

シアノ環置換ジフェニルポリエンの結晶構造と発光特性

(産総研 電子光技術*, 産総研 ナノシステム**)

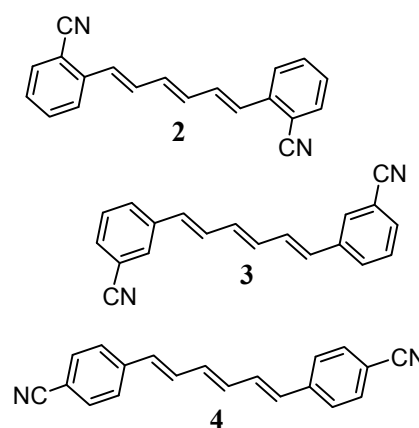
○園田与理子*, 後藤みどり**, 則包恭央*, 阿澄玲子*

Crystal structures and fluorescence emission properties of cyano-substituted diphenylpolyenes (AIST ESPRIT*, AIST NRI**) ○Yoriko Sonoda,* Midori Goto,** Yasuo Norikane,* Reiko Azumi*

有機分子の固体状態における発光特性は光化学的な基礎分野のみならず、新規発光素子等の開発を目的とした応用分野においても多大な興味を持たれ、現在精力的な研究が進められている。しかし固体での光物性発現には励起状態における分子間(軌道)相互作用が強く影響するため、構造物性相関は溶液中よりはるかに複雑であり、なお未解明な点も多い。有機固体における構造物性相関の更なる理解には、ある適当な分子骨格に種々の置換基を導入した一連の分子群を対象とする、結晶構造と発光特性の系統的な研究が必要である。

本研究では蛍光性分子骨格 1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン **1** (図略)のベンゼン環の2,3または4位にシアノ基を対称的に置換した **2-4** について、固体状態での発光特性を調査し、溶液中のデータと比較した。また単結晶 X 線構造解析により各分子の結晶中での分子構造及び配列を明らかにした。これらの結果に基づき、**2-4** の固体光物性と結晶構造の相関を考察した[1]。

2-4 はシアノベンズアルデヒドと 2-ブテン-1,4-ビス(トリフェニルホスホニウム クロライド) の Wittig 反応で合成しトルエンからの再結晶で精製した。再結晶品をアセトニトリルに溶解し溶媒を室温・暗所で蒸散させて X 線構造解析可能な単結晶を得た(**2**: mp 220 °C; **3**: mp 225 °C; **4**: mp 247 °C)。溶液中のスペクトルは高希釈条件下で測定し、固体におけるスペクトル測定は全て微結晶サンプルを用い室温空気中で行った。

TABLE 1. Absorption and fluorescence data of **2-4**

	in methylenecyclohexane solution			in the microcrystalline state		
	2	3	4	2	3	4
λ_a (nm)	368	357	374	445	431	450
λ_f (nm)	441	428	450	535	469	525
ΔE_{ss} (cm ⁻¹) ^a	4498	4647	4516	3780	1880	3174
ϕ_f	0.73	0.61	0.63	0.007	0.015	0.003
τ_s (ns)	6.4	7.6	7.5	0.67 ^b	1.5	0.55 ^b
k_f (s ⁻¹) ^c	1.2 x 10 ⁸	8.0 x 10 ⁷	8.3 x 10 ⁷	1.0 x 10 ⁷	1.0 x 10 ⁷	5.4 x 10 ⁶
k_{nr} (s ⁻¹) ^d	4.2 x 10 ⁷	5.2 x 10 ⁷	5.0 x 10 ⁷	1.5 x 10 ⁹	6.5 x 10 ⁸	1.8 x 10 ⁹

^aStokes shifts calculated from λ_a and λ_f . ^bIntensity weighted mean lifetimes.^cRadiative rate constants: $k_f = \phi_f/\tau_s$. ^dNonradiative rate constants: $k_{nr} = (1-\phi_f)/\tau_s$.

表 1 に **2-4** のメチルシクロヘキサン中及び固体状態での分光データをまとめた。溶液中での **2-4** の吸収極大波長(λ_a)は **3**→**2**→**4** の順で長波長側にシフトした。量子化学計算 (TD-B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p))により真空中の垂直励起エネルギーを算出したところ、**2, 3, 4** の基底状態 S_0 からの最低遷移エネルギーはそれぞれ 406 nm (最低励起一重項状態 S_1), 387 nm (S_1), 416 nm (S_1)となり、全ての場合で S_1 の主配置は HOMO→LUMO 遷移となった。これらの計算値はメチルシクロヘキサン中の λ_a の実測値と比較的よく一致した。これは **3**→**2**→**4** の吸収の長波長シフトが主にシアノ基のメソメリー(共鳴)効果に起因することを示す。一方、蛍光極大波長(λ_f)も λ_a と同様 **3**→**2**→**4** の順で長波長シフトした。 λ_a と λ_f から算出したストークスシフト(ΔE_{ss})は **2-4** で同様の値であった。蛍光減衰曲線はいずれも単一指数関数で解析可能で蛍光寿命(τ_s) 6~8 ns を与えることから、発光起源は単分子的と考えられる。

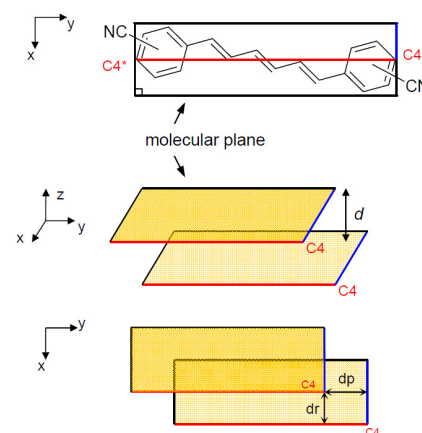
固体での λ_a には **2-4** で大きな差は見られなかったが、 λ_f は **2, 4** では **3** より大幅に長波長に観測された。蛍光減衰挙動は **3** では単純で減衰曲線は τ_s 一成分で解析できたが、**2, 4** ではより複雑で τ_s は多成分となった。以上より **3** の固体発光は単分子由来、**2, 4** の蛍光はエキサイマー由来と帰属される。**2, 4** でより顕著なブロードな蛍光スペクトル形状もこれと矛盾しない。

X 線解析により、**2-4** とも単位格子内には結晶学的に独立な二分子(A, B)が存在することが示された。構造構築にシアノ基の窒素原子とベンゼン環またはトリエンの水素原子が関与する CH \cdots N 水素結合が重要である点はこの結晶でも同様と考えられるが、分子配列は **2-4** で大きく異なっていた。すなわち、A, B の最小二乗分子平面のなす二面角は **2, 4** では 22-58°であるのに対し **3** では 82°と直角に近かった。また、積層する隣接二分子(A と A または B と B)について、分子平面間の距離(d)と分子長軸及び短軸方向へのずれ(それぞれ dp , dr)を表 2 にまとめた。表より **3** では dp , dr ともに **2, 4** での値より明らかに大きいことが分かる。この構造的特徴の相違に起因して、**2, 4** では励起状態での分子間に有効な π - π 軌道相互作用が生じエキサイマー形成に至ったが、**3** では相互作用が小さく単分子的発光が観測されたと考えられる。

TABLE 2. Intermolecular distances and displacements for the nearest stacking molecules in crystals 2-4

	molecule	distance ^a		displacement ^a	
		d	dp	dr	
2	A ^b	3.42	1.02	1.90	
	B ^b	3.45	1.08	1.80	
3	A	3.45	3.68	2.15	
	B	3.02	3.36	3.10	
4	A	3.56	1.17	1.16	
	B	3.43	1.02	1.59	

^aIn Å. ^bCrystallographically independent two molecules.



[1] Y. Sonoda, M. Goto, Y. Norikane, and R. Azumi, *Cryst. Growth Des.*, in press (DOI: 10.1021/cg5009363)