

共役鎖長に依存する α,ω -ジ(4-ピリジル)ポリエンの光物理物性： 溶媒極性・水素結合形成・プロトン化及び N-アルキル化の効果

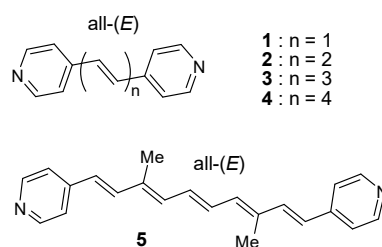
(産総研) ○園田与理子

Chain-Length-Dependent Photophysical Properties of α,ω -Di(4-pyridyl)polyenes: Effects of Solvent Polarity, Hydrogen Bond Formation, Protonation, and N-Alkylation (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Yoriko Sonoda

For a series of α,ω -di(4-pyridyl)polyenes having **1–5** double bonds, the effects of solvent polarity, hydrogen bond formation, protonation, and N-alkylation on photophysical properties were investigated. It is revealed that the solvent polarity effects on photoproperties are strongly chain-length-dependent in these polyenes. The results are discussed in terms of symmetry breaking and intramolecular charge transfer (ICT) in the excited state. Large spectral shifts on protonation suggest that the polyenes can be used as new acid-sensitive fluorescence probes and sensing materials.

Keywords : Intramolecular Charge Transfer (ICT); Onsager Solvent Polarity Function; Symmetry Breaking; Fluorescence Probe; Acid-Sensitive

ポリエン構造を持つ分子の蛍光プローブ機能開拓を目的として、本研究では二重結合数 **1–5** の α,ω -ジ(4-ピリジル)ポリエン **1–5** の光物理物性への溶媒効果を調査した¹⁾。ジピリジルエチレン **1** では、吸収極大波長(λ_a)は 290 nm 付近に観測され、溶媒極性が増大してもわずかしきシフトしないのに対し、蛍光極大波長



(λ_f)はヘキサン中での 368 nm からアセトニトリル中での 403 nm へと長波長シフトした。蛍光エネルギーは Onsager 溶媒極性関数 $f(\epsilon) - f(n^2) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ [ϵ : 誘電率; n : 屈折率] と一次(線形的)に相関した。これは蛍光が分子内電荷分離 (ICT) 状態に由来することを示す。一方、メタノール中での λ_f は例外的に 341 nm と他の非プロトン性溶媒中の値に比べ大きく短波長シフトした。以上の結果を、 $\pi\text{-}\pi^* \rightarrow n\text{-}\pi^*$ 内部変換に伴う励起状態構造変化(中心対称性をもつ分子における symmetry breaking) と電荷分離、及び溶媒-溶質分子間の水素結合形成による $n\text{-}\pi^*/\pi\text{-}\pi^*$ エネルギー準位の逆転により解釈する。なお、溶液光物性はポリエン分子の共役鎖長に強く依存し、共役長のより長い **2–5** では蛍光に対する溶媒効果は **1** よりずっと小さかった。

またピリジン環のプロトン化または N-アルキル化の結果、**1–5** 全ての分子において free base からの吸収・蛍光スペクトルの長波長シフトが観測された。プロトン化による λ_a 、 λ_f の最大シフト幅はメタノール中でそれぞれ 73 nm (**5**)、57 nm (**2**) となった。

以上、本研究により、ジピリジルポリエン構造をもつ分子について、溶媒極性及び酸感受性蛍光プローブとしての新たな機能が見出された。

1) Y. Sonoda, *J. Fluoresc.*, in press. doi.org/10.1007/s10895-021-02824-y