

ピレンをコアとする dendrimer の合成と蛍光特性

(金沢大院自然科学) ○島田 晃一・高山 奈菜・古山 溪行・千木 昌人・前多 肇
 Synthesis and Fluorescence Properties of Pyrene-Cored Dendrimers
 (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)
 ○Koichi Shimada, Nana Takayama, Taniyuki Furuyama, Masahito Segi, Hajime Maeda

Molecules that fluoresce strongly in dilute solution under degassing conditions will show a significant decrease in fluorescence intensity in concentrated solution, in the solid state, or under air-saturated conditions due to the deactivation of the excited singlet energy. In this study, for the purpose of development of highly emissive fluorescent materials even under concentrated solutions and solid state, pyrene-cored dendrimers were synthesized by using benzyl ethers or oligoethylene glycols as dendrons. Fluorescence properties were investigated both in solutions and solid states. It was found that fluorescence quantum yields increased with increasing generation of dendrimers especially in the solid state. It was also clarified that the fluorescence quenching processes by dioxygen and excimer formation in solutions were inhibited, and the color of the solid changed from orange to red, with increasing generation of the dendrimers.

Keywords : Pyrene; Dendrimer; Dendron; Fluorescence; Photochemistry

希薄溶液中、脱気条件下において強い蛍光を発する分子でも、高濃度溶液中、固体状態または空気飽和条件下では、励起一重項エネルギーが失活するため蛍光強度は著しく減少する。本研究では高濃度溶液中または固体状態においてもよく光る蛍光材料の開発を目的とし、ベンジルエーテルまたはオリゴエチレングリコールをデンドロンとするピレンコアデンドリマーを合成した。ベンジルエーテル型のものは第三世代(BnO-G3)まで、オリゴエチレングリコール型のものは第一世代(OEG-G1)のみを合成した。

ジクロロメタンを溶媒とし、 1.0×10^{-5} M の濃度で吸収スペクトルを測定したところ、BnO-G1-G3 で極大吸収波長は変わらず、モル吸光係数は BnO-G1 から BnO-G3 になるにつれてわずかに増大した。同溶液の蛍光スペクトルを測定したところ、世代が増えるにつれて蛍光強度が増加すると期待されたが、大きな違いは見られなかった。一方、固体状態では、置換基が嵩高くなるにつれて蛍光量子収率が増大することが分かった。また、デンドリマー分子では、酸素およびエキシマー発光による消光過程を抑制できることが分かった。分子軌道計算を行ったところ、デンドリマー分子の HOMO および LUMO の軌道は、テトラキス(アリールエチニル)ピレン部分に局在化していることが分かった。固体状態の色は、デンドロンが大きくなるにつれて赤色から黄色へと変化した。

