

Electronic excited states of ortho-phenylene molecules

(Japan Women's Univ.) ○Nao Fukabori, Kaho Mineki, Chiaki Hiraiwa, Azusa Muraoka

**【序】** 螺旋分子が有する光学活性モードの反転機能を解明し応用することで、分子スイッチや分子マシンなどの実現に向けた、螺旋構造の反転過程の時間スケールを制御できる超分子錯体が注目されている。本研究では、*ab initio* MO 計算を用いて、螺旋分子が有する様々な基礎物性（光学活性モード）を明らかにし、さらに分子論的観点から螺旋反転反応ダイナミクスに着目することにより、新規な有機エレクトロニクスへの展開を目的とする。

我々が着目しているオルトフェニレン誘導体分子（以下 OP 分子）は push-pull 型分子であることから、光励起により分子内電荷移動を起こすことが考えられる。そこで、新規な光応答機能材料としての可能性を考え、励起状態の性質を調べることを目的とする。

有機青色 LED は、高い三重項エネルギーを必要とするため、量子効率を高めるためには、高い三重項エネルギーをもつホスト材料の開発が重要である。たとえば、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンといった、高い三重項エネルギーをもつ物質が注目されており、近年、OP 分子を添加したカルバゾールが $\approx 2.5$  eV に 3 重項状態を持つことから、有機物質青色 LED のホスト物質の新規物質、光機能発現物質への展開・開発が行われている[1-3]。そこで本研究では、ホスト材料の開発を目指し、オルトフェニレン分子の励起状態の物性特性に着目した。

**【オルトフェニレン誘導体分子】**

螺旋構造を持つ OP 分子は、UV-Vis 法、円偏光二色性分光法、*ab initio* 計算[4, 5, 6]によって、反転障壁エネルギーが他の螺旋分子が数 kcal/mol に対し $\approx 15$  kcal/mol と大きいものにもかかわらず、タイトな螺旋構造を形成し溶液中で迅速な螺旋反転を繰り返す。DFT 計算を用いて OP 分子の螺旋構造の基本最少構造である 4 量体（以下 4-OP）の螺旋反転反応経路の解明した。オルト位の複数のベンゼン環が  $\pi$ - $\pi$  相互作用により高次構造を構築し、タイトな螺旋構造を形成しながら数個の局所構造及び遷移構造を経由することで、活性化エネルギー的に反転反応を起こし得る螺旋反転経路を突き止めた。このことにより、OP 分子は  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって高密度に組織化し、含まれる多数の電子の再配置を繰り返しながら構造変遷すること、 $\pi$  電子の出し入れによって制御可能である「螺旋分子」とであると提案した。

**【オルトフェニレン誘導体分子励起状態】**

図 1 は 4 量体 4OP-H 分子の B3LYP/6-31G(d) レベルで計算した吸収スペクトルである。Hartley グループによる実験報告（図 1 上段）と比較すると、よく再現できていることより今回はこの汎関数で議論を続ける。

図 2 に励起状態オルトフェニレン分子の吸収スペクトルと分

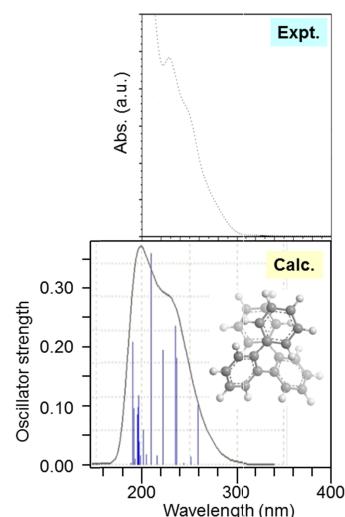


図 1  
 4 量体オルトフェニレンの吸収スペクトル（上段：実験値[4]，下段：計算値 B3LYP/6-31G(d)レベル）

子軌道を示す。末端を電子求核基である NO<sub>2</sub> で置換した 4OP-NO<sub>2</sub> 分子に着目する。4OP-NO<sub>2</sub> 分子は、(4A) → (TS1) → (4B) → (TS2) → (4C) → (TS3) → (4A') と、形を変えて複数の遷移構造と局所構造を経て反転反応する[6]。この経路に従い、各構造の励起状態を計算した。基底、励起状態間で構造の大きい変化は見られない。分子軌道をみてみると、局所安定構造の HOMO は、中心の 2 分子に。遷移構造の HOMO は、隣接する芳香環同士のねじれが解けた 2 分子に局在化している。いずれの構造においても、LUMO は末端に局在化している。

各構造の吸収スペクトルの形状において、 $\approx 200 \sim 350 \text{ nm}$  に吸収スペクトルを持ち、2 分子に局在した軌道から末端分子に局在した軌道へ励起が見られた。中でも TS2 が特異である。また、最も強い振動子強度について解析すると、TS2 のみ分子内電荷遷移が確認できた。TS2 のエネルギーは、遷移構造の中で一番安定である。次にこれらの基底状態、励起状態のエネルギー準位を示す(図 3)。励起状態のエネルギー準位は、基底状態と異なり、4C とねじれが開いた構造が最安定構造であること、反転経路が非対称である。つまり、基底状態と励起状態とでは反転経路が異なること、非対称に反転することが予想される。

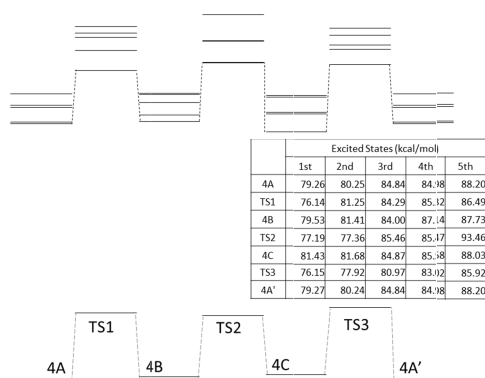


図 3 基底状態と励起状態のエネルギー準位

[1] D. R. Lee, C. W. Lee, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **2014**, 2, 7256 [2] C. W. Lee, Y. Im, J-A.Seo, J. Y. Lee, *Chem. Comm.*, 2013, 49, 9860 [3] Y. Agata, H. Shimizu, J. Kido, *Chem. Lett.*, 2007, 36, 316 [4] S. M. Mathew, C. S Hartley, *Macromolecule*, **2011**, 44, 8425 [5] E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nature Chem.*, **2010**, 3, 68 [6] A. Muraoka, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 582, 44.

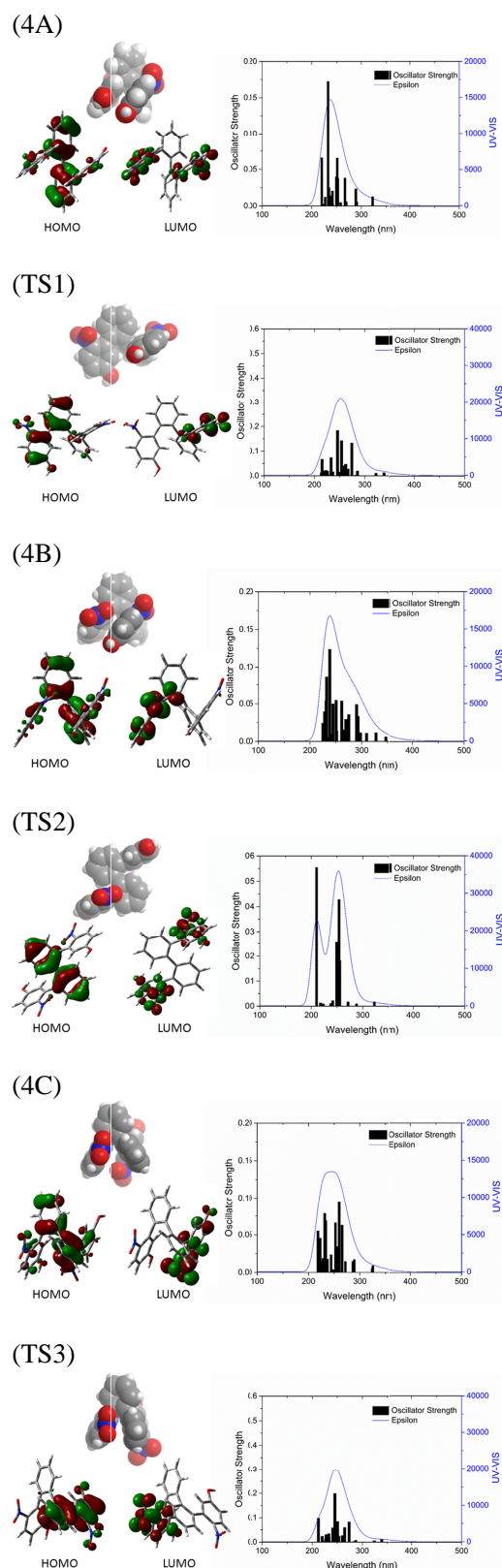


図 2 励起状態オルトフェニレン分子の吸収スペクトルと分子軌道

(4A) → (TS1) → (4B) → (TS2) → (4C) → (TS3) → (4A') と形を変えて、複数の遷移構造と局所構造を経て、反転反応する。