

エキシプレックス発光性有機結晶：

1,4-ジシアノナフタレン-アレーン連結ダイアドの分子間および分子内エキシプレックスの生成

井 本 充 隆*¹・竹 田 元 則*²・池 田 浩*³
 松 井 康 哲*⁴・水 野 一 彦*⁵

1. はじめに¹⁻³⁾

光によって誘起される分子間⁴⁾および分子内⁵⁾エキシプレックスは電子供与体(ドナー)と電子受容体(アクセプター)から構成される。これらは化学反応、項間交差、電荷・電子移動、特有の発光などさまざまな興味深い化学的・物理的性質を示すため、特に溶液中において詳細な研究が行われてきた。しかし、有機機能性材料のひとつである発光性有機結晶⁶⁾にエキシプレックス発光を利用しようとする試みはこれまでほとんど行われていない。本稿では、ドナー-アクセプター連結ダイアドの基底状態におけるほどよい電荷移動(CT)相互作用を利用するという新しいコンセプトのもとに著者らが最近開拓した「エキシプレックス発光性有機結晶」の特徴を具体的に解説する。

2. 溶液中における分子内エキシプレックスの生成

まず著者らは、アクセプター部として1,4-ジシアノ-2-メチルナフタレン(DCMN)を、ドナー部

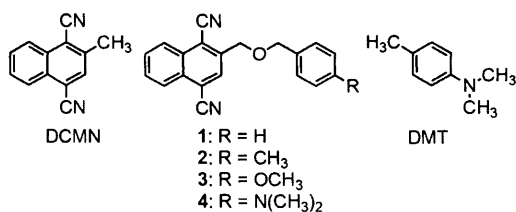


図1 1,4-ジシアノナフタレン-アレーンダイアド1-4と関連化合物

として種々のアレーン、具体的にはトルエン、*p*-キシレン、4-メトキシトルエン、および*N,N*-ジメチル-4-トルイジン(DMT)を選定し、それらをエーテル結合で連結したダイアド1-4を合成した(図1)。これらのダイアドの分子設計においては平山(*n*=3)ルール⁷⁾を参考にし、さらに柔軟性の高いエーテル鎖でドナー部とアクセプター部を連結することによって、効率よく分子内エキシプレックスを形成することを狙った。

以下、DCMNおよびダイアド1-4の溶液中の吸収・蛍光特性を中心に説明する。DCMNの結晶およびシクロヘキサン溶液はともに無色で、シクロヘキサン溶液を320 nm光で励起すると、350 nm付近に強い励起モノマー発光が観測された(図2、黒色、細線)。

フェニル基をドナー部としたダイアド1は、320 nm照射によりDCMN部からの励起モノマー発光のみを350 nmに示し、エキシプレックス発光はほとんどなかった(図3、灰色、細線)。蛍光寿命を測定したところ、励起モノマー発光の成分のみが検出され、エキシプレックス発光

*¹Mitsutaka Imoto セイカ株式会社 研究開発本部 本部長補佐 博士(工学)

*²Motonori Takeda 同上 専務取締役 工学博士

*³Hiroshi Ikeda 大阪府立大学大学院工学研究科(兼任 大阪府立大学21世紀科学研究機構分子エレクトロニックデバイス研究所) 教授 理学博士

*⁴Yasunori Matsui 同上 博士後期課程 在学中

*⁵Kazuhiko Mizuno 同上(兼任 大阪府立大学21世紀科学研究機構分子エレクトロニックデバイス研究所) 教授 工学博士

Organic Crystals That Emit Fluorescence via Exciplexes: Formation of Inter- and Intramolecular Exciplexes of 1,4-Dicyanonaphthalene-Arene Dyad

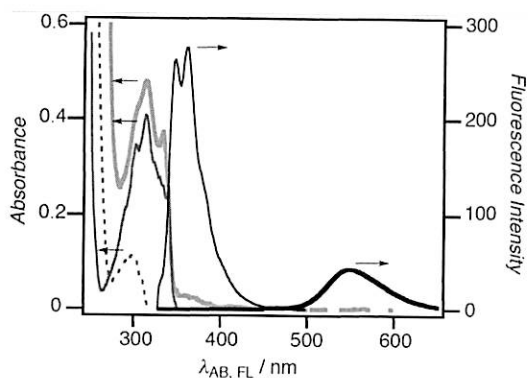


図2 シクロヘキサン溶液中における、ダイアド4(太線)、DCMN(細線)とDMT(破線)の吸収スペクトル(灰色)と、ダイアド4(太線)とDCMN(細線)の蛍光スペクトル(黒色). 濃度 5.0×10^{-5} mol/L, 励起波長 320 nm

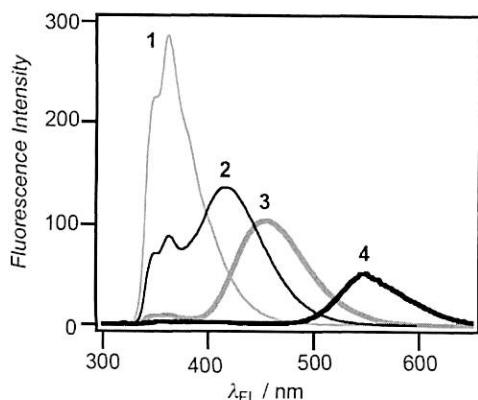


図3 シクロヘキサン溶液中におけるダイアド1-4の蛍光スペクトル. 1(灰色, 細線), 2(黒色, 細線), 3(灰色, 太線), 4(黒色, 太線). 濃度 5.0×10^{-5} mol/L, 励起波長 320 nm

の成分は検出されなかった。4-メチルフェニル基をドナー部とした2の場合、励起モノマー発光は減少し、かわりに分子内エキシプレックス発光が417 nmに観測された(黒色, 細線)。ドナー部を4-メトキシフェニル基とした3(灰色, 太線), さらに4-(*N,N*-ジメチルアミノ)フェニル基とした4(黒色, 太線)と変えて、ドナー部の電子供与性を上げると、分子内エキシプレックス発光はその強度を下げながら大きくレッドシフトした。

ダイアド4については、興味深い現象が得られたので以下に説明する。ダイアド4の希薄シクロヘキサン溶液(5.0×10^{-5} mol/L)はDCMNのそれと同様に無色であり、その吸収スペクトル(図2, 灰色, 太線)は350~400 nm付近にCT吸

収がわずかに観測されたものの、DCMN(灰色, 細線)とDMT(灰色, 破線)の吸収スペクトルの和にほぼ一致した。このことから、4の基底状態ではエーテル鎖は伸長したままで、DCMN部とDMT部はほとんど重なり合うことができないことがわかる。すなわち、4のDCMN部とDMT部の間の分子内CT相互作用による安定化は小さく、4の最安定コンフォメーションとそれに対する溶媒和による安定化を凌駕できないでいる。この溶液に320 nm光を照射したところ、DCMN部の励起モノマー発光が完全に消光され、かわりに分子内エキシプレックス発光に帰属される幅広い発光バンドが549 nm付近に観測され(図2, 黒色, 太線)、溶液は橙色に発光した。

3. 結晶中における分子間エキシプレックス発光

DCMNとダイアド2-4の結晶の写真を図4に示す。DCMNの結晶は無色で、365 nm光を照射すると青色に発光する(図4(a))。その発光波長は445 nmであり、これはDCMN分子同士がスタックしたエキシマー発光が観測されたものである。ドナー部が4-メチルフェニル基の2の発光の色調は、自然光のもとでも365 nm光のもとでもDCMNのそれらとほとんど同じであった(図4(b))。

ドナー部が4-メトキシフェニル基の3は、自然光のもとでは同様に無色であったが、365 nm

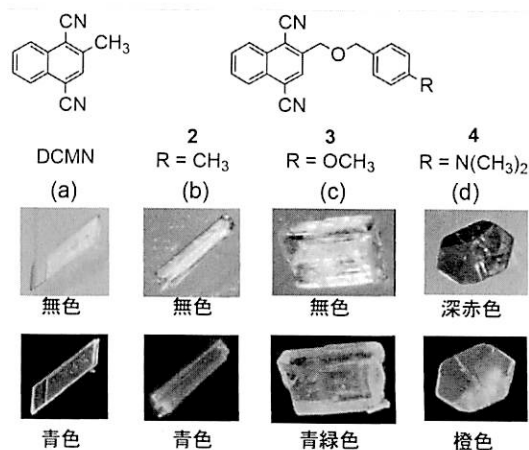


図4 DCMNとダイアド2-4の結晶の写真。自然光(上)および365 nm光(下)のもと撮影したもの

光を照射すると青緑色に発光した(図4(c)). さらに4は, 前節で述べた通り溶液中では無色であったが, メタノールから調製した結晶は興味深いことに深い赤色であった(図4(d)). また, この結晶に365 nm 光を照射したところ, 鮮やかな橙色に発光した. これらの結果は, 4が結晶中でのみ, 基底状態および励起状態において高いCT性を帯びた何らかの錯体を形成することを示唆している. それは, すなわち基底状態ではCT錯体, 励起状態ではエキシプレックスである.

結晶中における, 3および4の発光波長はそれぞれ456 nmと567 nmであり, これらは先に示したシクロヘキサン溶液中での分子内エキシプレックスからの発光波長とよく対応していた(図5). しかし, 後述するX線結晶構造解析の結果も考慮すると, これらは分子間エキシプレックス形成に由来する「エキシプレックス発光性有機結晶」であることがわかった.

さらに結晶の蛍光量子収率の測定から, 重要な知見が得られた. 興味深いことに, ドナー部が4-メトキシフェニル基である3の蛍光量子収率は0.39, より強いドナー部である4-(*N,N*-ジメチルアミノ)フェニル基をもつ4のそれは0.09であった. このことから, 強すぎるCT相互作用は, 光励起時に一電子移動による失活を誘起してしまい, エキシプレックスの蛍光量子収率を低下させることがわかった. したがって, 「エキシプレックス

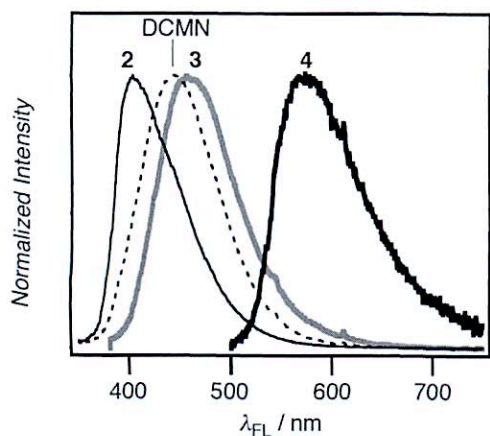


図5 DCMNとダイアド2-4の結晶の蛍光スペクトル. DCMN(黒色, 破線), 2(黒色, 細線), 3(灰色, 太線), 4(黒色, 太線), 励起波長320 nm

発光性有機結晶」の調製には, 基底状態および励起状態におけるほどよいCT相互作用の実現が肝要である.

4. X線結晶構造解析

前項で述べたダイアド2-4の結晶中における対照的な発光挙動について確証を得るべく, X線結晶構造解析を行った.

ダイアド2は結晶中で伸張したコンフォメーションをとっており, 4-メチルフェニル基とDCMN部は同一平面にはなく, ややねじれた関係にあった. また, 2は4-メチルフェニル基同士あるいはDCMN部同士がスタックしたダイマーを形成しており, 4-メチルフェニル基とDCMN部の重なりは確認されなかった(図6). したがって, 2の結晶で見られたDCMNと同様の青色発光は, DCMN部同士の分子間エキシマーによるものである. これらの結果から, 4-メチルフェニル基とDCMN部間のCT相互作用は, 4-メチルフェニル基同士あるいはDCMN部同士の相互作用を凌駕できないことがわかった.

ダイアド3は結晶中で, 2と同じく伸長したコンフォメーションをとっており, しかも4-メトキシフェニル基とDCMN部が同一平面上に存在していた(図7左上). しかし, そのパッキングの様子は2と対照的で, ひとつの分子の4-メトキシフェニル基はその両隣の分子のDCMN部とそれぞれCT相互作用し, その隣の分子の4-メトキシフェニル基はさらに両隣のDCMN部とCT相互作用するというように, 交互積層型のCT錯体を形成していた. 「エキシプレックス発光性有機

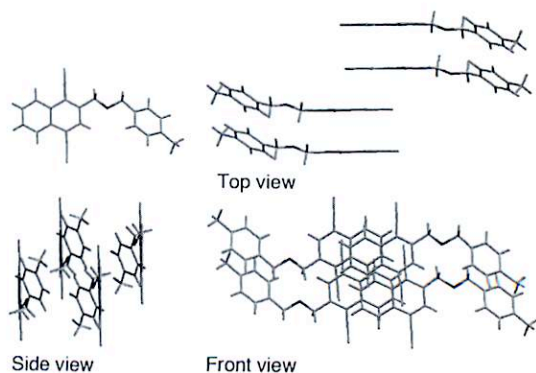


図6 ダイアド2の結晶構造

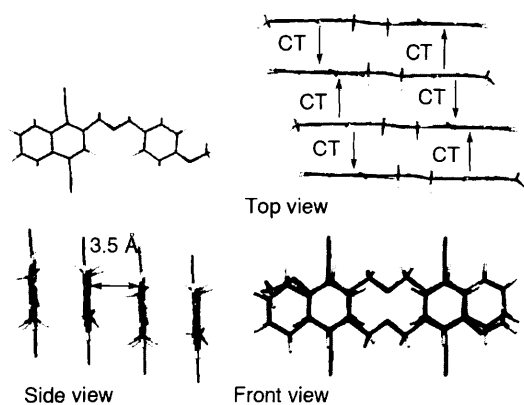


図7 ダイアド3の結晶構造とそのCT相互作用の様式

結晶」は、この分子間CT錯体の光励起で実現したと考えられる。

また、これらの結果は、基底状態でCT相互作用を利用してドナー部とアクセプター部をあらかじめFace-to-Face型で配列させ、その光励起で分子間エキシプレックスを直接形成させるという、著者らの狙いが実現していることを示している。すなわち、ダイアド3の4-メトキシフェニル基とDCMN部との間のCT相互作用が、4-メトキシフェニル基同士あるいはDCMN部同士の相互作用を上回ったことになる。なお、CT相互作用があるにもかかわらず3の結晶が着色しなかったのは、CT遷移双極子モーメントの向きが全体として相殺されたためと考えられる。

一方、図8に示すように、ダイアド4は伸長したコンフォメーションであるが、DCMN部とDMT部は 106° ねじれていた。そのパッキングも特徴的で、DMT部はその隣の分子のDCMN部とFace-to-Face型でスタックしており、分子間CT錯体を形成していた。この分子間CT錯体の光励起で「エキシプレックス発光性有機結晶」が実現したと考えられる。

なお、興味深いことに、ひとつのDMT部は隣の分子のDCMN部とCT相互作用し、その隣の分子のDMT部はそのまた隣の分子のDCMN部とCT相互作用するというように、ドナー部：アクセプター部が1:1のジグザグ型CT錯体を形成していた。ダイアド4の結晶だけがCT吸収により赤色に着色しているが、それは結晶中で個々のCT遷移双極子モーメントがジグザグに連

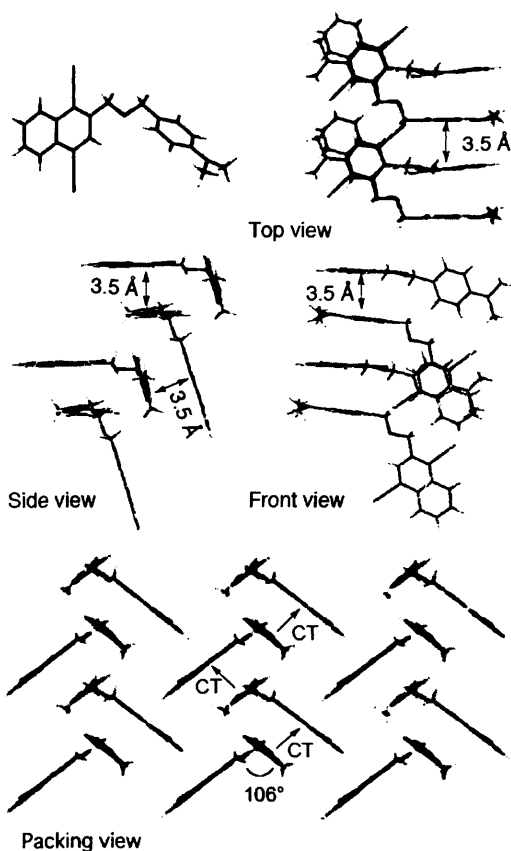


図8 ダイアド4の結晶構造とそのCT相互作用の様式

続配列しており、その結果、結晶全体で大きな遷移双極子モーメントをもっているためと考えられる。

5. まとめ

以上のように、著者らはドナー-アクセプター連結ダイアドを用い、これまでにない固体発光材料として「エキシプレックス発光性有機結晶」の分野を提唱・開拓した。ポイントは、①結晶中の基底状態で中程度のCT相互作用を利用してドナー部とアクセプター部をあらかじめFace-to-Face型で配列させ、CT錯体を形成させる、②これを光励起することにより、励起状態でも中程度のCT相互作用をもつ発光性エキシプレックスを形成させる、の2点である。したがって、ドナー部とアクセプター部の電子授受能は重要な因子であり、CT相互作用が弱すぎれば①が実現できず、逆に強すぎれば②が実現で

きずに一電子移動の割合が多くなり、蛍光量子収率の低下を招く。つまり、CT相互作用は強すぎず、弱すぎず、中程度が最も良い。それがほどよいCT相互作用である。

もちろん、結晶中の分子構造や結晶構造も極めて重要である。例えば、3,5-ジメトキシフェニル基をドナー部とした場合、その電子供与性は4-メトキシフェニル基(ダイアド3)より大きく、4-(*N,N*-ジメチルアミノ)フェニル基(ダイアド4)より小さいにも関わらず、その蛍光量子収率は両者よりも低い0.06であった⁸⁾。これはまさしく、結晶中の分子構造や結晶構造の違いに起因している。

本研究は始まったばかりではあるが、さまざまな連結ダイアドが簡便に合成できることから、今後は基礎研究のみならず有機機能性材料への応用など、幅広い研究展開が可能であると考えられる。

謝 辞

本研究は、都市エリア産学官連携促進事業(発展型)の財政的支援を頂いた。また、X線結晶構造解析においては、宮田幹二教授(大阪大学)、藤内謙光准教授(大阪大学)、辻一誠修士(大阪大学、現セイカ)、三宅靖仁博士(和歌山県工業技術センター)、および大橋万紀博士(大阪府立大学、現ダイソー)に協力をいただいた。

これらの方々はこの場を借りて厚く感謝する。また、研究途上で議論を頂いた谷口久次客員教授(大阪府立大学)および共同研究者にも深く感謝する。

注釈および文献

- 1) 本稿は、著者の最近の論文²⁻³⁾をもとに、最近の成果⁸⁾を書き加えたものである
- 2) Imoto, M., Ikeda, H., Fujii, T., Taniguchi, H., Tamaki, A., Takeda, M., Mizuno, K., *Org. Lett.*, 2010, 12, 1940
- 3) Imoto, M., Ikeda, H., Ohashi, M., Takeda, M., Tamaki, A., Taniguchi, H., Mizuno, K., *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 5877
- 4) (a)Mataga, N., Okada, T., Yamamoto, N., *Chem. Phys. Lett.*, 1967, 1, 119. (b)Bcens, H., Knibbe, H., Weller, A., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1183
- 5) (a)Wang, Y., Crawford, M.K., Eisenthal, K.B., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 2696. (b)Iwamura, M., Tahara, T., Klosterman, J.K., Fujita, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9478. (c)Helsen, N., Viaene, L., Auweraer, M.V., De Schryver, F.C., *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 1532. (d)Kawai, T., Ikegami, M., Arai, T., *Chem. Commun.*, 2004, 824. (e)Cho, D.W., Fujitsuka, M., Choi, K.H., Park, M.J., Yoon, U.C., Majima, T., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 4576
- 6) (a)Goncalves, A.M.P., *Prog. Solid State Chem.*, 1980, 13, 1. (b) Ludmer, Z., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, 45, 71. (c)Matsuzawa, S., Lamotte, M., Garrigues, P., Shimizu, Y., *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 7832. (d)Norris, K., Gray, P., Craig, D.P., Mallett, C.P., Markcy, B.R., *Chem. Phys.*, 1983, 79, 9
- 7) Hirayama, F., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 3163
- 8) 松井康哲, 池田 浩, 井本充隆, 竹田元則, 水野一彦, 未発表データ

