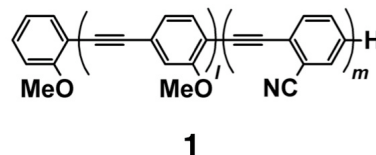


3P127

ドナーおよびアクセプター基で置換された オリゴフェニレンエチニレンに対する DFT 計算

(産総研・ナノテク¹, NINT, NRC², 近畿大・理工³) ○下位幸弘^{1, 2}, 山口仁宏³, 吉田善一³

【序】 求められる波長で高い発光効率を示す発光性材料を創る分子設計を確立することは、基礎科学としても、また、応用上も重要である。本発表では、このような目的のために新たに合成された、ドナー基およびアクセプター基をブロック的に置換したオリゴフェニレンエチニレン分子 **1** (以下 **BL** 分子と呼ぶ) を取り上げる [1-3]。 **BL** 分子は、高い発光効率を示すと共に、溶液状態で発光が無置換のものに比べ大幅に長波長化する。この発光性分子の励起状態と光学的性質をより詳しく解明するため、DFT ならびに時間依存 DFT 法を用いた理論計算を行い、実験結果と比較する。



【結果と考察】 **BL** 分子の典型的な例として、一般構造式 **1** において $l=1, m=3$ の場合である **BL-6** 分子について説明する。図 1 は、**BL-6** ならびにその母分子 **PR-4** に対して、ハイブリッド汎関数 BHandHLYP ならびに基底関数 cc-pVDZ を用いて計算されたエネルギーダイアグラムである。どちらの分子においても、基底状態からの振動子強度は、最低励起一重項に集中している。図に示すように、この汎関数を用いた S1 状態の励起エネルギーは、CHCl₃ 中で観測された吸収極大位置を良く再現する。また、**PR-4** に比べると、**BL-6** では HOMO-LUMO ギャップが減少する。これに伴い、S1 状態も低エネルギー化し、観測された吸収極大の長波長化を説明できる。

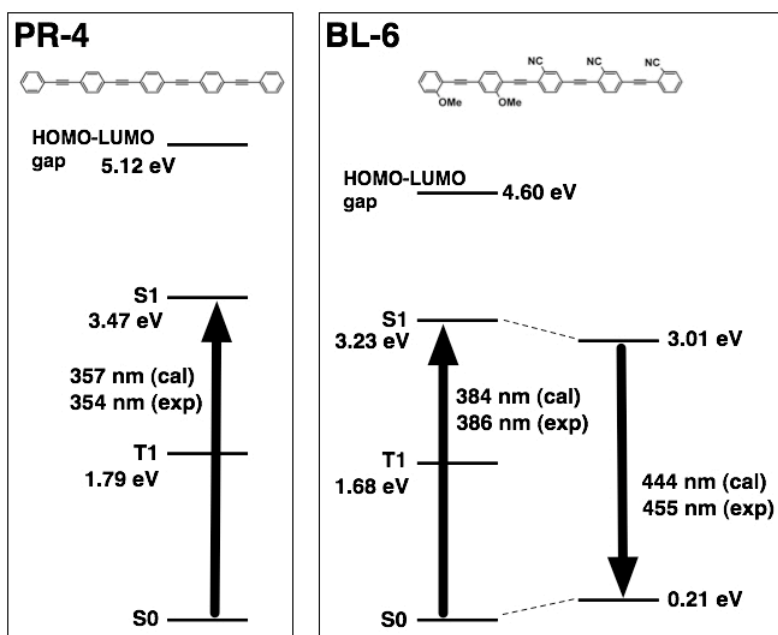


図 1 置換オリゴフェニレンエチニレン分子 **BL-6** とその母分子 **PR-4** に対して、時間依存 DFT 法 (BHandHLYP/ cc-pVDZ) により求めたエネルギーダイアグラム。実験値は、CHCl₃ 中での測定値。

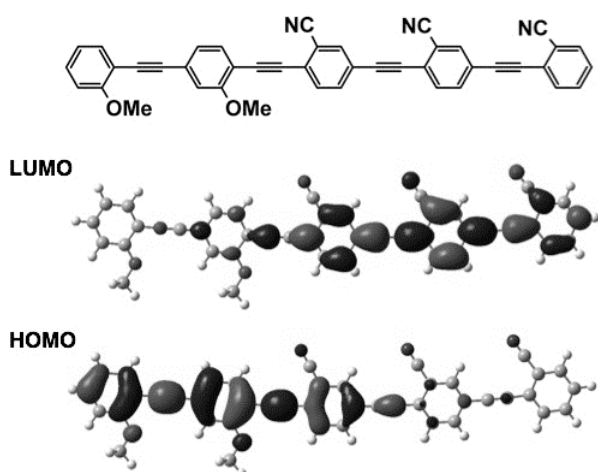


図2 BL-6分子のHOMOならびにLUMO (BHandHLYP/ cc-pVDZ)。

図2に、BL-6のHOMOとLUMOを示す。HOMOは主にドナー基で置換された部分に局在し、LUMOはアクセプター基で置換された部分に局在している。S1状態の最も主要な配置が、HOMOからLUMOへの遷移であることを考え合わせると、S1状態は分子内電荷移動的な性格を持つことがわかる。この性格を反映し、S1状態と基底状態の間での永久双極子モーメントの変化 ($\mu_e - \mu_g$) は分子の長軸方向を向き、その大きさは10.5 Dである。

BL分子の特徴のひとつに、大きな溶媒効果がある。溶媒をCHCl₃からDMFに代えると、観測されたBL-6の発光波長は455 nmから493 nmへと長波長化し、ストークスシフトは、69 nmから114 nmと大きくなる。Lippert-又賀の式によれば、ストークスシフトは $(\mu_e - \mu_g)^2$ に比例する。大きな溶媒効果は、S1状態の分子内電荷移動が大きく関与していることが示唆される。

【まとめ】 ドナー基およびアクセプター基をブロック的に置換したBL-6分子では、S1状態が分子内電荷移動的な性格を持つことを示し、光学的な性質との関係を考察した。電荷移動的な性格は、他のBL分子、特に分子鎖が長い場合に共通している。このようなブロック的置換は、共役オリゴマーの光学的性質を制御する有力なアプローチと考えられる。

当日の発表では、他のBL分子ならびにドナー基/アクセプター基の種類を変えた場合についても、報告する予定である。

[1] T. Ochi, Y. Yamaguchi, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, and Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **36**, 794 (2007).

[2] T. Ochi, Y. Yamaguchi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, and Z. Yoshida, *Org. Biomol. Lett.* **6**, 1222 (2008).

[3] Y. Yamaguchi, Y. Shimoi, T. Ochi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, and Z. Yoshida, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5074 (2008).