

1,6-ジ(*n*-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリエン(*n* = 1,2)の蛍光特性：内部回転の影響(産総研<sup>1</sup>, 阪大院工<sup>2</sup>) 園田与理子<sup>1</sup>, 下位幸弘<sup>1</sup>, 後藤みどり<sup>1</sup>, 藤内謙光<sup>2</sup>, 金里雅敏<sup>1</sup>Fluorescence Properties of 1,6-Di(*n*-naphthyl)-1,3,5-hexatriene (*n* = 1,2): Effects of Internal Rotation (AIST<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>) Yoriko Sonoda<sup>1</sup>, Yukihiro Shimoi<sup>1</sup>, Midori Goto<sup>1</sup>, Norimitsu Tohnai<sup>2</sup>, Masatoshi Kanosato<sup>1</sup>

【序】有機分子における内部回転は極めて一般的事象であり、励起状態での単結合周りの回転を伴う Frank-Condon 状態からの構造緩和は光物性に大きく影響する点で重要である。本研究では 1,6-ジ(*n*-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリエン(**1**: *n*=1, **2**: *n*=2)(図 1)の溶液及び結晶状態における蛍光特性を比較した。量子化学計算及び単結晶 X 線構造解析結果を併せ、**1**, **2** の蛍光特性の相違を主に Ar-CH (C7-C1)単結合周りの内部回転に着目して考察した[1]。

【実験】**1**, **2** はナフトアルデヒドとビスホスホニウム塩の Wittig 反応で合成し、トルエンからの再結晶により淡黄色結晶 (**1**: mp 226°C, **2**: mp 253°C)として得た。溶液中の吸収・蛍光スペクトルは希薄条件下( $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  M)、固体状態のスペクトルは結晶試料を粉砕せず石英基板に挟み測定した。

【結果と考察】溶液中 **1** の蛍光波長( $\lambda_f$ )は吸収波長( $\lambda_a$ )より大幅に長波長に位置し、ストークスシフト( $\Delta E_{ss}$ )は大きかった(表 1)。吸収はブロードなスペクトル形状、蛍光は弱い振動構造を示し両者に鏡像関係はなかった(図 2)。時間相関単一光子計数法で得た蛍光寿命( $\tau_s$ )は一成分で、蛍光スペクトルは励起波長に依存しなかった。蛍光量子収率( $\phi_f$ )と $\tau_s$ から求めた発光及び無放射失活の速度定数はそれぞれ  $k_f = 1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{nr} = 3.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  であり、**1** の励起状態からの効率的な無放射失活ルートの存在を示唆する。**2** の吸収・蛍光スペクトルは共に振動構造を示し、吸収の構造のエネルギー間隔約  $1400 \text{ cm}^{-1}$  はトリエンの伸縮振動( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C-C}$ )に対応する(図 2)。 $\tau_s$  は一成分で解析できたが、蛍光スペクトルは励起波長に弱く依存した。**2** では  $k_f = 9.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{nr} = 4.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  と算出された。なお両分子とも

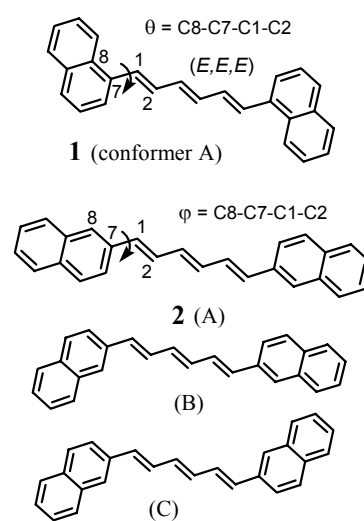
Figure 1. Molecular structures of **1** and **2**

TABLE 1. Absorption and Fluorescence Data

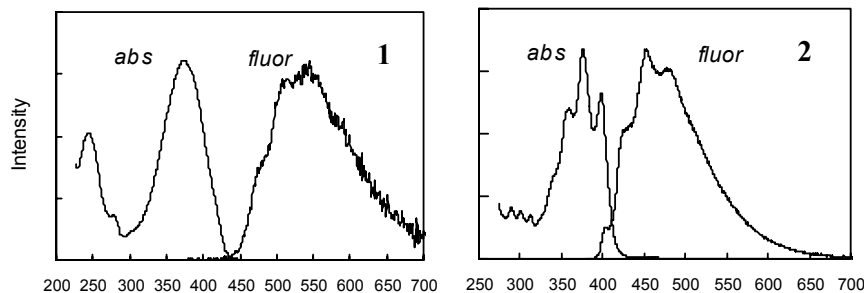
	$\lambda_a^a$	$\lambda_f^a$	$\Delta E_{ss}^b$	$\phi_f$	$\tau_s^c$
<b>1</b> in MCH <sup>d</sup>	374	545	8389	0.046	2.8
calc <sup>e</sup>	330	428	6946		
in the solid state	437	496	2722	0.041	1.0
<b>2</b> in MCH <sup>d</sup>	376	453	4521	0.68	7.1
calc <sup>e</sup>	340	403	4601		
in the solid state	438	505	3029	0.070	1.0

<sup>a</sup>In nm. <sup>b</sup>In  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>c</sup>In ns. <sup>d</sup>Methylcyclohexane.<sup>e</sup> $\lambda_a$ : TDHF/6-311G\*\*//MP2/6-311G\*\*;  $\lambda_f$ : TDHF/6-311G\*\*//TDHF/6-311G\*\*.

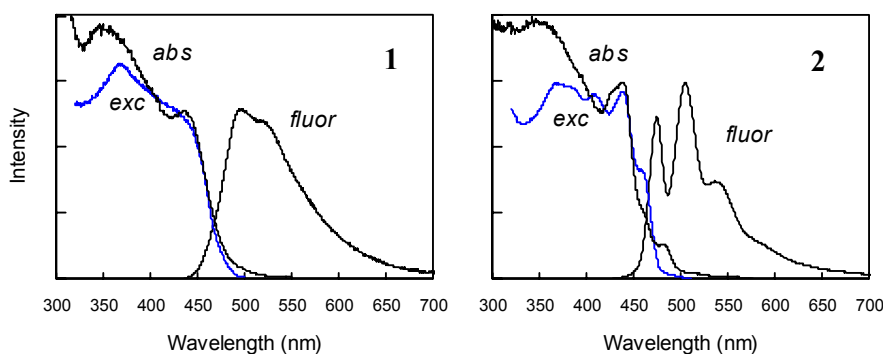
TABLE 2. Major Geometrical Parameters

	Ar-CH <sup>a</sup>	$L_s^b$	$L_d^b$	BLA <sup>b</sup>	
<b>1</b> X-ray <sup>c</sup>	{(X) 141.0	1.448	1.333	0.115	
	{(Y) -147.0	1.476	1.324	0.152	
	MP2 <sup>d</sup> ( $S_0$ )	144.2	1.454	1.361	0.093
TDHF <sup>d</sup> ( $S_1$ )	180.0	1.411	1.385	0.026	
<b>2</b> X-ray	165.3	1.449	1.338	0.112	
	MP2 <sup>d</sup> ( $S_0$ )	164.2	1.450	1.362	0.088
	TDHF <sup>d</sup> ( $S_1$ )	180.0	1.408	1.388	0.020

<sup>a</sup>Torsion angle in degree; **1**:  $\theta$ , **2**:  $\phi$ . <sup>b</sup>In Å;  $L_s$ : Averaged single bond length in triene.  $L_d$ : Averaged double bond length.BLA =  $L_s - L_d$ . <sup>c</sup>(X), (Y): Crystallographically independent two molecules. <sup>d</sup>The 6-311G\*\* basis set was used.



**Figure 2.** Absorption and fluorescence spectra of **1** and **2** in methylecyclohexane



**Figure 3.** Absorption, fluorescence and fluorescence excitation spectra of **1** and **2** in the solid state

吸収・蛍光特性に大きな溶媒極性依存性は無かった。

固体での $\lambda_f$ は溶液中に比べ**1**では短波長、**2**では長波長シフトした(表1)。**1**、**2**とも $\Delta E_{ss}$ は比較的小さく、特に**2**の蛍光スペクトルは明確な振動構造を有し、吸収とよい鏡像関係を示した(図3)。蛍光は励起波長に依存せず、 $\tau_s$ は蛍光減衰曲線の一成分解析で約1 nsとなった。

**1**、**2**には Ar-CH 回転に関し複数種の conformer が考えられるが、X 線解析から結晶中の分子の conformation はいずれも A (図1)に固定され、**1**は Ar-CH がややねじれた構造、**2**はより平面に近い構造をとることが示された(表2)。

Ab initio 法(MP2/6-311G\*\*//MP2/6-311G\*\*)を用いた基底状態( $S_0$ )の conformer の相対エネルギー計算から、Boltzmann 分布を仮定した場合、**1**では A が主に存在する(82%)のに対し、**2**ではいずれも平面的な A(52%), B(30%), C(18%)が室温(300K)で平衡にあることが示された。A の  $S_0$ における最適化構造での Ar-CH ねじれ角計算値は X 線解析からの実測値と比較的よく一致した(表2)。一方、励起状態 ( $S_1$ )では**1**、**2**とも完全な平面構造が安定と計算され、トリエン部の結合交替 (BLA) はほぼ消失した。Ar-CH 周りのねじれポテンシャルは**1**、**2**ともに  $S_0$  (MP2/6-311G\*\*//MP2/6-311G\*\*)に比べ  $S_1$  (TDHF/6-311G\*\*//TDHF/6-311G\*\*)の方がエネルギー障壁が高く、 $S_1$ では構造の揺らぎがより抑制されることが示唆された。A に対する  $S_0 \rightarrow S_1$  励起( $\lambda_a$ ) 及び  $S_1 \rightarrow S_0$  発光エネルギー( $\lambda_f$ )の計算値は溶液中の実測値より高エネルギーであるが、 $\lambda_a$ 、 $\lambda_f$ それぞれに対し**1**、**2**の大小関係は再現されている(表1)。

以上より溶液中 **1**では励起状態でねじれ形(Frank-Condon 状態) $\rightarrow$ 平面への Ar-CH 結合の内部回転を伴う大きな構造緩和が起こるが、**2**では基底・励起状態とも平面的構造が安定で光励起後の構造変化は小さいと予想され、これが**1**と**2**の溶液中の蛍光特性の差の主な原因と考えられる。**2**の発光は基底状態で平衡にあるが励起状態では平衡でない A-C (Non-Equilibrated Excited state Rotamers (NEER))由来と考えられ、これにより励起波長依存性が説明される。

固体では内部回転が抑制され、**1**の励起状態での構造緩和と**2**の基底状態での回転異性が起こり難くなり、**1**、**2**とも発光は基底状態と類似の構造をもつ単分子励起種由来と結論される。