



非共有結合性相互作用が引き起こす蛍光性 π 共役系分子の 発光挙動変化

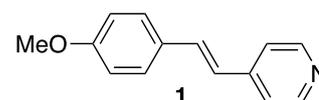
Change of Photoluminescence Behavior of π -Conjugated Molecules by Noncovalent Interaction

吉越 裕介、山川 健司（東大院薬）、金井 求（東大院薬）、
國信 洋一郎（九大先導研）

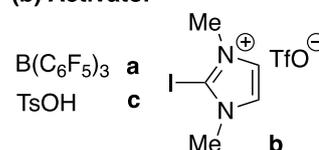
1. 緒言

有機蛍光材料は、軽量、柔軟、かつ多様な蛍光色を容易に発現できるという点で、無機蛍光材料を凌駕する光機能材料である。その分子構造の多くは、ドナー-アクセプター構造を含む広い π 共役系を基本骨格とする。この骨格に様々な置換基を導入することで、目的の蛍光色を付与できる。一方で、そのような化合物の合成には多段階を必要とする点が問題である。我々は、比較的単純な π 共役系分子に、それらと非共有結合性相互作用を起こす分子（活性化剤）を混ぜることで、簡便に様々な蛍光色を示す固体蛍光材料を開発した。

(a) π -Conjugated Molecule



(b) Activator

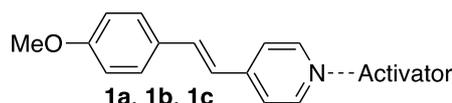


2. 結果と考察

蛍光性錯体の合成には、 π 共役系分子 **1** ならびに活性化剤である Lewis 酸 **a**、ハロゲン結合供与体 **b** およびブレンステッド酸 **c** を用いた (Figure 1a, b)。活性化剤 **a**, **b** および **c** は、それぞれ π 共役系分子 **1** と Lewis 酸-塩基相互作用、ハロゲン結合およびブレンステッド酸-塩基相互作用を起こし、錯体 **1a**, **1b** および **1c** を形成する (Figure 1c)。

1 の固体では青紫色 ($\lambda_{em} = 457$ nm) の蛍光発光を示したが、**1a** の固体では黄緑色 ($\lambda_{em} = 512$ nm) に変化し、 $\Delta\lambda_{em} = 55$ nm の赤方偏移を観測した (Figure 1d)。その他の組み合わせでも赤方偏移を観測した ($\Delta\lambda_{em} = 20-25$ nm)。量子化学計算の結果、非共有結合性相互作用した錯体 **1a** は、**1** と比較して HOMO-LUMO ギャップが狭くなることが分かった。この結果より、これらの赤方偏移は錯形成によるものであると考えている。また、特に **1b** の場合は、量子収率が向上した ($\Phi_F = 0.16$ (**1**), 0.25 (**1b**))。これは錯形成にともなって、固体の充填構造が変化したためであると考察した。本手法を、固体で赤色発光を示す有機蛍光分子の合成に適用したので、合わせて発表する。

(c) Complex



(d) Solid-state Fluorescent Spectra

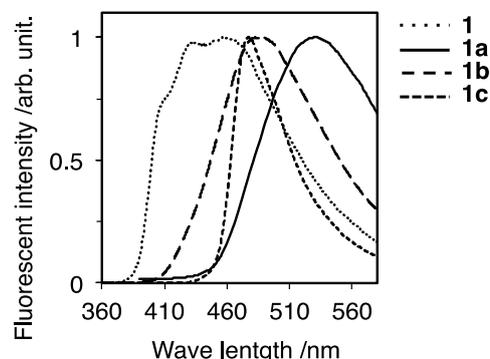


Figure 1. (a) π 共役系分子 **1** の構造; (b) 活性化剤 **a**, **b** および **c** の構造; (c) 蛍光性錯体 **1a**, **1b** および **1c** の構造; (d) **1**, **1a**, **1b** および **1c**

<参考文献>

1) Yamakawa, T.; Yoshigoe, Y.; Wang, Z.; Kanai, M.; Kuninobu, Y. submitted.

発表者紹介

氏名 吉越 裕介 (よしごえ ゆうすけ)
所属 九州大学 先導物質化学研究所
役職 学術研究員
研究室 國信研究室

