

凝集誘起発光を示すスチルベン誘導体の 蛍光スペクトルと蛍光寿命の粘度効果

(九大院理¹・千葉工大工²)

○藤本有紀¹・古川一輝¹・山本典史²・関谷博¹

Dependence of viscosity on fluorescence spectrum and lifetime of a stilbene derivative exhibiting aggregation induced enhancement of emission

(Kyushu Univ.¹, Chiba Inst. Tech.²)

○Y.Fujimoto¹, K. Furukawa¹, N. Yamamoto², H. Sekiya¹

[緒言] 近年、溶液中で蛍光をほとんど出さないが、凝集体になると強い蛍光を発する凝集誘起発光

(Aggregation-Induced Emission Enhancement :AIEE)

に興味もたれている。THF溶液中の1-cyano-trans-1,2-bis-(4'-methylbiphenyl)ethylene (CN-MBE; 図1)の蛍光量子収率 (Φ_f) の値は0.001であるが、ナノ粒子では0.690に増大し、AIEEを示す[1]。CN-MBEは二つのビフェニル分子がC-C単結合を介して繋がれているため、様々なコンフォメーションをとることができる。AnとParkは、溶液中でCN-MBEはねじれ構造をとり、凝集体になると平面構造をとると提案している[1]。しかしながら、CN-MBEのコンフォメーションについて詳細に研究した報告例はない。そこで、溶媒の粘度を変化させてCN-MBEの蛍光スペクトル、蛍光量子収率、蛍光寿命の測定、及び量子化学計算を行い、CN-MBEの励起状態のコンフォメーションと発光特性の間にどのような関係があるかについて調査した。

[実験]エタノール/グリセリン混合溶液 (グリセリン体積分率 0~93% ; $2.0 \times 10^{-6} \text{M}$) 中のCN-MBE について、蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトル、 Φ_f 値、蛍光寿命 (τ) の測定を行った。CN-MBEの構造、遷移エネルギー、振動子強度について、 $\omega\text{B97X-D/6-31+G(d,p)}$ 汎関数を用いて計算を行った。

[結果と考察] エタノール/グリセリン混合溶液中のCN-MBEの蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを図2に示す。これらのスペクトルの強度は溶媒の粘度 (η) が上昇するにつれ増加している。図3に示すように、 $\log \Phi_f$ 値を $\log \eta$ 値に対してプロ

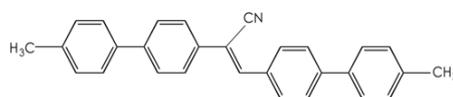


図 1 CN-MBE

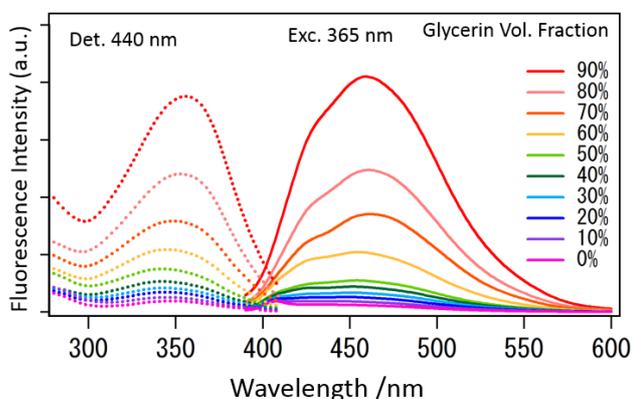


図 2 エタノール/グリセリン混合溶液中の CN-MBE の蛍光励起スペクトル(点線)と蛍光スペクトル(実線)

ットしたところ、低粘度の領域では粘度が高くなるにつれて蛍光強度が直線的に増加しており、Förster-Hoffmannの式によってフィッティングされたが、高粘度領域では直線からずれている。

CN-MBEの蛍光の減衰曲線は二重指数関数でフィッティングされ、二つの時定数 τ_1 、 τ_2 が得られた。頻度因子が大きい速い減衰成分(τ_1)の値は粘度が高くなるにつれて増加するが、頻度因子の小さい遅い減衰成分(τ_2)の値は粘度に依存しないことが分かった(図4)。これらの結果から、 τ_1 を与える分子は回転拡散の影響を強く受けており、 S_1 状態からの無輻射遷移速度は粘度が高くなるにつれて減少するが、 τ_2 を与える分子は回転拡散の影響を受けないことが明らかとなった。

気相のCN-MBEの $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の振動子強度(f 値)について、最適化構造と16個のモデル構造について量子化学計算を行なった(図5)。 f 値は一方のビフェニル部分が平面構造(II, III)の場合に大きな値(1.6)をとり、平面構造(I)では最大の f 値(1.8)をとる。 S_1 状態でビフェニルが平面構造の場合、C-C結合は二重結合性をもつため、ねじれ運動が妨げられると考えられる。以上の結果から、実験から得られた二つの減衰成分はCN-MBEのコンフォメーションの違いに起因すると考えられる。隣接した芳香環を繋いでいるC-C結合の二重結合性が弱い非平面的な構造をもつ分子は速い減衰成分、C-C結合の二重結合性が強い平面的な構造をもつ分子は遅い減衰成分を与えると推察される。本研究より、高粘度では平面構造に近いCN-MBEが存在し、凝集状態においても平面構造に近い分子が存在するために強い発光が観測されることが示唆された。

[1] B.-K. An, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14410 (2002).

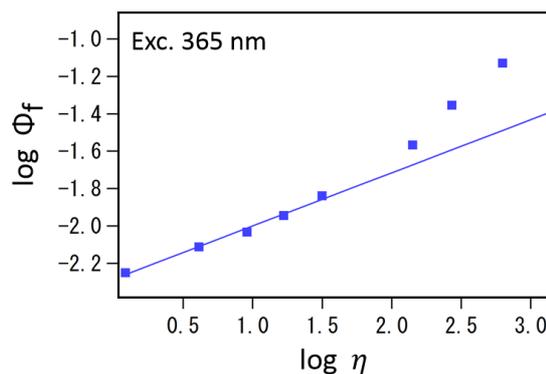


図3 蛍光量子収率 Φ_f の溶媒粘度(η)依存性

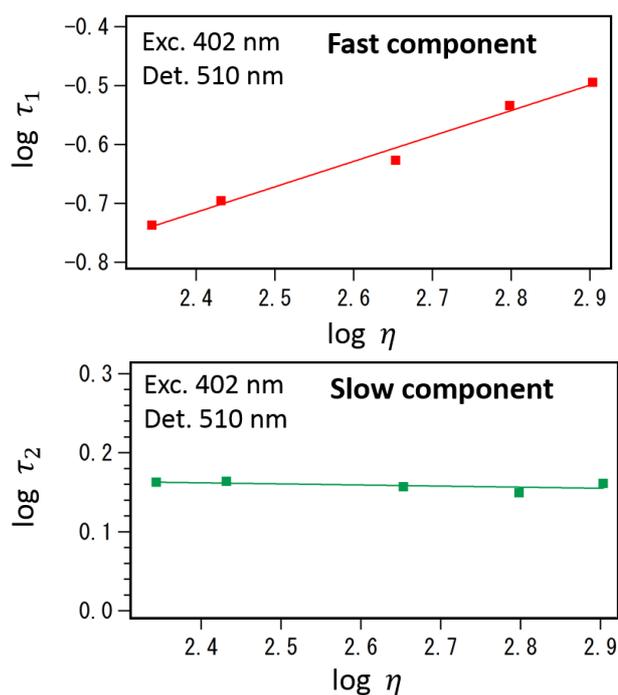


図4 蛍光寿命 τ の溶媒粘度(η)依存性

	Conformation	f
I		1.8
II		1.6
III		1.6
IV		0.0
Optimized		1.4

図5 CN-MBEの構造と振動子強度