：光物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子

1. 研究開始当初の背景

フォトダイナミックセラピー (PDT) 等の光増感剤として生体内で使用する場合には、有機溶媒ではなく、水溶液中での光化学挙動が重要になってくる。例えば、PDT の代表的な化合物であるポルフィリンは、がん細胞を死滅させることが可能な一重項酸素発生をさせるために使用されることが多いが、その大きな π 共役系のために、基底状態において会合体を形成し、本来の増感剤としての働きを妨げることが知られている。また、ポルフィリンに比べて可視部での吸収断面積が大きい

ことから、増感剤としてフタロシアニンは優れた性質を持っている。そこで、今回フタロシアニンを一重項酸素増感剤としたときの発生効率の向上を目指すことが重要な研究テーマであると考えられた。これを達成するための方法を検討した。

2. 研究の目的

フタロシアニンもポルフィリン同様に基底状態で容易に会合体形成を形成することが知られているが、立体反発の構造によってこれを解決する方法が最近着目されているデン

ドリーマー構造を増感剤に取り入れた化合物を合成し、その増感剤としての効率を検討する。このとき、ドリーマーをフタロシアニン間に対して水平に導入したものと、垂直に導入したものを合成し、一重項酸素発生効率に体する違いを調べる。

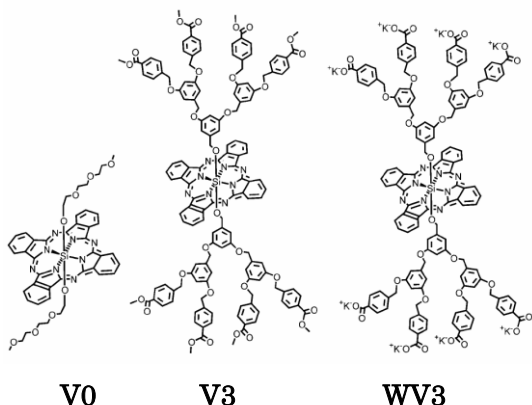
3. 研究の方法

ドリーマー構造を有するフタロシアニンドリーマーを合成し、その会合体形成について、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命、一重項酸素からのリン光スペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1) 試料

実験に使用した化合物をスキーム1に示す。フタロシアニン環に対して垂直方向にドリーマーを導入するために、中心金属として亜鉛ではなくケイ素を使った。これは、ケイ素が6配位であるため、フタロシアニン間との配位以外にも結合できる余地があるからである。ゼロ世代である **V0** はトリエチレングリコール部を持っているため、水にも有機溶媒にも可能であり、参照試料として用いた。脂溶性ドリーマーである **V3** は、水溶性の第三世代ドリーマー **WV3** と比較するために合成した。



スキーム1

(2) 吸収及び蛍光スペクトル

脂溶性ドリーマー 図1は、ゼロ世代 (**V0**)、第三世代 (**V3**) および参照試料として水平方向にドリーマーを導入した第二世代 (**G2**) の吸収スペクトルを示す。**V3** の 350 nm 付近の B バンドは **V0** と良く似ているのに対して、**V3** の 677 nm の付近の Q バンドは、**V0** の吸収極大である 668 nm に比べて長波長側にシフトしている。これは既報値と良い一致を示している[1]。さらに、Q バンドの電子状態は B バンドに比べて、世代数に依存したが、**V0** と **V3** のモル吸光係数に違いは少なかった。以前に報告した **G2** はフタロシアニン環に対して水平方向

にドリーマーを持つが、その吸収極大はさらに長波長側にあり (699 nm)、THF 中では単量体として存在していることが見いだされている。この根拠の一つとして、会合体が存在すると吸収帯のバンド幅が広がることが知られており、**G2** ではその幅が狭いことがあげられる[2]。以上を考慮すると、**V0** と **V3** は THF 中において単量体で存在していると推測される。

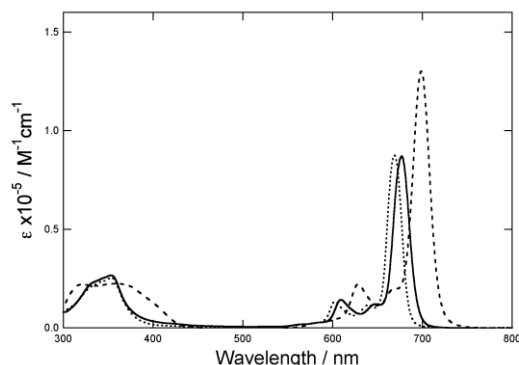


図1. 吸収スペクトル. **V0**(点線)、**V3**(実線)、**G2**(破線)

バンド幅についてはいずれの試料も THF 中では、大きな違いは見られず、励起状態においても基底状態と同様に単量体として振る舞っていると考えられる。

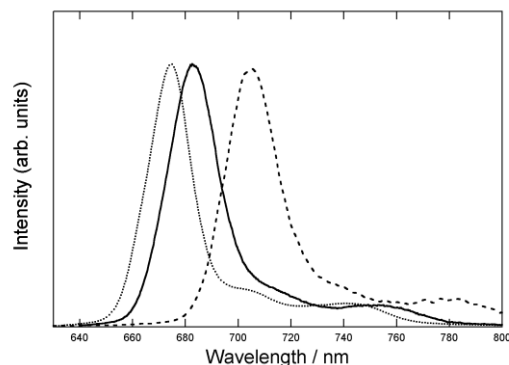


図2. 蛍光スペクトル. **V0**(点線)、**V3**(実線)、**G2**(破線)

Table 1. Quantum yields of singlet-oxygen formation (Φ_{Δ}) of **V0**, **V3** and **G2** in THF

Sample	Φ_q	Φ_{Δ}
V0	0.99	NA
V3	~1	0.42
G2	~1	0.73

Table 2. Quenching efficiency of triplet state by oxygen (Φ_q), and quantum yields of singlet-oxygen formation (Φ_{Δ}) of **V0**, **WV3** and **WG2** in water

Sample	Φ_q	Φ_Δ
V0	0.99	< 0.01
WV3	0.99	0.13
WG2	0.92	0.04

(3) 一重項酸素の発生効率

表1に示すように、THF中においてはG2がV3よりも発光収率が高いのに対し、水中においては、WV3からのリン光はWG2の方が高く、有機溶媒中と水中ではデンドロンユニットを水平方向に持つものと、垂直方向に持つもので違いが大きく現れている。THF中での発光強度の違いは三重項状態への項間交差の収率(Φ_{ISC})にのみ依存した。WV3は水中においてWG2に比べ、効率的な一重項酸素発生剤としての可能性を持っていると判断できる。V3の Φ_Δ はG2のほぼ半分であり、これは項間交差量子収率(Φ_{ISC})と三重項寿命(τ)に関係していると考えられる。すなわち、これらの中心金属はSiとZnであり、励起三重項状態における電子状態は、全く異なることが想定され、それが τ に極めて強く現れていると推測され、 Φ_Δ が低い原因の第一要因と考えられる。一方、表2に示すように、WV3の Φ_Δ は、中心金属が異なるにもかかわらず、WG2の約3倍の大きさを示した。これはWG3の τ がWG2のそれよりもかなり長いことに対応している。しかし、ここで重要となる事項は、水中における会合に形成を阻害し、励起三重項状態の自己消光を抑制することにある。

(4) 結論

今回用いたフタロシアニンデンドリマーは、水中においても効率よく一重項酸素を発生できる増感剤であることを見いだした。また、デンドロンの導入は水平方向よりもむしろ垂直方向が会合対形成を抑制することができ、その結果として効率を落とす主な原因である自己消光を大幅に抑えることができた。これは発生効率をさらに向上させる上で重要な知見であると言えよう。

(5) 参考文献

- 1) Dirk, C. W.; Inabe, T.; Schoch, K. F.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1539-1550.
- 2) Nishida, M.; Momotake, A.; Shinohara, Y.; Nishimura, Y.; Arai, T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 448-454.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1) R. Akatsuka, Y. Shinohara, T. Sato, Y. Nishimura, T. Arai, Fluorescence Characteristics of Naphthalene Dendrimers at Low Concentration in Aqueous Solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 242-248 (2009). 査読有り

2) K. Kato, A. Momotake, Y. Shinohara, T. Sato, K. Takahashi, R. Nagahata, Y. Nishimura, T. Arai, Photochemical Properties of 3,3'-Disubstituted Stilbene Dendrimers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 603-605 (2009). 査読有り

3) T. Kanda, A. Momotake, Y. Shinohara, T. Sato, Y. Nishimura, and T. Arai Photoinduced Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxynaphthalenyl)benzoxazole: Observation of Fluorescence with a Small Stokes Shift Induced by Excited-State Intramolecular Proton Transfer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 118-120 (2009). 査読有り

4) N. Yoshimura, A. Momotake, Y. Shinohara, Y. Nishimura, T. Arai, Photochemical and Photophysical Characteristics in the Excited State Properties of Methoxy-substituted Eneidyne, *Chem. Lett.*, **37**, 174-175 (2008). 査読有り

5) T. Kiba, T. Kasajima, Y. Nishimura, S. Sato, Cyclodextrin Nanocavity Caging Effect on Electronic Dephasing, *Chem. Phys. Chem.*, **9**, 241-244 (2008). 査読有り

6) Y. Azechi, K. Takemura, Y. Shinohara, Y. Nishimura, and T. Arai, Control of photoisomerization of C=C double bond by hydrogen bonding and photoinduced hydrogen atom transfer, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 864-871 (2007). 査読有り

7) I. Ohshiro, M. Ikegami, Y. Shinohara, Y. Nishimura, T. Arai, Photochemical Behavior of an

Anthracene-Urea Derivative Interacting with Anions,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 747-751 (2007).
査読有り

8) N. Yoshimura, A. Momotake, Y. Shinohara, Y. Nishimura, T. Arai,
Synthesis and Photoisomerization of Eneidyne Type Dendrimers with Benzyl Ether Dendrons,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 1995-2000 (2007). 査読有り

9) M. Nishida, A. Momotake, Y. Shinohara, Y. Nishimura, T. Arai,
Synthesis and photophysical properties of water-soluble dendrimers bearing a phthalocyanine core,
J. Porphyrins Phthalocyanines, **11**, 448-454 (2007). 査読有り

10) Y. Miura, A. Momotake, Y. Shinohara, Md. Wahadoszamen, Y. Nishimura, T. Arai,
The first observation of the effect of dendritic structure to produce the triplet excited state of the core stilbene by dendron excitation,
Tetrahedron Lett., **48**, 639-641 (2007). 査読有り

〔学会発表〕(計 24 件)

1. 島村恒輝・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

アントラセン-グアニン連結化合物のエキシプレックス発光

2008 年光化学討論会, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 堺市, 2008.9.11-13,1P31

2. 赤塚良輔・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

芳香環を有する水溶性 dendrimer の会合形成と蛍光挙動

2008 年光化学討論会, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 堺市, 2008.9.11-13,1P114

3. 手島 健・西村賢宣・新井達郎

O-H...O および N-H...N 水素結合系の光励起状態の挙動

2008 年光化学討論会, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 堺市, 2008.9.11-13,1P117

4. 三野親慶・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

グルタミン酸からなる巨大置換基を有するペプチド dendrimer の合成と光挙動
2008 年光化学討論会, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 堺市, 2008.9.11-13,1P118

5. 飯島俊之・百武篤也・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

Benzoazole 類の励起状態における分子内水素原子移動ダイナミクス

2008 年光化学討論会, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス, 堺市, 2008.9.11-13,1P124

6. Masakazu Nishida, Atsuya Momotake, Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai
IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg, Sweden, 2008.7.28-8.1

7. 島村恒輝・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

アントラセン-グアニン連結化合物の合成とその光化学

日本化学会第 88 春季年会, 立教大学池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校, 2008.3.26-30,1K2-44

8. 赤塚良輔・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

水溶性ナフタレン dendrimer の疎水場形成とエキシマー発光

日本化学会第 88 春季年会, 立教大学池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校, 2008.3.26-30,2H5-16

9. 志田陽子・篠原由寛・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

1-(ピロリル)-2-(2-キノリル)エテンとその誘導体の光異性化反応

日本化学会第 88 春季年会, 立教大学池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校, 2008.3.26-30,2PB-007

10. 手島 健・西村賢宣・新井達郎

溶媒環境の異なるヒドロキシカルコン dendrimer の分子内水素原子移動ダイナミクスの研究

日本化学会第 88 春季年会, 立教大学池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校, 2008.3.26-30,4PB-124

11. 三浦陽介・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

dendrimer 型分子の光異性化に及ぼす世代効果と溶媒効果

日本化学会第 88 春季年会, 立教大学池袋

キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校, 2008.3.26-30, 4PB-126

12. Y. Nishimura, T. Arai

Photochemistry of aromatic compounds substituted by nucleobase as a quencher
2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Hyundai Hotel, Gyeongju, Korea, 2007.11.22-25, IL81

13. 三浦陽介・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

デンドリマー型巨大分子の光異性化反応の機構
第一回有機フォトクロミズムシンポジウム, 東京大学本郷キャンパス山上会館, 文京区本郷, 2007.11.16, P-07

14. 西田雅一・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

デンドリマー化されたフタロシアニンの水中での会合挙動と光化学的性質
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 1D10

15. 手島 健・西村賢宣・新井達郎

水溶性および脂溶性ヒドロキシカルコンデンドリマーの分子内水素原子移動ダイナミクス
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 1D11

16. 吉村 直・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

両親媒性エンジンデンドリマーの光反応性の研究
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 1P26

17. 三浦陽介・百武篤也・西村賢宣・新井達郎

ベンゾフェノン置換型スチルベンデンドリマーの分子内エネルギー移動
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 1P40

18. 西村賢宣・大森 陽・河合孝広・篠原由寛・新井達郎

芳香環・核酸塩基連結系化合物の蛍光挙動
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 1P112

19. 三野親慶・百武篤也・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

光応答性ペプチドデンドリマーの合成と光反応ダイナミクス
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャン

パス, 松本市, 2007.9.26-28, 2P45

20. 畦地洋輔・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

フェナントロリン誘導体の励起状態の挙動に対する分子内水素結合と金属添加の効果
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 2P53

21. 岡村博史・百武篤也・篠原由寛・西村賢宣・新井達郎

チオフェン環を置換基に持つスチルベンの光化学的挙動
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 2P54

22. 則包恭央・Riju Davis・西村賢宣・新井達郎・玉置信之

スピロペリミジン系化合物のフォトクロミック特性に及ぼす媒体の効果
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 2P112

23. 高橋宏治・唐津 孝・西村賢宣・新井達郎・矢貝史樹・北村彰英

ジアントリルオリゴシランの分子内光化学挙動
2007 年光化学討論会, 信州大学松本キャンパス, 松本市, 2007.9.26-28, 3P59

24. 鍛冶 誠・村松有紀子・西村賢宣・新井達郎

GaN レーザを用いた感光性レジストフィルムの時間分解蛍光寿命解析
第24回フォトポリマーコンファレンス, 千葉大学けやき会館, 千葉市, 2007.6.26-29, C-05

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村賢宣 (YOSHINOBU NISHIMURA)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・准教授

研究者番号: 60218211

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし