

フロー光化学反応に向けた多孔性高分子モノリス中でのフォトン・アップコンバージョン

(九大工¹・九大院工²・京大院理³・名大 IMaSS⁴・京大 iCeMS⁵・JST PRESTO⁶・JST CREST⁷) ○中川 さくら¹・松本 尚士²・宇治 雅記²・金森 主祥^{3,6}・中西 和樹^{4,5}・楊井 伸浩^{2,7}

Photon upconverting porous polymer monoliths for flow photochemistry (¹*Sch. Eng., Kyushu Univ.*, ²*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, ³*Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.*, ⁴*IMaSS, Nagoya Univ.*, ⁵*iCeMS, Kyoto Univ.*, ⁶*PRESTO, JST*, ⁷*CREST, JST*) ○Sakura Nakagawa¹, Naoto Matsumoto², Masanori Uji², Kazuyoshi Kanamori^{3,6}, Kazuki Nakanishi^{4,5}, Nobuhiro Yanai^{2,7}

Ultraviolet (UV) light is useful in driving various photochemical reactions. However, it is impractical due to the limited UV light sources and the low UV transmittance of reaction vessels. As an alternative route, triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) is one of the methods to generate UV light from visible light,¹⁾ but photoreactions using UC from visible to UV light have only been reported in solution systems. Here, we report on the development of solid-state porous polymer monoliths that exhibit TTA-UC from visible to UV light for application to flow photochemical reactions. The monolith is a porous material with μm -scale co-continuous structures, enabling the use of flow systems. It was synthesized by polymerizing styrene dissolving a ketocoumarin derivative (donor) and a naphthalene derivative (acceptor)²⁾ (Fig. 1). UC emission in the UV region was observed when 445 nm CW laser was irradiated to the monoliths. Reactions requiring UV light are expected to be driven by visible light.

Keywords : Photon upconversion; Triplet-triplet annihilation; Monoliths; Polymer

紫外光は幅広い光化学反応の駆動に有用であるが、光源の効率や反応容器の紫外光透過率の低さにより利用が困難である。一方、三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) は、可視光を紫外光に変換する方法の一つであり、新たな紫外光生成法として注目を集めている¹⁾。しかし可視光から紫外光への TTA-UC を用いた光反応は溶液系でしか報告されておらず、連続した光反応の達成に向け固体材料の開発が望まれてきた。そこで本研究では、可視光から紫外光への TTA-UC を示す多孔質モノリス材料の開発と光反応への応用に着目した。ドナーとしてケトクマリン誘導体、アクセプターとしてナフタレン誘導体²⁾をモノマーに溶解させて重合し、 μm スケールの共連続構造を有する多孔質ポリマーモノリスを作製した (Fig. 1)。モノリスに 445 nm の CW レーザーを照射すると紫外域に UC 発光が確認された。これにより、紫外光を必要とする光反応が可視光照射で駆動可能となることが期待される。

1) M. Uji, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202301506.

2) M. Uji, et al., *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 4558-4562.

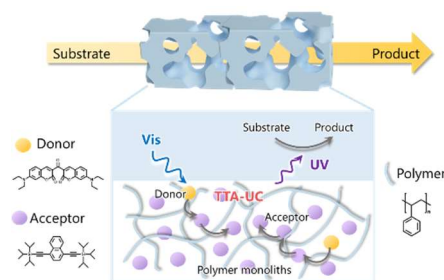


Fig. 1 Schematic diagram of polymer monoliths for flow chemistry.