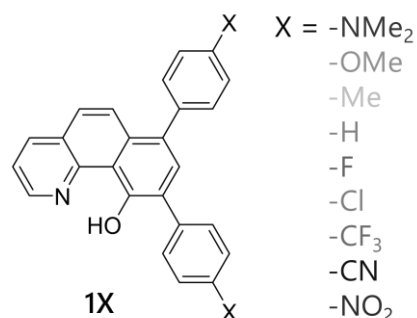


分子性化合物の励起状態における構造は基底状態のものとは異なるため、励起状態で起こる構造変化は、発光性を特徴づける重要な要素のひとつである。本研究では、このような励起状態における動的な構造変化に着目し、新たな蛍光性化合物群の創出を行った。

### 励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 型化合物の励起状態構造制御

ルイス酸である水素イオンが励起状態において分子内の別の位置へと移動する ESIPT の発現には、励起遷移に伴う電荷分布の変化が重要である。そこで、電子遷移の電荷移動性を通して ESIPT 挙動を制御することを目的として、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン (HBq) の7および9位に様々な置換基をもつフェニル誘導体基を導入した一連の誘導体 (1X) を合成した。いずれの誘導体も室温希薄溶液状態において 400 nm



付近に可視光吸収と、それより大きく低エネルギー化した橙～赤色の蛍光を示した。最も電子求引的なニトロ基をもつ 1NO<sub>2</sub> では、吸収・蛍光スペクトルパラメーターや、蛍光および非蛍光速度定数が他の誘導体のもとは大きく異なった。さらに、1NO<sub>2</sub> からの蛍光は、他の 1X にはない溶媒依存性を見せた。TD-DFT 計算の結果から、1NO<sub>2</sub> の最低エネルギー励起遷移は HBq 部位から導入した置換基への分子内電荷移動遷移に由来し、励起状態で非 ESIPT 型の構造変化が起こると示唆された。以上より、導入する置換基の電子性を通して、同一骨格であっても異なる励起状態構造変化を誘起することに成功した。

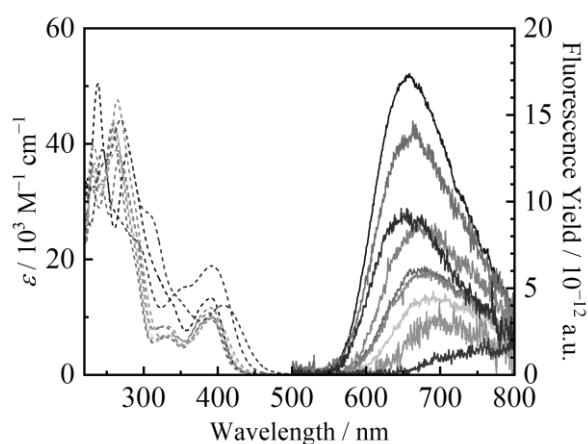


図 1. 室温ジクロロメタン中における 1X の吸収 (破線)・蛍光スペクトル (実線,  $\lambda_{\text{ex}} = 375\text{--}415\text{ nm}$ ).

### ニトロ基を有する蛍光ソルバトクロミック化合物群の創出

1NO<sub>2</sub> における電子遷移が大きく電荷分離した励起状態を与えると考え、その部分構造を抽出した化合物 2 を合成した。実際に、2 の吸収挙動は溶媒極性にほとんど依存しない一方で、蛍光はその極大が溶媒極性に依って 490–630 nm まで変化する大きなソルバトクロミズムを示した。また、これらのスペクトル挙動から 2 の励起および基底状態における電気双極子モーメントをそれぞれ 9.6、1.1 D と決定した。以上より、励起状態における大きな電気双極子を安定化する溶媒和構造の変化を通して、化合物の発光性を制御した。

