

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4202280号  
(P4202280)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C07F</b>	<b>7/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F 7/08 R
<b>C07C</b>	<b>43/215</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 43/215
<b>C07B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B 61/00 300

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-39225 (P2004-39225)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成16年2月17日(2004.2.17)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2005-232017 (P2005-232017A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成17年9月2日(2005.9.2)	(74) 代理人	100110168
審査請求日	平成16年12月17日(2004.12.17)		弁理士 官本 晴視
		(72) 発明者	三治 敬信
			神奈川県横浜市緑区森の台38-3-104
		(72) 発明者	田中 正人
			茨城県つくば市高野台3-105
		(72) 発明者	石渡 寛之
			東京都町田市三輪緑山2-17-9
		(72) 発明者	貝塚 朋芳
			東京都江東区豊洲1-3-26-502

最終頁に続く

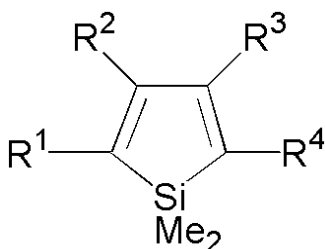
(54) 【発明の名称】 シロールをコアとする dendrimer 及びその合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シロールをコアとし、dendron が下記の dendron 群から独立に選択される下記の化学式1で表される dendrimer。

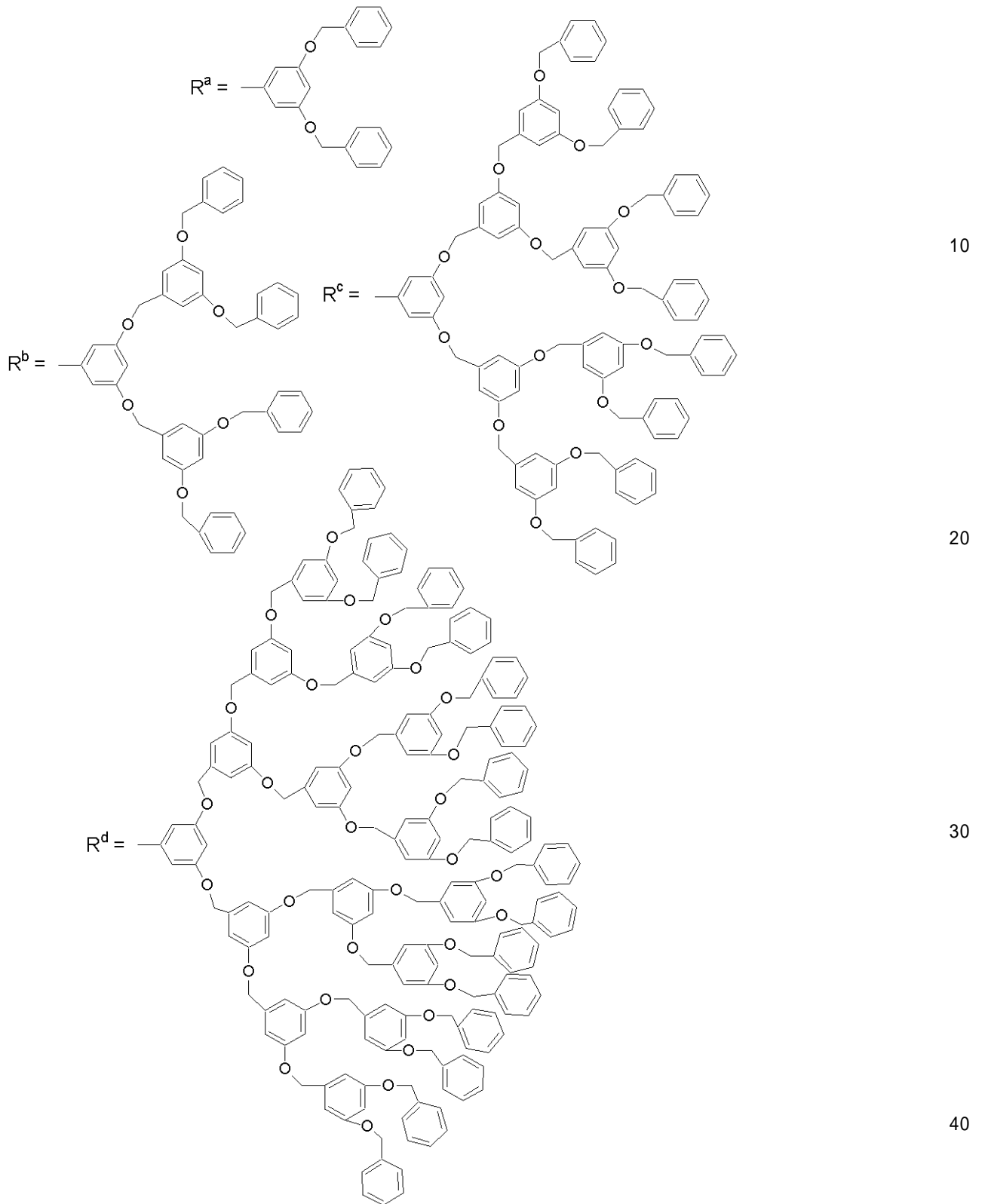
【化1】



化学式 1

化学式1において、Meはメチル基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はdendronであり下記のR<sup>a</sup>~R<sup>d</sup>からなるdendron群から独立に選択される基である。

## 【化2】

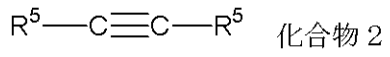


## デンドロン群

## 【請求項2】

下記の化合物2のアルキン類とテトラメチルジシラン  $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$  とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程を含む請求項1に記載の化学式1の化合物を合成する方法。

【化3】



化合物2中  $R^5$  は下記の  $R^a \sim R^d$  の置換基群 B から選択される基である。

【化4】



## 【請求項3】

遷移金属触媒がNi、Pd又はPtを含むホスフィン錯体である請求項2に記載の化学式1の化合物を合成する方法。

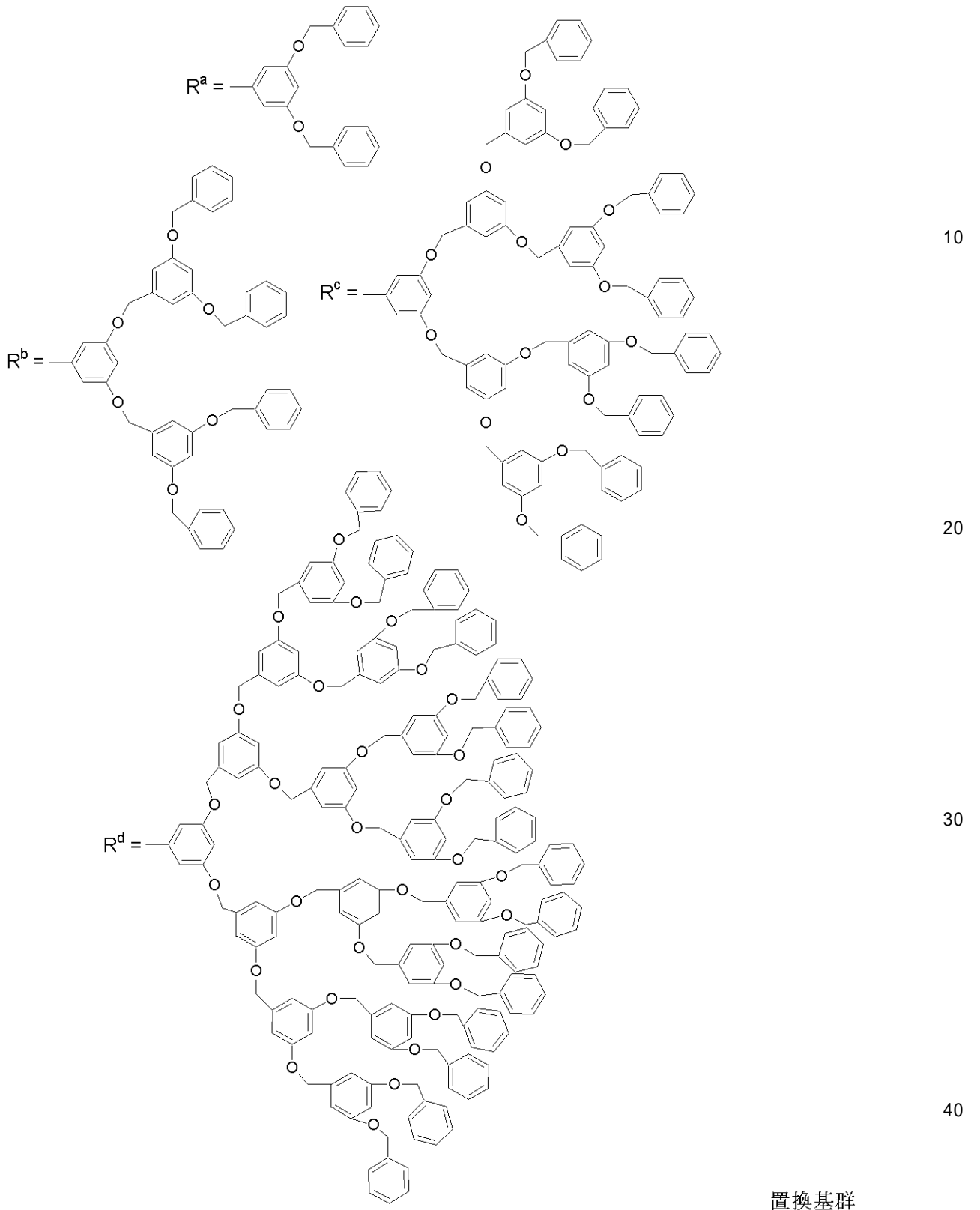
## 【請求項4】

炭化水素又はエーテル系の化合物を溶媒に用いる請求項2又は3に記載の化学式1の化合物を合成する方法。

## 【請求項5】

式  $R^6 - C \equiv C - R^6$  (式中  $R^6$  は  $R^a \sim R^d$  からなる置換基群Cから選択される基を表す) で表されるアルキン化合物。

【化5】



C

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シロールをコアとし、ポリ(ベンジルエーテル)をデンドロンとするデンドリマー及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

デンドリマー（樹木状高分子）は、一般的な鎖状の高分子と異なり、デンドリマーを構成するコア材料の特性に対して樹木状に延びたデンドロンの特性が大きく関わると共に、デンドロンの末端の特性が表面において集積された顕著な特性として表れるというユニークな性質を持った化合物を構成する。また、合成は難しいという問題はあるが、ステップごとに合成できるため、構造の制御に関して非常に自由度が高い。そのため、前記デンドリマーを構成する成分の特有の物性や機能を顕著に発揮させることができるという利点がある。このユニークな物性のおかげで、集光デバイス、ドラッグデリバリー、及び電子デバイスなど幅広い応用が期待されている。

10

## 【0003】

【非特許文献1】櫻井英樹監修 有機ケイ素科学の新展開（株）シーエムシー、2001年9月20日発行、第30-49ページ、特に第30-32、第44-46ページ

【非特許文献2】H. Y. Chen, W. Y. Lam, J. D. Luo, Y. L. Ho, B. Z. Tang, D. B. Zhu, M. Wong, and H. S. Kwok, Applied Physics Letters Vol. 81, No. 4, p274-276, 22, JULY, 2002

【非特許文献3】Alex Adronov and Jean M. J. Frechet, Chem. Commun., 2000, 170117-10、特に、1704-1705

【非特許文献4】Dong-Lin Jiang and Takuzo Aida, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10895-10901

20

【非特許文献5】J. Am. Chem. Soc. 94, p9263-9264, 1972年

## 【0004】

シロールは、ケイ素を含む5員環ジエン化合物（シクロペンタジエンの飽和炭素がケイ素に置き換わった化合物）の一般名であり、ケイ素部位の $\sigma$ 軌道とジエン部位の $\pi$ 軌道との $\sigma$ - $\pi$ 共役により最低空軌道（LUMO）が低く、電子受容性が高い、という特長があることが知られている（前記非特許文献1）。そこでシロール環の前記特性を利用して電子輸送材料への応用が期待された。また、ピリジルシロールやオリゴシロールをはじめとする様々なシロール化合物の一般的な合成法が開発され、すでに有機ELディスプレイ発光素子の電子輸送材料として実用化されている。また、一連のジアリールシロールは有効な発光材料であることについても言及している。

30

シロールの発光材料としての機能を向上させるためには、高い発光効率を示した寿命が長いこと、またスピコートなど膜塗布性があることが大画面用のデバイスの作成の観点から有利である。多くの発光材料は分子間の相互作用のエキシマーによる自己消光を起こすことで発光効率を低下させる、また素子の結晶化により発光特性が低下乃至なくなるなどの不都合が見られた。

## 【0005】

また、デンドロンとしてポリ（ベンジルエーテル）デンドロンユニットは、ランタニド、ポルフィリン等のコアと組み合わせられ、アンテナ効果を示すものとして利用することは公知である（前記非特許文献2、非特許文献3）。しかしアンテナ効果はアンテナ部分とコア部分の電子状態によって決定的に支配されるが、種々の置換基を有するシロールをコアとする場合についてはアンテナ効果が有効に働くかについては全く知られていない。

40

## 【0006】

また、非特許文献5には、sym-テトラメチルジランと種々の2置換アセチレン類とを触媒ビス（トリエチルホスフィン）ニッケルジクロライドを用いて反応させて1-シルアシロキシペンタジェン誘導体を高収量で得る方法の技術が記載されている。該反応における2置換アセチレン類の置換基としてフェニル基、メチル基、エチル基、ブチル基が挙げられている。しかし、式量の大きな置換基が結合した場合には式量の小さな置換基の場合に比べて種々の合成反応の反応性は一般に著しく低下し、殆ど反応しないことも知られているが、該反応に関しては式量の小さな置換基についての検討があるのみで、本発明のデンドロンユニットのように大きな置換基が結合したアセチレンの場合の反応性低下について

50

、またベンジルエーテル型の置換基が結合した場合反応性の低下については全く知られていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、デンドロンの光捕集機能及びシロール間の相互作用による自己消光、結晶の生成などを抑制し、発光効率を上げ、かつ溶媒溶解性を高めて薄膜の形成特性を改善したデンドリマーを提供すること、及び前記デンドリマーの合成方法を提供することである。そこで、本発明者らは、先ず、デンドロンを結合したシロール類前駆体である新規なアセチレン誘導体を合成し、前記文献5に記載のシロール誘導体を製造する方法を適用したところ、著しい反応性の低下なしに所望のデンドリマーを製造出来るという意外な事実を見いだした。これにより合成可能となったデンドロンの世代の進行したデンドリマーの発光特性を調べた結果、ベンジルエーテル型のデンドロンからのシロールへの効率的なエネルギー移動も可能であることを見出し、これにより前記不都合を取り除いた発光材料が得られることを確認し前記課題を解決することができた。

10

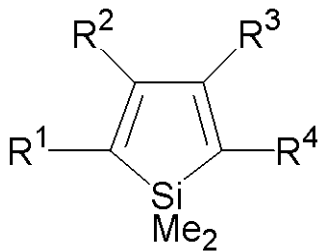
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第1は、(1)シロールをコアとし、デンドロンとして下記のデンドロン群から独立に選択した下記の化学式1で表されデンドリマーである。

【0009】

【化1】



化学式1

20

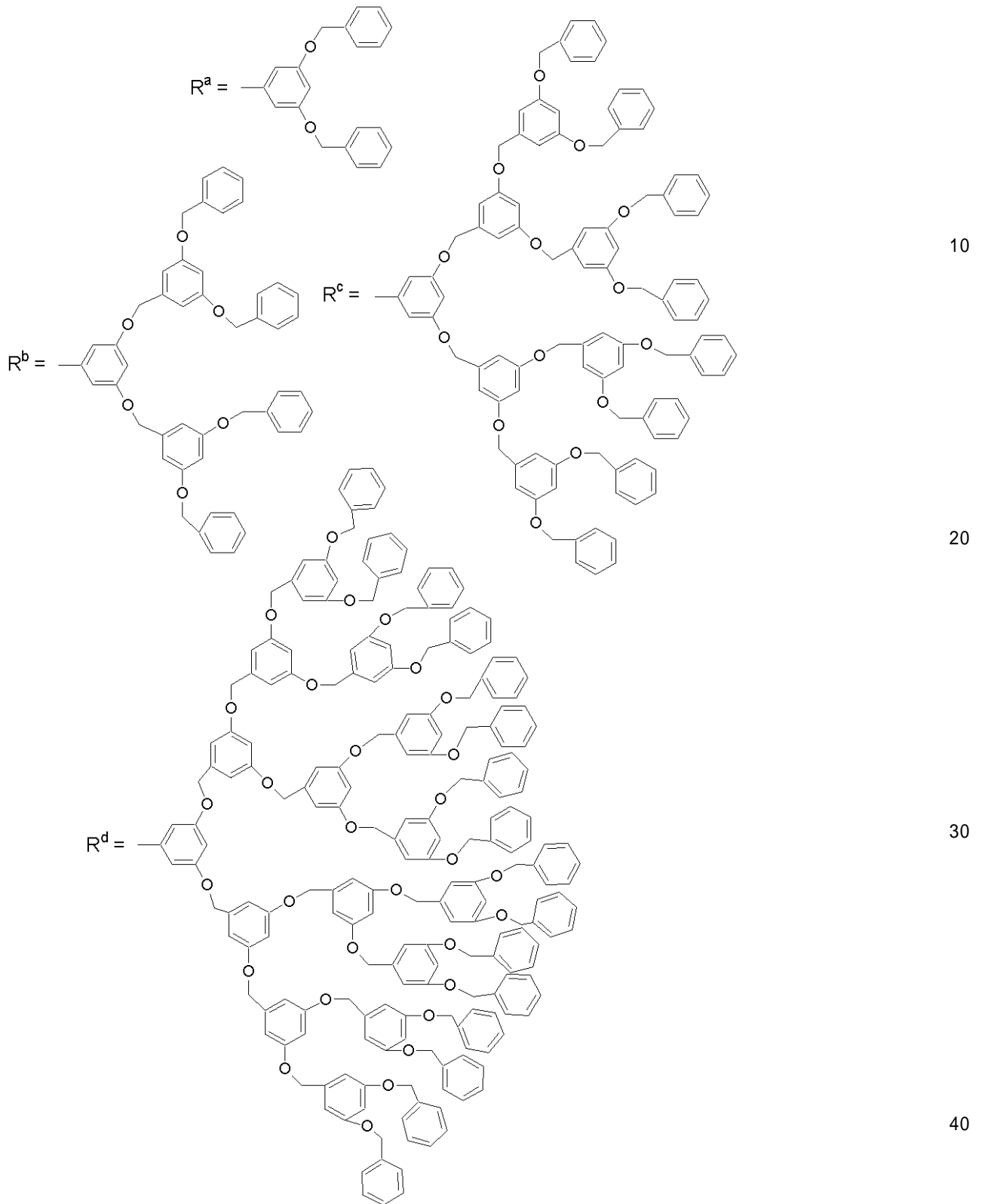
【0010】

化学式1において、Meはメチル基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はデンドロンであり下記のデンドロン群から独立に選択される。

【0011】

30

## 【化2】



## デンドロン群

## 【0012】

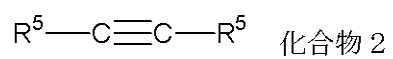
本発明の第2は、(2)下記の化合物2のアルキン類とテトラメチルジシラン $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$ とを遷移金属触媒存在下で反応させる工程を含む前記化学式1のデンドリマーを合成する方法である。好ましくは、(3)遷移金属触媒がNi、Pd又はPtを含むホスフィン錯体である前記(2)に記載の合成方法であり、より好ましくは、(4)溶



媒が炭化水素またはエーテル系の化合物である前記(2)または(3)に記載の化学式1の dendrimer を合成する方法である。

【0013】

【化3】

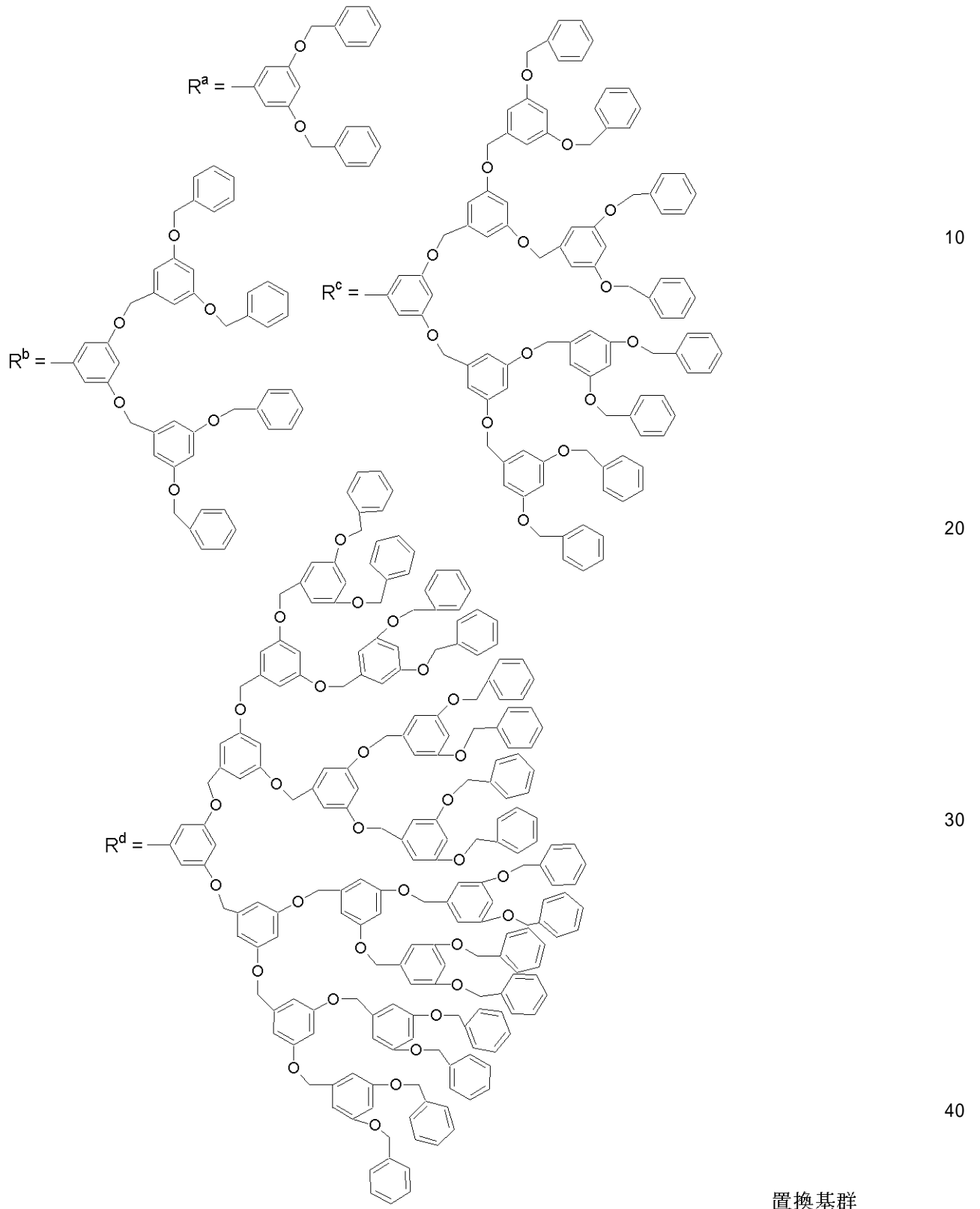


【0014】

化合物2中の  $R^5$  は下記の  $R^a \sim R^d$  の置換基群 B から選択される基である。

【0015】

## 【化4】



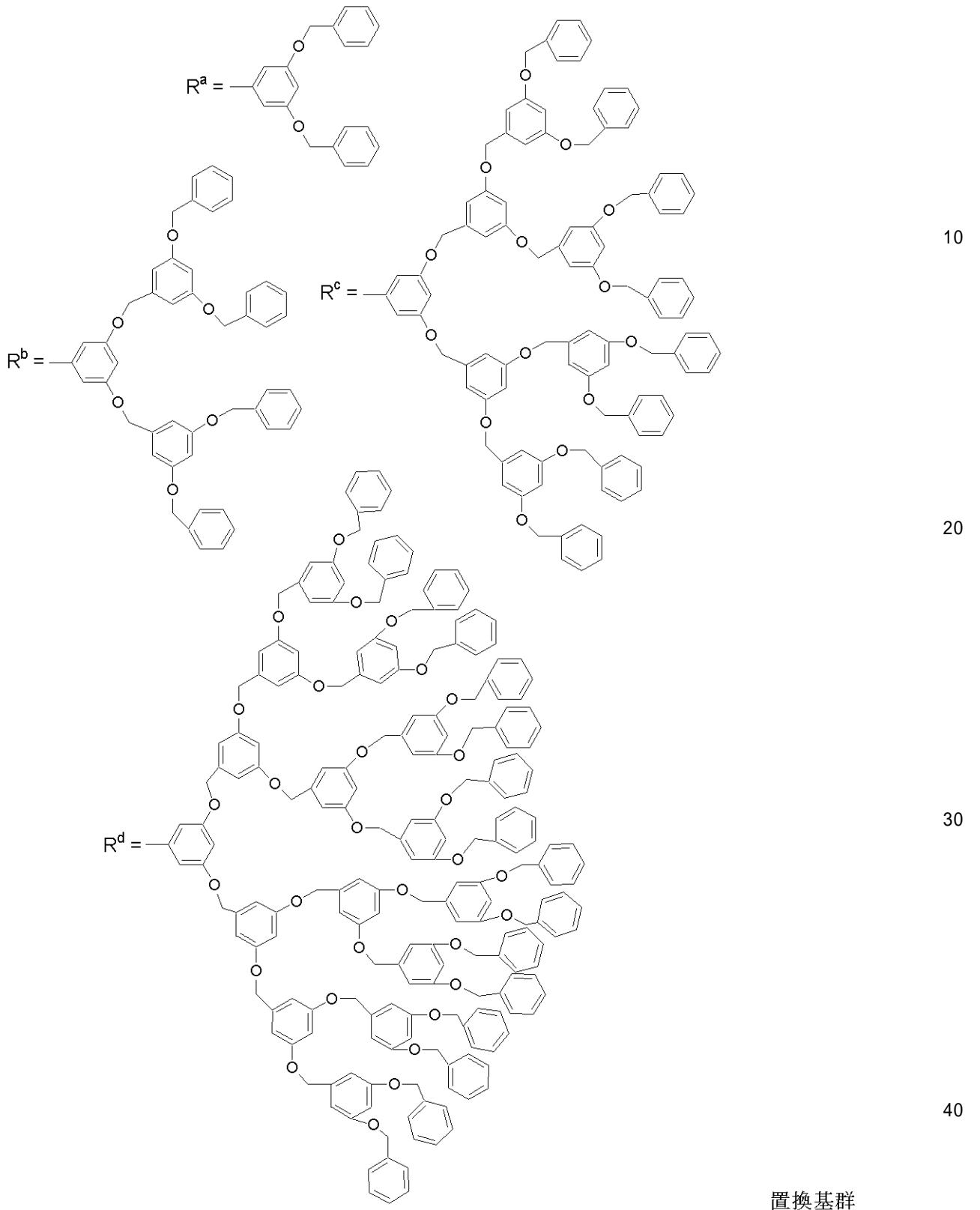
B

## 【0016】

本発明の第3は、式  $R^6 - C \equiv C - R^6$  (式中  $R^6$  は  $R^a \sim R^d$  からなる置換基群 C から選択される基を表す) で表されるアルキン化合物である。

## 【0017】

【化5】



C

【発明の効果】

【0018】

発明の効果として、自己消光及び結晶の生成などの不都合のない、発光効率を向上させ、かつ溶媒溶解性を高めた発光材料を提供できたことを挙げることができる。

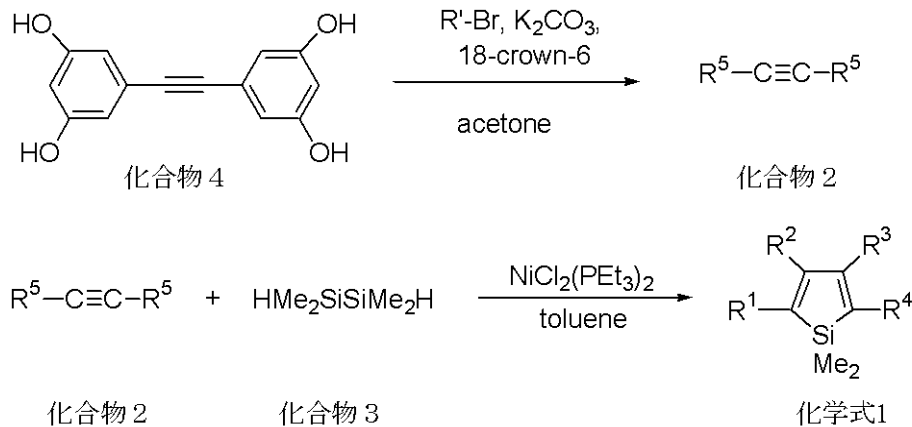
【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

化学式1の合成方法は以下の反応式1で表すことができる。

## 【0020】

## 【化6】



10

## 反応式1

## 【0021】

反応式1においてR<sup>5</sup>は前記置換基群BにおけるR<sup>a</sup>~R<sup>d</sup>から選択される基である。反応式1において化合物4である3,3,5,5-テトラヒドロキトランは文献(PCT, WO 02/13764 A2(21,02,2002))に記載の方法で合成した。化合物4の物性は、<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.52(s, 4H), 6.51(d, 4H, J=2.2 Hz), 6.40(t, 2H, J=2.2 Hz), <sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 89.2, 104.4, 110.7, 125.1, 159.2である。

20

## 【0022】

反応式1のR'-Brの化合物(R'は化学式1の置換基R<sup>a</sup>~R<sup>d</sup>を表す)は、文献、C. Hawker and J. M. J. Frechet, J. Am. Chem. Soc., 112, 7638 (1990).)に記載の方法で合成した。

## 【0023】

本発明のシロール化合物は一般式2で示されるアルキン化合物とテトラメチルジシランHMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Hとを遷移金属触媒存在下で反応させることで製造される。遷移金属触媒としては第10族金属を含む錯体触媒が好ましく、ニッケル触媒が特に好ましい。具体例を挙げると、NiCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>、Ni(cod)<sub>2</sub>に2当量のPMe<sub>3</sub>又はPEt<sub>3</sub>を加えた系、Ni(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などを例示することが出来る。これら触媒の使用量はいわゆる触媒量でよく、一般的には反応基質であるHMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Hやアルキン化合物に対して20モル%以下で十分である。反応温度は、アルキン化合物の反応性を考慮し300以下の温度から選ばれるが、一般的には0~200の範囲が好ましい。本反応は溶媒中で実施することでスムーズに進行するが、溶媒としては炭化水素又はエーテル系溶媒が好ましい。

30

40

## 【実施例1】

## 【0024】

前記化学反応式1の化合物2においてR<sup>5</sup>がR<sup>a</sup>の化合物(化合物2-R<sup>a</sup>)の合成: 磁気攪拌装置、玉付き冷却器を備えた50mL 2口ナスフラスコを用意し脱気乾燥した。窒素雰囲気下で化合物1(0.50g、2.06mmol)、ベンジルプロマイド(1.49g、8.71mmol)、18-クラウン-6(0.22g、0.83mmol)、炭酸カリウム(1.72g、12.4mmol)をアセトン(10mL)中で72時間攪拌加熱還流した。水を10mL加え塩化メチレン100mLで2回抽出し、飽和塩化アンモニウム水溶液ついで飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:塩化メチレン)に

50

より化合物 2 - R<sup>a</sup> を得た。収量 1.15 g (1.91 mmol) であり、収率 91% であった。

本化合物は文献未記載の新規化合物であり、そのスペクトルデータ等は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.44-7.33 (m, 20H), 6.80 (d, 4H, J = 2.2 Hz), 6.63 (t, 2H, J = 2.2 Hz), 5.04 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 159.7, 136.6, 128.6, 128.0, 127.5, 124.4, 110.6, 103.5, 89.0, 70.1, MS (FAB) m/z 603 (M+H<sup>+</sup>).

【実施例 2】

【0025】

前記化学反応式 1 の化合物 2 において R<sup>5</sup> が R<sup>b</sup> の化合物 (化合物 2 - R<sup>b</sup>) の合成：合成 - 1 においてベンジルプロマイドに代えて R<sup>b</sup> - Br を 1.49 g (8.71 mmol) を用いた他は実施例 1 と同様に処理することにより、化合物 2 - R<sup>b</sup> が収量 1.86 g (1.28 mmol) 及び収率 62% で得られた。

本化合物は文献未記載の新規化合物であり、そのスペクトルデータ等は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.43-7.30 (m, 40H), 6.78 (d, 4H, J = 2.2 Hz), 6.68 (d, 8H, J = 2.2 Hz), 6.58 (m, 6H), 5.02 (s, 16H), 4.99 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 160.1, 159.6, 139.0, 136.7, 128.6, 128.0, 127.5, 124.4, 110.6, 106.3, 103.4, 101.6, 89.1, 70.1, 70.0; 化合物 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>12</sub> に対する分析、計算値：C, 81.08; H, 5.69; O, 13.23、実験値：C, 80.98; H, 5.93; O, 13.01; MS (FAB) m/z 1451 (M<sup>+</sup>).

【実施例 3】

【0026】

前記化学反応式 1 の化合物 2 において R<sup>5</sup> が R<sup>c</sup> の化合物 (化合物 2 - R<sup>c</sup>) の合成：磁気攪拌装置、玉付き冷却器を備えた 500 mL 三口ナスフラスコを用意し脱気乾燥した。窒素雰囲気下で化合物 10.31 g (1.28 mmol)、R<sup>c</sup> - Br を 4.14 g (5.13 mmol)、18-クラウン-6 を 0.14 g (0.53 mmol)、炭酸カリウムを 1.08 g (7.81 mmol) をアセトン 300 mL 中で 24 時間攪拌加熱還流した。水を 10 mL 加え塩化メチレン 100 mL で 2 回抽出し、飽和塩化アンモニウム水溶液について飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液：塩化メチレン/ヘキサン = 1/1) により目的化合物 2 - R<sup>c</sup> を得た。収量は 2.28 g (0.89 mmol) であり、収率は 70% であった。

本化合物は文献未記載の新規化合物であり、そのスペクトルデータ等は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.41-7.27 (m, 80H), 6.80 (d, 4H, J = 2.1 Hz), 6.68-6.65 (m, 24H), 6.62 (t, 2H, J = 2.0 Hz), 6.57-6.55 (m, 12H), 5.00 (s, 32H), 4.95-4.93 (m, 24H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 160.1, 160.0, 159.6, 139.1, 138.9, 136.7, 128.5, 127.9, 127.5, 124.4; 110.6, 106.4, 106.3, 101.5, 89.1, 70.0, 69.9, 化合物 C<sub>210</sub>H<sub>178</sub>O<sub>28</sub> に対する分析、計算値：C, 80.08; H, 5.70; O, 14.22。実験値：C, 80.01; H, 5.79; O, 14.39; MS (MALDI-TOF) m/z 3172.5 (M+Na<sup>+</sup>).

【実施例 4】

【0027】

化学式 1 において R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> のいずれもが前記デンドロン群中の R<sup>a</sup> の化合物、すなわち下記の式 G 1 で表されるデドリマーの合成と物性；磁気攪拌装置、玉付き冷却管を備えた 20 mL の二口ナスフラスコを用意した。脱気乾燥後窒素雰囲気下乾燥トルエン 10 mL を入れ、ここに実施例 1 で合成した化合物 2 - R<sup>a</sup> を 250 mg (0.42 mmol)、テトラメチルジシラン (化合物 3) を 72 mg (0.60 mmol)、ビス(トリエチルホスフィン)ニッケルジクロライドを 4 mg (0.01 mmol) を加え (反応式 1 参照)、20 時間加熱還流攪拌した。反応後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出：トルエン/ヘキサン = 3/2 およびトルエン/ヘキサン = 3/1) により G 1 を単離し

10

20

30

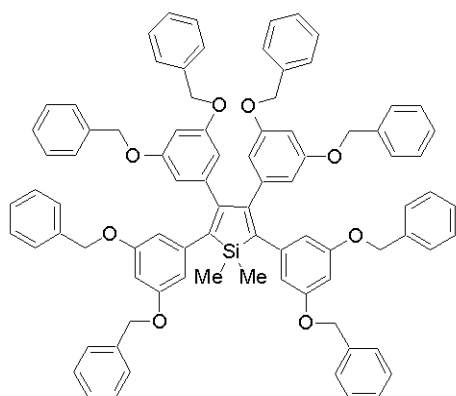
40

50

た。収量は130mg(0.103mmol)であり、収率は50%であった。

【0028】

【化7】



G 1

10

【0029】

G 1は文献未記載の新規化合物であり、そのスペクトルデータ等は以下の通りであった。  
 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, アセトン- $d_6$ ) 7.38-7.20 (m, 40H), 6.46-6.44 (m, 4H), 6.35 (d, 4H,  $J = 2.2$  Hz), 6.2 (d, 4H,  $J = 2.2$  Hz), 5.00 (s, 8H), 4.89 (s, 8H), 0.37 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz, アセトン- $d_6$ ) 160.6, 160.5, 154.9, 142.3, 142.1, 138.3, 138.1, 129.22, 129.18, 128.51, 128.47, 128.3, 128.2, 128.1, 109.8, 108.6, 101.8, 101.4, 70.7, 70.4, -3.7;  $^{29}\text{Si NMR}$  (60 MHz, アセトン- $d_6$ ) 8.1; MS (FAB)  $m/z$  1264 ( $M+H^+$ ).

20

【実施例5】

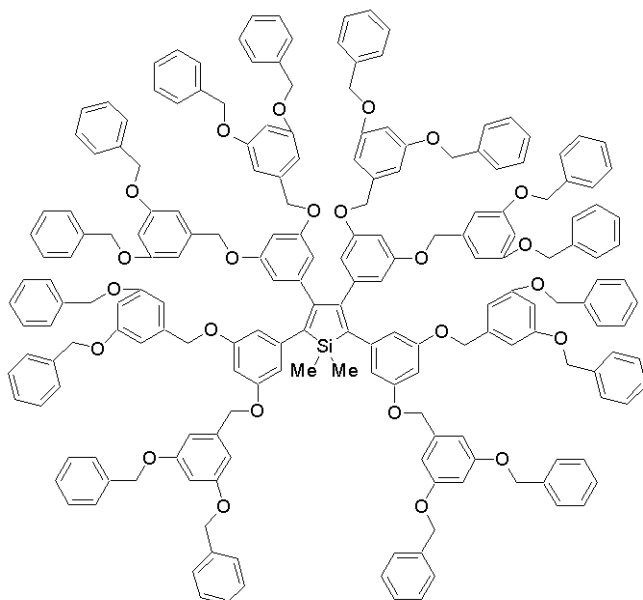
【0030】

化学式1において $R^1 \sim R^4$ のいずれもが前記デンドロン群中の $R^b$ の化合物、すなわち下記の式G2で表されるデドリマーの合成と物性; 磁気攪拌装置、玉付き冷却管を備えた20mLの二口ナスフラスコを用意した。脱気乾燥後窒素雰囲気下乾燥トルエン10mLを入れ、ここに実施例1で合成した化合物2- $R^b$ を502mg(0.34mmol)、前記化合物2を72mg(0.50mmol)、ビス(トリエチルホスフィン)ニッケルジクロライド4mg(0.01mmol)を加え、44時間加熱還流攪拌した(前記反応式1参照)。反応後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出:トルエン/ヘキサン=10/1およびトルエン/ヘキサン=3/1)よりG2を単離した。収量は240mg(0.08mmol)であり、収率は47%であった。

30

【0031】

## 【化 8】



10

G 2

## 【 0 0 3 2 】

G 2 は文献未記載の新規化合物であり、そのスペクトルデータ等は以下の通りであった。  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, アセトン -  $d_6$ ) 7.38-7.23 (m, 80H), 6.65-6.40 (m, 36H), 5.02-4.74 (m, 48H), 0.41 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, アセトン -  $d_6$ ) 160.92, 160.88, 160.7, 160.4, 154.8, 142.4, 142.0, 141.8, 140.6, 140.3, 138.1, 138.0, 129.17, 129.13, 128.53, 128.49, 128.4, 128.1, 108.7, 106.9, 102.1, 101.9, 70.8, 70.4, 70.3, -3.4;  $^{29}\text{Si}$ -NMR (60 MHz, アセトン -  $d_6$ ) 8.1, MS (MALDI-TOF)  $m/z$  2984.5 ( $M + \text{Na}^+$ ).

20

## 【実施例 6】

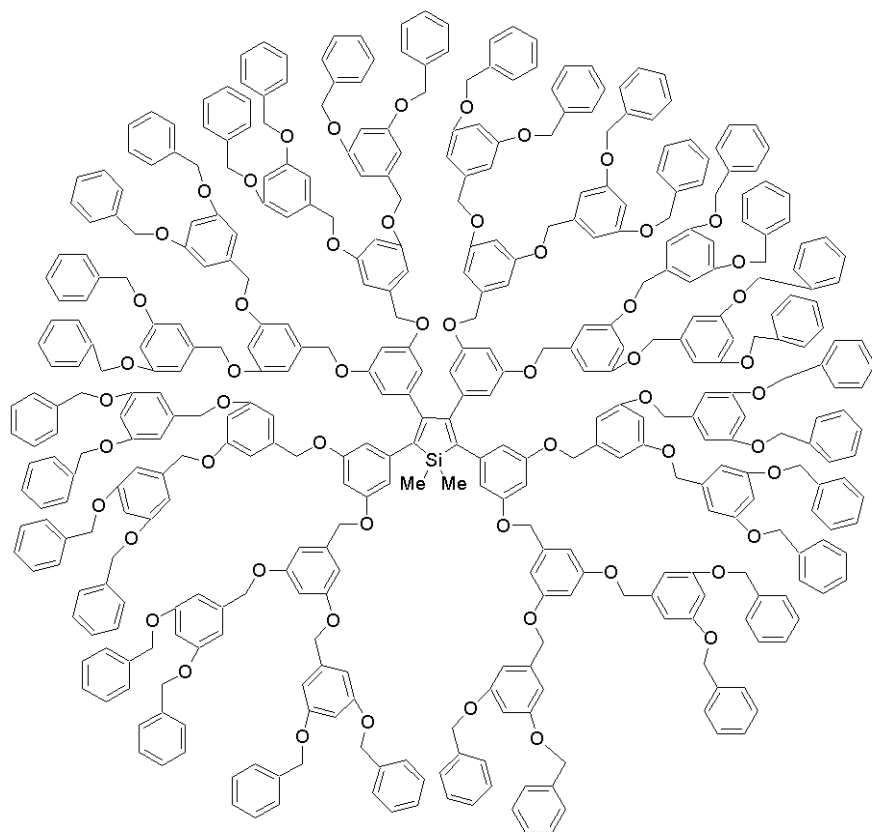
## 【 0 0 3 3 】

化学式 1 において  $R^1 \sim R^4$  のいずれもが前記 dendron 群中の  $R^c$  の化合物、すなわち下記の式 G 3 で表される dendrimer の合成と物性; 磁気攪拌装置、玉付き冷却管を備えた 20 mL の二口ナスフラスコを用意した。脱気乾燥後窒素雰囲気下乾燥トルエン 5 mL を入れ、ここに実施例 1 で合成した化合物 2 -  $R^c$  を 501 mg (0.16 mmol)、前記化合物 2 を 38 mg (0.32 mmol)、ビス(トリエチルホスフィン)ニッケルジクロライドを 6 mg (0.016 mmol)、196 時間加熱還流攪拌した(前記反応式 1 を参照)。反応後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出: 塩化メチレン/ヘキサン = 2/1 および塩化メチレン/ヘキサン = 3/1)より G 3 を単離した。収量は 68 mg (0.011 mmol) であり、収率は 13% であった。

30

## 【 0 0 3 4 】

## 【化9】



10

20

G 3

## 【0035】

G 3 は文献未収載の新規化合物であり、そのスペクトルデータ等は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, アセトン - d<sub>6</sub>) 7.32-7.20 (m, 160H), 6.68-6.36 (m, 84H), 4.92-4.64 (m, 112H), 0.38 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, アセトン - d<sub>6</sub>) 160.9, 160.8, 140.5, 140.4, 138.0, 129.2, 128.5, 128.4, 107.2, 106.8, 102.0, 70.4; <sup>29</sup>Si NMR (60 MHz, アセトン - d<sub>6</sub>) 7.9; MS (MALDI-TOF) m/z = 6465.0 (M + Ag<sup>+</sup>).

30

## 【0036】

化学式 1 において R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> がフェニル基である化合物 (G 0) と R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> が R<sup>a</sup> ~ R<sup>c</sup> である化合物、すなわち G 1 ~ G 3 の化合物の、紫外 - 可視光 (UV - Vis) 吸収 (ABS) 及び蛍光 (FLU) (シロールの吸収波長を励起光とした) の特性を表 1 及び図 1 に示す。このことから、蛍光波長は dendriマーの世代に関わらずほぼ同じであり、蛍光収率  $F_L$  は dendriマーの世代が大きくなるにしたがい、大幅に向上している。すなわちシロールの隔離が向上し、かつ、結晶化が抑制されていることが推測できる。

## 【0037】



【表 1】

シロールコアデンドリマーの光物理的特性<sup>a</sup>

化合物 (世代; G)	A B S		F L U		
	$\lambda_{max}$ / nm	$\epsilon / 10^4$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$	$\lambda_{max}$ / nm (ex. 360nm)	$\phi_{FL}$ <sup>b,c</sup>	$\phi_{FL}$ <sup>d</sup>
G 0	251 356	2.34 0.98	470	$6.7 \times 10^{-4}$	—
G 1	356	0.93	514	$4.2 \times 10^{-2}$	~100
G 2	278 358	3.85 0.87	515	0.11	51
G 3	278 358	7.64 0.7	500	0.15	21

a 塩化メチレン中. b 硫酸キニーネを参照化合物とした. c コア部分のシロール環を励起した. d デンドロンユニットのポリ(ベンジルエーテル)部を励起した場合のコア部シロール環へのエネルギー移動効率

10

## 【0038】

図1において、280nm付近はベンジルエーテルデンドロンユニットの吸収である。デンドリマーの世代が大きくなる(G1 G3)につれて吸収強度が増加している。また350nm付近はデンドリマーコア部分のシロール環の吸収である。デンドリマーコア部のシロール環を光励起すると(励起波長: 350nm)、500nm付近にシロール環からのけい光が観測される。けい光波長位置は、デンドリマーの世代(G1 G3)に関わらずほぼ同じである。

20

## 【0039】

図2は化合物G2について励起光をベンジルエーテルデンドロンユニットの吸収光280nmとした場合と、シロール環の吸収光360nmとした場合の蛍光特性を示す。280nmの励起の方が発光強度が大きく、デンドリマーとすることによりシロールの発光特性が顕著に改善されていることが分かる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0040】

本発明の活用例として、シロールの発光特性の顕著な改善と、デンドロンユニットによる高い溶解性により、蛍光材料としての利用が可能である。

30

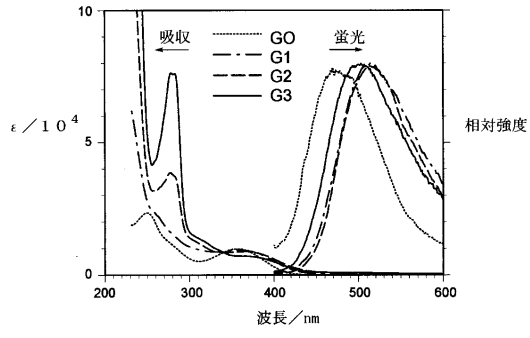
## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

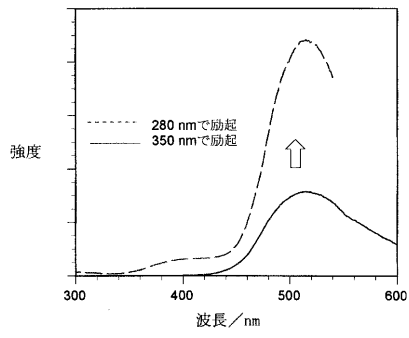
【図1】本発明のデンドリマーG1、G2及びG3のUV-可視光吸収と励起光360nmによる蛍光特性

【図2】デンドリマーG2の光依存性: 280nm(デンドロンの吸収)又は360nm(シロールコアの吸収)で励起発光強度の励起

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 櫻井 英樹

宮城県仙台市青葉区中山3 - 4 - 28

審査官 富永 保

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )