

会合誘起増強発光を示すシアノスチルベン誘導体の蛍光変化

(信州大教育) ○藤森隼一, 伊藤冬樹

Fluorescence spectra of cyanostilbene derivative with aggregation induced enhanced emission

(Shinshu University) ○Jun-ichi Fujimori, Fuyuki Ito

【序】 近年、溶液中では低蛍光量子収率であるにもかかわらず、結晶やナノ粒子の形成によって高い蛍光量子収率を示す分子が報告されている[1]. この現象は会合誘起増強発光 (AIEE) と呼ばれており、分子の会合によって分子内回転運動が抑制されたことにともなう放射過程の増大に起因するといわれている. 我々は、AIEE を示すシアノスチルベン誘導体である 1-cyano-*trans*-1,2-bis-(4'-methylbiphenyl)ethylen (CN-MBE, 図 1) の蛍光強度変化をプローブとし、結晶生成初期過程に関する研究を進めてきている. 結晶生成過程において蛍光スペクトルは変化していくことを確認している. しかしながら、CN-MBE の発光種の帰属は明確ではない. 本研究では、高分子媒体中や溶液中での CN-MBE の蛍光スペクトルの温度依存性に基づいて、分子構造の変化と蛍光挙動について検討した.

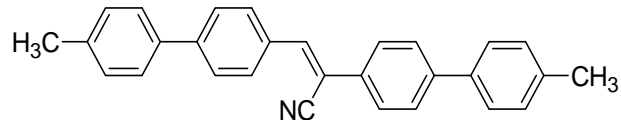


図 1. CN-MBE の分子構造.

【実験】 CN-MBE は、鈴木カップリングおよび Knoevenagel 反応によって合成した. 高分子媒体としてポリメタクリル酸メチル (PMMA) を適用し、キャスト法によって薄膜を調製した. また 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) 溶液を調製した. 蛍光スペクトルは、RF-5300PC を用いて測定した.

【結果および考察】 図 2 に、CN-MBE を分散させた PMMA 薄膜の蛍光スペクトルの濃度依存性を示す. 0.1 mol% 以下のスペクトルは、440 nm 付近にピークおよび 420-430 nm 付近に肩を示した. 濃度増加とともに 420-430 nm 付近の蛍光強度は減少し、ピークは 15 nm レッドシフトした. 0.5 mol% 以上のスペクトルは 470 nm 付近にピークを示した. 次に、CN-MBE を分散させた PMMA 薄膜の蛍光励起スペクトルを測定した. 観測波長は 400, 450, 490 nm とした. 0.1 mol% 以下では、全ての観測波長において 355 nm にピークを示したことから同一の分子種からの発光であることを示唆している. また、波長 355 nm の強度は、濃度増加にともない増加した. 一方、0.5 mol% 以上では、全ての観測波長において、370 nm にピークを示した. また、観測波長 490 nm では 440 nm にピークが観測された. 観測波長 490 nm

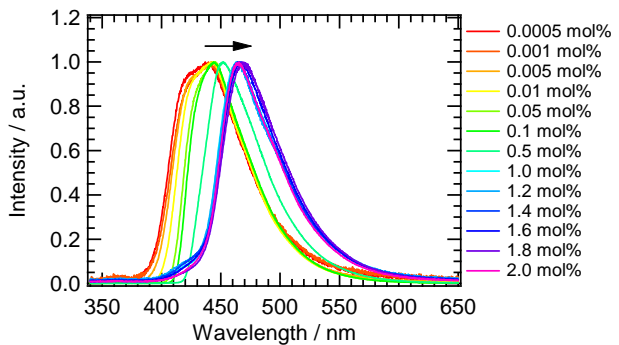


図 2. CN-MBE を分散させた PMMA 薄膜の蛍光スペクトルの分散濃度依存性.

では、0.5 mol% 以上で観測されたスペクトルは 0.1 mol% 以下で観測されたものに比べ、

370 nm 付近の強度は減少し、440 nm 付近の強度は増加した。Park らは CN-MBE の単量体としてねじれ形と平面形の存在を報告している[1]。ねじれ形単量体は、フェニル基およびスチルベンの C-C 結合が 47-49 °程度ねじれている。ねじれ形単量体および平面形単量体は、それぞれ 340 および 366 nm に吸収のピークを示すと報告されている。観測されたスペクトルは 355 nm にピークを示すことから、340 および 366 nm にピークを有するスペクトルの重ね合わせであると仮定すると、観測された発光は、2種類の配座異性体に由来するものであると考えられる。これは、PMMA の高分子鎖によって単量体として捕捉され、さらに、分子運動可能な自由体積が少ないために、C=C まわりの回転運動やフェニル基のねじれ運動の抑制による無輻射失活過程の減少にともなう蛍光強度の増加に起因すると考えられる。また、0.5 mol%以上の薄膜内では、長波長側に発光を示したことから、J-会合体が存在することを示唆している[1]。

次に溶液中での蛍光挙動について検討するために、CN-MBE の MTHF 溶液中での蛍光スペクトルの温度依存性を観測した。結果を図 3 に示す。蛍光スペクトルは 420, 450 nm 付近にピークおよび 380 nm 付近に肩を有する明確な二重蛍光を示した。PMMA 薄膜において観測された蛍光スペクトルと比較すると、観測されたピーク波長はほぼ一致する。温度変化にともなう分子構造の変化について検討するため、観測された蛍光スペクトルから、380 nm の 450 nm に対する蛍光強度比の温度依存性を算出した。これらの発光は、それぞれ、ねじれ形単量体および平面形単量体に由来する。蛍光強度比は、109-116 K の範囲では増加し、その後減少した。139-181 K では急激に減少した。MTHF の融点は 137 K であり、これは蛍光強度比が減少し始めた温度にほぼ対応する。蛍光強度比はそれぞれの蛍光放射速度定数の比と等価であると仮定して蛍光強度比にアレニウスプロットを適用したところ、139-181 K における活性化エネルギーは 0.34 kJ mol⁻¹ と見積もられた。スチルベンの *cis-trans* 異性化の活性化エネルギーは 14.2 kJ mol⁻¹ と報告されている[2]。したがって、無輻射遷移を誘起するモードは、CN-MBE の *cis-trans* 異性化ではなく、フェニル基のねじれ運動に起因したものと推測される。以上より、AIEE 現象は、分子運動の凍結にともなう無輻射失活の抑制であり、会合化の影響は、回転運動範囲の減少による蛍光放射確率の増加と、分子の平面化にともなって形成された会合体による許容遷移状態からの蛍光放射に基づいたものであると考えられる。

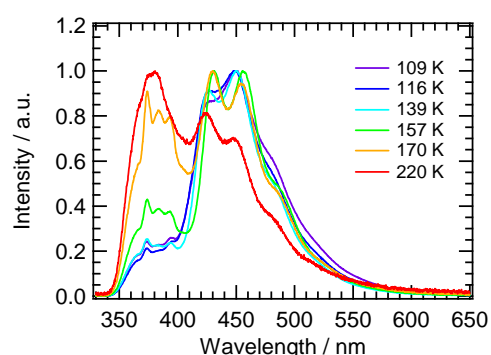


図 3. CN-MBE/MTHF の蛍光スペクトルの温度依存性.

【参考文献】

- [1] B.-K. An et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14410 (2002).
 [2] C.-W. Chang et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 15146 (2012).