

p-ターフェニル誘導体の軸回転制御による光機能性の創出

(千歳科技大院¹・東北大多元研²) ○小林 圭¹・坂井 賢一¹・芥川 智行²

Creation of optical properties by controlling axial rotation in *p*-terphenyl derivatives (¹*Chitose Institute of Science and Technology*, ²*IMRAM, Tohoku University*) ○Kei Kobayashi,¹ Ken-ichi Sakai,¹ Tomoyuki Akutagawa²

p-Terphenyl (*p*-TP) is a fluorescent molecule consisting of three benzene rings linearly linked by a single bond, and its photocycle involves rotation around the single bond. Here, we investigated the correlation between the rotation barrier and fluorescence properties of molecules with bulky diphenylimidazole (DPI) groups at the 2 and 2' positions of the benzene rings at both ends. The X-ray structural analysis revealed that the dihedral angle between the phenyl groups of the TP skeleton is 74.1°, which is greatly twisted by the DPI group, and that a strong NH- π interaction exists. We will report the correlation between the strength of NH- π interactions and fluorescence properties, including the results of ¹H-NMR and IR.

Keywords : Fluorescence; Terphenyl; Intramolecular Hydrogen Bond; NH- π interaction

p-ターフェニル(*p*-TP)は3つのベンゼン環を単結合で直線上に連結した蛍光性の分子であり、その光サイクルには単結合まわりの回転が関与している。本研究では、両端のベンゼン環の2及び2'位に嵩高いジフェニルイミダゾール(DPI)基を導入した分子を対象にして(右)、回転障壁と蛍光特性の相関を調べることを目的とした。そこで、DPI基に隣接する3,3'位への水酸基の導入($R_1 = \text{OH}$)による分子内水素結合の効果や、フェニル基末端の置換基効果($R_2 = \text{OMe}, \text{F}$)も鑑みて、合計6種類の誘導体を合成し蛍光特性を系統的に評価した。

1 には励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)反応を起こし得る分子内水素結合が存在し、粉末状態でも強い青色蛍光 ($\Phi_f = 0.30$)と、9,000 cm^{-1} を超える大きな Stokes シフトが確認された。 R_1 が OH 基の **3** や **5** でも同様の結果が得られた一方、ESIPT が想定出来ない **2, 4, 6** でも Stokes シフトの大きな蛍光が観測された。**1** の X 線構造解析の結果から、TP 骨格のフェニル基間の二面角は 74.1° と DPI 基によって大きく捻れていることと、強固な NH- π 相互作用の存在が確認された(**Fig. 1**)。現在、**1~6** における NH- π 相互作用の強さと蛍光特性の相関について、¹H-NMR や IR の結果も含めて考察している。

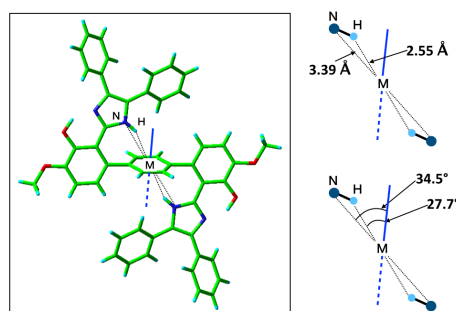
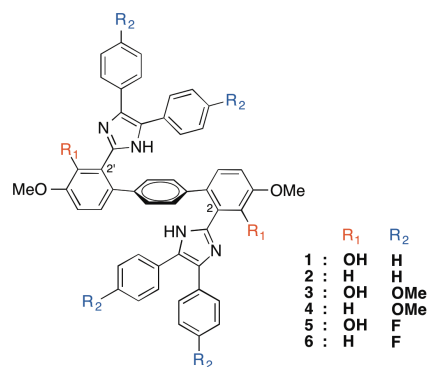


Fig. 1 Structural parameters of the NH- π interaction recognized in the crystal of **1**