

ピリジニウムカチオン部位を電子受容基とする分子内電荷移動型 蛍光体の高効率発光

(京工繊大¹・九大²) ○西口 直輝¹・鈴木 聡²・清水 正毅¹・櫻井 庸明¹

Development of highly efficient intramolecular charge-transfer type fluorophores with pyridinium moiety as an electron acceptor (¹*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*, ²*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University*) ○Naoki Nishiguchi,¹ Satoshi Suzuki,² Masaki Shimizu,¹ Tsuneaki Sakurai¹

In this work, we have developed intramolecular charge-transfer type organic fluorophores containing a methyl pyridinium moiety as an electron acceptor and a benzoxazole moiety as an electron donor. A representative derivative containing a hexafluorophosphate as a counter anion fluoresces with remarkably high photoluminescence quantum yields in various solvents including dichloromethane (1.00) and water (0.91) as well as in the solid state (0.63). The radiative and nonradiative decay constants were $3.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. Quantum chemical calculations suggest that the molecule forms a planar quinoid structure in the excited state with a large transition dipole moment, which contributes to the large radiative rate constant. The extremely small value of the non-radiative rate constant is possibly explained by the suppression of the bond rotations in the quinoid structure. The derivative shows dual emissions resulting in white emission in the solid state upon mechanical grinding.
Keywords: Fluorescence; Intramolecular charge-transfer; Water-soluble; Pyridinium; Quinoid structure

分子内に電子供与基および電子受容基を有する蛍光体は、分子内電荷移動(ICT)により生成する励起状態が構造緩和するので、ストークスシフトが大きく、自己吸収の少ない蛍光を示す傾向がある。本研究では、メチルピリジニウム部位を強い電子受容基とし、ベンゾオキサゾール部位を弱い電子供与基とする新規蛍光体を設計し、その光物性を調査した。その結果、例えばヘキサフルオロリン酸イオンを対アニオンとして有する誘導体は、ジクロロメタン中において発光極大波長 485 nm、蛍光量子収率 1.00 で発光し、ストークスシフトは 7470 cm^{-1} と大きな値を示した。蛍光速度定数 k_f は $3.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、無輻射失活速度定数 k_{nr} は $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と求められた。量子化学計算の結果、蛍光体の主骨格は励起状態で ICT に伴い平面キノイド構造を形成し、極めて大きな振動子強度($f=1.74$)を示すことがわかった。この計算結果は、実験で k_f が大きな値を示したことに合致する。また、 k_{nr} が極めて小さいのは、平面キノイド構造が励起状態における結合の回転を強く抑制しているためと考えている。さらにこの誘導体は、固体状態においてすり潰し刺激により白色発光を示すメカノフルオロクロミズムを発現することがわかった。