

固相内分子回転運動と相関する発光性材料の開発

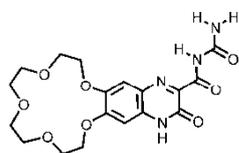
Development of Fluorescence Emission System Coupled with Molecular Rotational Motion

バイオ・マテリアル学科 坂井賢一 (Ken-ichi SAKAI)

We tried to develop fluorescent materials incorporated with molecular-motor-like supramolecular structure, where crown ether acts as a bearing and organic ammonium does as a rotor. In such the system, fluorescent property is expected to be correlated with ferroelectric property induced by flip-flop rotational motion of molecules.

近年、ミクロな分子運動をマクロな固体物性に反映させることによる新規物性の探索が注目されている。一例として、クラウンエーテルを軸受、*m*-フルオロアニリンを回転子とした超分子構造体が組み込まれた分子性結晶において、分子回転と双極子反転の連動により強誘電性の発現が報告されている。¹⁾本研究では、このような超分子構造体を発光性物質の中に組み込むことで、分子回転に起因する強誘電性と発光性の相関・融合システムの構築を目指した。

目的のシステム実現に向け、本年度は主に以下2通りの戦略で開発を進めた：(1)超分子カチオンと塩形成を念頭に蛍光性アニオン分子の設計・評価。(2)軸受のクラウンエーテルに蛍光性分子を連結することによる蛍光性超分子体の構築。(1)では酸塩基特性を示すプテリジン誘導体のルマジンに着目し、プロトン脱離により生成するアニオンの安定化を図るため、電子吸引性のシアノ基を導入し酸性度の向上を図った。一方(2)では優れた蛍光性を示すキノキサリンを直接クラウンエーテルに連結させた分子を設計し、また誘電体ユニットとしても期待出来るウレイド基も配置した分子(左)も合成した。



シアノ基を導入したルマジン(DCNLmH₂)の酸解離定数は分光滴定により pK_{a1}=5.4, pK_{a2}=9.5 と求めた。シアノ基導入前の値(pK_{a1}=7.8, pK_{a2}=12.6)と比較しても酸性度が向上したことがわかる。加えてシアノ基の導入の結果、溶媒に対する溶解性も大きく向上したため、中性条件下でのモノアニオン[DCNLmH]⁻の結晶化が容易に可能となった。Fig. 1に[DCNLmH]⁻のテトラブチルアンモニウム(TBA)塩の結晶構造を示す。[DCNLmH]⁻は水素結合により連結しダイマーを形成する。プロトンが酸素原子と窒素原子の間に位置することから、強固な水素結合であることが示唆される。実際、結晶は530 nmに極大をもつ黄色の蛍光を示すが、結晶を溶液に溶かしても同じ蛍光スペクトルを与えることから、溶液中にも関わらずダイマー構造を保持していることがわかる(Fig. 2)。²⁾今後この発光ユニットと強誘電性を担う超分子カチオンとの融合を図る。

(左)も合成した。

シアノ基を導入したルマジン(DCNLmH₂)の酸解離定数は分光滴定により pK_{a1}=5.4, pK_{a2}=9.5 と求めた。シアノ基導入前の値(pK_{a1}=7.8, pK_{a2}=12.6)と比較しても酸性度が向上したことがわかる。加えてシアノ基の導入の結果、溶媒に対する溶解性も大きく向上したため、中性条件下でのモノアニオン[DCNLmH]⁻の結晶化が容易に可能となった。Fig. 1に[DCNLmH]⁻のテトラブチルアンモニウム(TBA)塩の結晶構造を示す。[DCNLmH]⁻は水素結合により連結しダイマーを形成する。プロトンが酸素原子と窒素原子の間に位置することから、強固な水素結合であることが示唆される。実際、結晶は530 nmに極大をもつ黄色の蛍光を示すが、結晶を溶液に溶かしても同じ蛍光スペクトルを与えることから、溶液中にも関わらずダイマー構造を保持していることがわかる(Fig. 2)。²⁾今後この発光ユニットと強誘電性を担う超分子カチオンとの融合を図る。

1) T. Akutagawa, et.al., *Nature Materials* **8**, 342-347 (2009).

2) K. Sakai, et.al, in preparation.

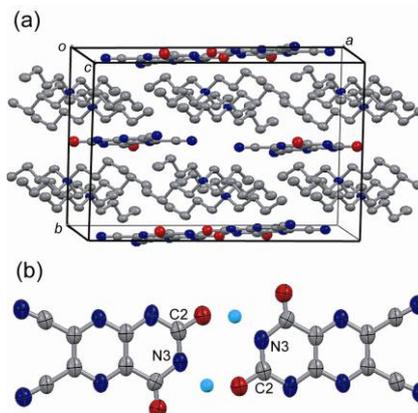


Figure 1. (a) A crystal packing view of TBA(DCNLmH). Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) A dianionic HDCNLm dimer structure within 5.

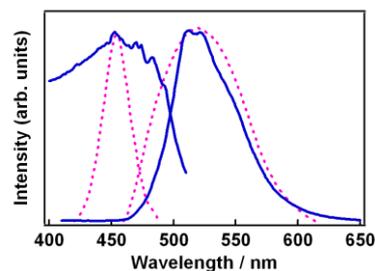


Figure 2. Fluorescence and excitation spectra for TBA(DCNLmH) in crystalline power (solid lines) and in water (dotted lines).