

PEGエステル基を有するテトラフェニルエチレン： 凝集特性を示すAIE液体

東北大多元研

○武田貴志、山本俊介、三ツ石方也、芥川智行

Preparation and Photophysical Properties of Tetraphenylethylene with PEG Ester Units

○Takashi Takeda, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Tomoyuki Akutagawa
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

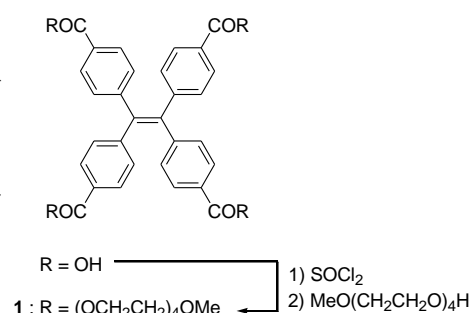
【Abstract】 Materials that exhibit aggregation-induced emission (AIE) have attracted considerable interest not only from a fundamental perspective but also with regard to practical applications. Typical organic fluorophores and AIE luminophores show fluorescence quenching and enhancement, respectively, by increasing in the concentration. While typical organic fluorophores easily form excimers in a high concentration solution that lose photoexcitation energy by nonradiative processes, the restricted motional freedom in AIE luminophores in the aggregate suppresses the nonradiative deactivation and increases the fluorescence intensity. A variety of AIE luminophores has been reported in solution phase, and liquid AIE luminophores has not been developed. Herein, we report a tetraphenylethylene (TPE) with PEG ester units (**1**) as a novel AIE liquid material. Compound **1** is a liquid at ambient condition due to the weak intermolecular interactions, which shows strong fluorescence based on AIE of TPE core through the restriction of the molecular motions even in the liquid state. Details on preparation, photophysical properties, and aggregation properties will be discussed.

【序】

凝集誘起発光(AIE)は、分子運動の抑制により発光特性が出現する現象であり、凝集すると発光が失われる一般的な発光性 π 電子材料とは異なる特性を示すことから近年注目を集めている^[1]。これまでに様々なAIE色素が開発されているが、AIE特性を有する液体化合物は報告されていない。我々は、テトラフェニルエチレン(TPE)にPEGエステル基を導入した化合物**1**が、室温で強いAIE発光を示す液体材料であることを明らかにした。また、**1**は水中でコロイドを形成し、ミセル・ベシクルの形成に由来する発光現象を示すことを見いだした。

【実験】

PEGエステルを有するTPEのは、Scheme 1に従い合成した。既知のTPEテトラカルボン酸を塩化チオニルで処理することで対応する酸塩化物としたのち^{[2],[3]}、PEG鎖を有するアルコールと反応させた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびリサイクルGPCにより精製し、**1**を単離した。



化合物 **1** の熱安定性および相転移は、熱重量分析(TG)および示差走査熱量分析(DSC)から検討した。**1** の液体薄膜および溶液状態の光学特性は、UV-Vis スペクトルおよび蛍光スペクトル測定から評価した。また、**1** の水中での凝集挙動は、動的光散乱(DLS)及び AFM による粒径測定およびペンダントドロップ法による臨界ミセル濃度測定から評価した。

【結果・考察】

1 の TG 測定から、300 °C まで熱分解を伴わず安定に存在することが確かめられた。図 1 は、**1** の DSC 曲線を示している。-60 °C 付近に液体—ガラス相転移に帰属される変曲点が観測され、化合物 **1** は高い熱安定性を有する液体化合物であることが確かめられた。同じアルキル鎖長を有する TPE テトラアルキルアミドは 250 °C、TPE テトラアルキルエステルは 60 °C に融点を示す事から^[3]、ねじれた π 電子系に由来する分子間相互作用の低下と凝集挙動の抑制、および流動性の高い末端 PEG 鎖の共同効果により、**1** が室温で液体状態を保持したと考えられる。

1 の発光挙動に関して、有機溶媒中では発光を示さなかった。一方、**1** の無溶媒液膜は明瞭な発光を示した(図 2)。この発光は、TPE の AIE 現象に典型的な発光挙動であり、分子運動の激しい液体状態であるにもかかわらず **1** が AIE が発現可能であることを示している。AIE 発光機構と液体状態における分子運動性を考慮すると、AIE 液体の発光特性を外部温度で制御できる可能性がある。実際、**1** の AIE 発光は、温度に応じて強度が変化することが確認され、現在その詳細を調査中である。

また、**1** は水中で強くシャープな発光挙動を示し、水中で、ある規則構造を有する秩序高い凝集構造を形成していることが示唆された。実際、**1** の水分散液は、チンダル現象を示し、DLS 測定から臨界ミセル濃度(2.9×10^{-4} M)以上において均一な粒径のミセルまたはベシクルが形成していることが確認された。

以上、我々は、EG エステル基を有するテトラフェニルエチレン(TPE) **1** が、AIE 現象を有する液体材料であることを明らかにした。

【参考文献】

- [1] Reviews: (a) Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5361–5388 (2011); (b) Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Commun.* 4332–4353 (2009).
 [2] N. B. Shustova, B. D. McCarthy and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20126–20129 (2011).
 [3] T. Takeda, S. Yamamoto, M. Mitsuishi and T. Akutagawa, *Org. Biomol. Chem.* **14**, 8922–8926 (2016).

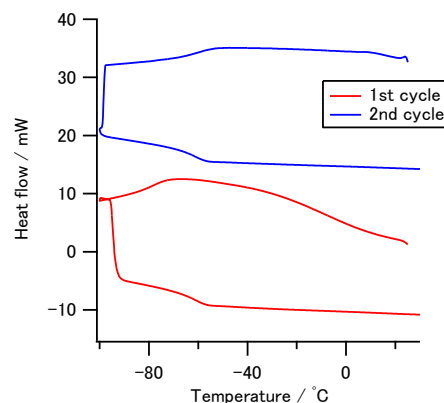


Fig. 1. DSC curves of **1**.

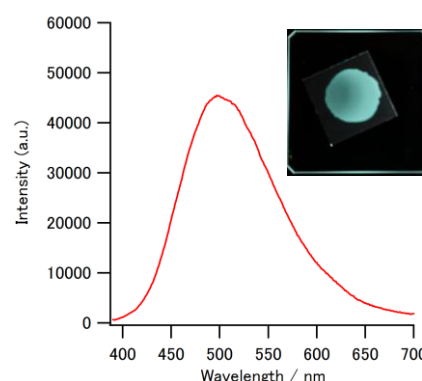


Fig. 2. Fluorescence spectra of liquid thin film of **1**.

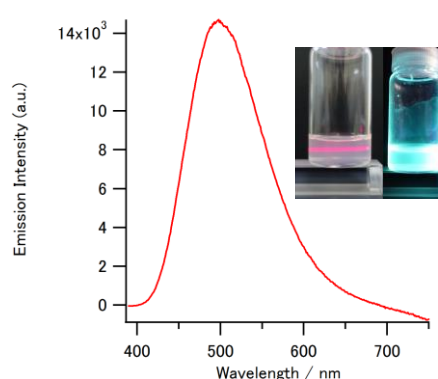


Fig. 3. Tindal scattering and fluorescence of dispersion liquid of **1** in H₂O.