

平成26年度 トピックス

分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果

新規機能性超分子集合体の創製と物性評価

a慶應義塾大学理工学部化学科

羽曾部 卓^a, 酒井 隼人^a

【目的】

7個のベンゼン環が螺旋状に縮環した非平面型多環芳香族炭化水素[7]カルボヘリセン (Heli) は、通常、高い異方性を示すため、円偏光発光 (CPL) 材料への応用展開が期待されている。しかしながら、ヘリセンは一般に蛍光量子収率が極めて低く、結晶状態では異方性に乏しい集積構造となる。本研究では、これら2つの問題点を改善すべく、キノキサリンに着目した。キノキサリンは、強い電子求引性および優れた発光特性を示すだけでなく、結晶状態の配向性制御も可能となる。本研究では、キノキサリン縮環型[7]カルボヘリセン誘導体 (Figure 1) を合成し、ヘリセン骨格を利用した一次元カラム状集合体の構築を試みた。さらに、蛍光量子収率の向上およびCPL特性の発現も検討した。

【成果】

吸収、円二色性 (CD) および蛍光スペクトル測定から、キノキサリン導入に伴う長波長シフトが観測された。蛍光量子収率はHeQuは0.07となり、Heli (0.02) と比べ、約4倍程度改善された。これは、蛍光放射速度定数の大幅な増加が寄与したためである。次に、集合体構造を評価するため、単結晶X線構造解析を行った。エナンチオピュア体である*P*-HeQu-Aniはキノキサリンユニット間の*p-p*スタッキングによるダイマーを基盤とする結晶構造であった。一方で、ラセミ体の*rac*-HeQu-Aniでは、ヘリセンユニット間の*p-p*相互作用による一次元カラム状集合体と全く異なる構造となった (Figure 2)。さらに、キノキサリンユニットを利用したカラム間に注目してみると、CH-N相互作用による配向制御が観測された。以上、キノキサリンユニットを用いることで、エナンチオピュア体とラセミ体で、集積体の構造制御に成功した。また、*rac*-HeQu-Ani単結晶の時間分解蛍光スペクトルを測定したところ、長波長側にエキシマー発光と思われる新たなピークを観測することに成功した (Figure 3)。次に、ピラジン環の片方の窒素原子のみを還元し、キノキサリンユニット内部に非対称な電子状態を発現させたDPheQuに着目した。蛍光量子収率の測定から、DPheQuでは0.25となりHeliの0.02と比較すると10倍以上の大幅な向上に成功した。この結果を基に、CPLスペクトルを測定した。その結果、DPheQuは $\sim 4.0 \times 10^{-3}$ と有機分子としては良好な g_{CPL} 値が得られた (Figure 4)。今回、キノキサリン縮環新規[7]カルボヘリセンを合成に成功した。本ヘリセンはラセミ体において、ヘリセン骨格を利用した一次元カラム状集合体の構築に成功した。さらに、キノキサリンを縮環させることで蛍光量子収率は大幅に向上した。その結果、有機分子としては良好なCPL特性の発現にも成功した。

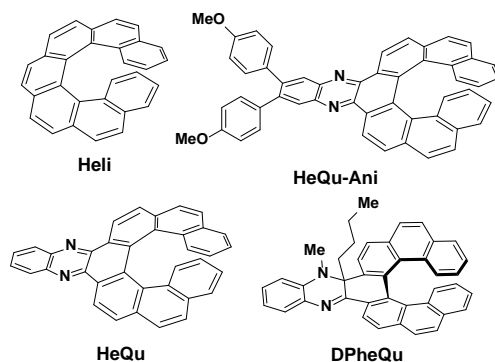


Figure 1. Chemical structures of new [7]carbohelicene derivatives.

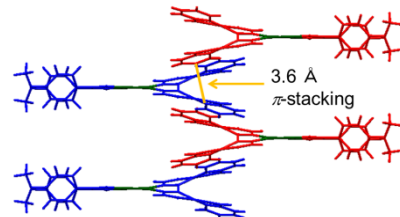
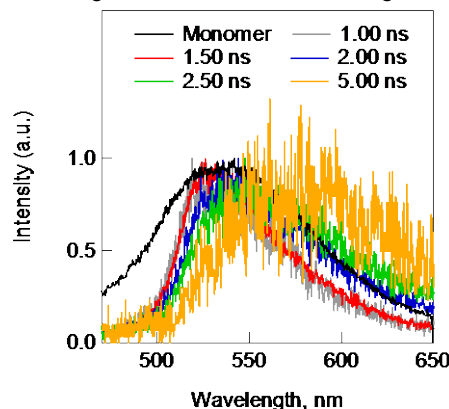
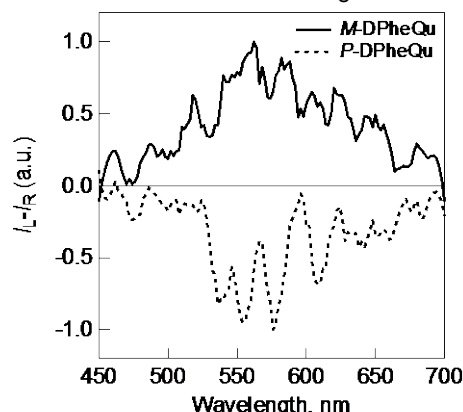
Figure 2. Crystal structure of *rac*-HeQu-Ani. Red: *P*-enantiomer, Blue: *M*-enantiomer, Green: pyrazine ring and Yellow line: π -stacking distance.Figure 3. Time-resolved fluorescence spectra of *rac*-HeQu-Ani. Excitation wavelength: 390 nm.

Figure 4. CPL spectra of DPheQu in THF.