

【緒言】 歪んだ構造を持つ蛍光色素は一般的な剛直性の高い分子骨格では創出できない特異的な光学物性を示す。例えば、ヘキサフェニルシロールはその歪み構造ゆえに液体状態では発光を示さないが、媒体の粘度が増加するに伴い、分子運動が抑制されることで蛍光強度が増強するといったユニークな性質を示す。以前の研究より、ジエテニルピロール (DEP) 誘導体は、光励起すると歪み構造から平面構造へと振動緩和することで、大きなストークスシフトを示すことを明らかにしている (Figure 2)。本骨格は中心の環窒素や側鎖のエテニル末端に様々な置換基導入が容易であるため、分子構造のねじれに起因する発光特性変化を精査するには適した骨格であるといえる。特に分子構造とストークスシフトの相関を知ることは興味深い。そこで本研究では、DEP 分子のねじれ誘起に伴った溶液・固体状態における光物理化学特性変化を調べた。

【研究結果】 溶液状態における分光特性を調べた。分子 **1-H**、**2-H** の環窒素にアルキル基を導入した場合、吸収極大波長の大きな短波長シフトが観察された。一方、DEP 誘導体 **1-R** のエテニル末端をベンゼン環からナフタレン環に環拡張した場合 (**2-R**)、吸収波長はほとんど変化しないものの、発光波長が長波長側にシフトする挙動が観察され、ストークスシフトが大きく変化することを明らかにした (Table)。DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) から、①N-アルキル化すると分子構造がねじれることで基底状態における有効共役長が減少し、②末端の芳香環をナフチル基にすると、励起状態で平面安定化した際の有効共役長が誘導体 **1-R** よりも増大することが示唆された。

続いて、誘導体 **1** の固体状態における発光特性を調べたところ、環窒素上の置換基が嵩高くなるに従って、発光量子収率の増大ならびに短波長シフトの様子が確認された。**1-Et** に至っては、発光極大波長が溶液状態とほぼ同じ発光を示し、非常に高い発光量子収率 ($\Phi_f = 0.73$) を示した。これは立体的に嵩高い置換基を導入したことにより、効果的なエキシマー形成阻害が起こったためである。実際に、X線構造解析の結果もこのことを示唆している。

以上の結果より、分子の歪み構造ならびに共役構造を調整することで、溶液状態におけるストークスシフトならびに固体状態における発光特性の制御が可能になることを見出した。

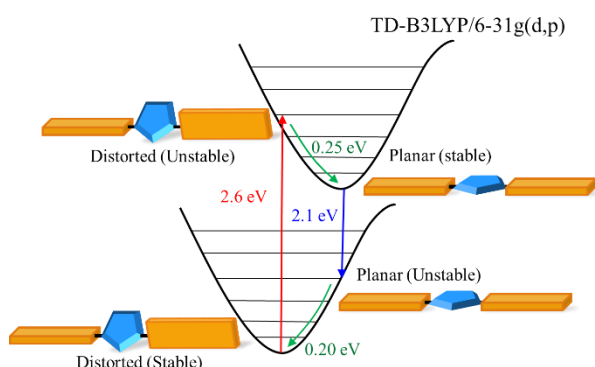


Figure. DEP **1-H** の励起ダイナミクス

Table. DEP 分子の分光特性^a

	$\lambda_{\text{abs.}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{fl.}} / \text{nm}$	Stokes Shift / cm^{-1}	Φ_f
1-H	411	506(620) ^b	4600	0.20 (0.14) ^b
1-Me	389	508(577) ^b	6000	0.03 (0.23) ^b
1-Et	378	513(526) ^b	7000	0.02 (0.73) ^b
2-H	413	563	6500	0.08
2-Me	394	551	7200	0.03
2-Et	384	559	8200	0.02

a: CH₂Cl₂中 b: 固体状態 Φ_f : 蛍光量子収率

文献 1) K. S. Wong, *et al.*, *J. Phys. Chem. Chem. B*, **2005**, 109, 1135–1140.

2) S. Yokoyama, N. Nishiwaki, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 1192–1200.