

## 2P030

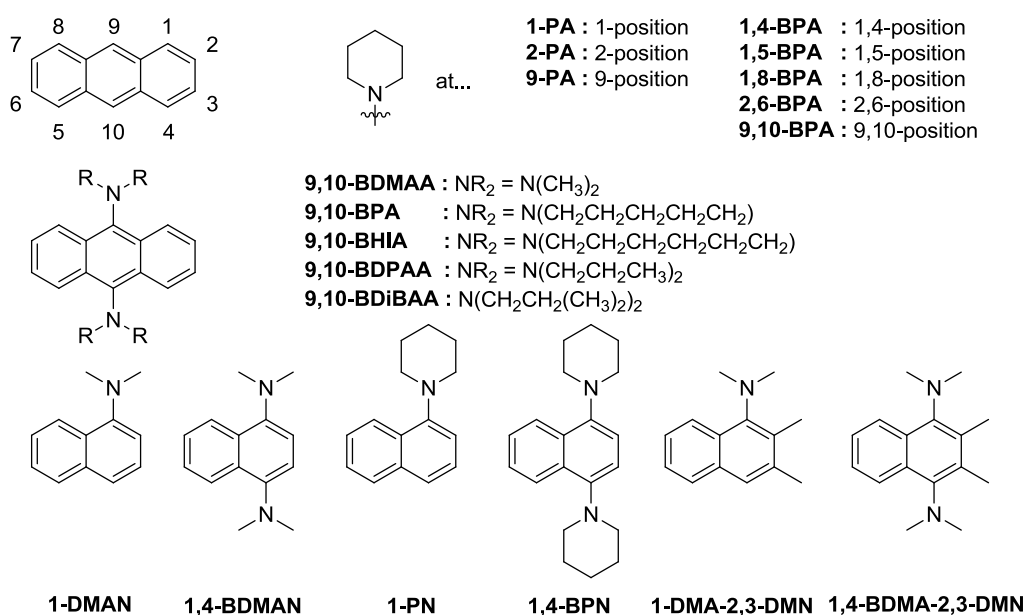
### ビス(*N,N*-ジアルキルアミノ)アレーンの光物理的性質に対する 立体配座の影響

(東工大院理工\*、京大 FIFC\*\*、九大先導研\*\*\*) ○佐々木 俊輔\*、鈴木 聡\*\*、  
諸熊 奎治\*\*、井川 和宣\*\*\*、小西 玄一\*

### The effect of conformation on photophysical properties of bis(*N,N*-dialkylamino)arenes

(Tokyo tech.\*、Kyoto univ. FIFC\*\*、Kyusyu univ. IMCE\*\*\*) ○Shunsuke Sasaki\*, Satoshi  
Suzuki\*\*, Keiji Morokuma\*\*, Kazunobu Igawa\*\*\*, Gen-ichi Konishi\*

【序】分子内に強いドナー、アクセプターを有する  $\pi$  電子共役系や、分子内に異性化可能な二重結合を有するスチルベン類縁体は、その光物理的性質をコンホメーションに応じ大きく変化させる。このような分子系は立体障害や架橋等の立体的制約で励起状態の電子状態をコントロール出来るため種々の機能性分子の設計に用いられる。<sup>1</sup> 加えて、局所的な粘度、分子運動性等、周囲の立体的環境に対する高い応答性を利用し、生体等へのイメージング材料<sup>2</sup>にも応用されている。このような強い構造-物性相関は、ねじれた電荷移動状態 (TICT) の生成や、円錐交差を経由する高速の内部変換等に起因する。従って、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの様な単純な芳香族炭化水素にドナー又はアクセプターのどちらかが置換しただけの、古典的な蛍光色素ではほとんど見出されてこなかった。一方で近年我々は、ねじれた芳香族アミンに注目し、興味深い構造-物性相関を見出しつつある。<sup>3</sup>そこで本研究では、Chart 1 に示す単純な芳香族アミン系の光物理的性質と、その立体配座との相関について、理論、実験の両面から検討した。



**Chart 1.** Chemical structures of *N,N*-dialkylaminoarenes used in this work.

【結果・考察】まず、アントラセン環にピペリジル基が1つないしは2つ置換した PA および BPA の位置異性体を合成し、その蛍光挙動を検討した (Chart 1 上段)。その結果、**1,4-BPA** および **9,10-BPA** のみが凝集誘起発光 (AIE) を示し (Fig. 1)、ストークスシフトも対応する一置換体と比較し飛躍的に増大することが明らかとなった。これは、**1,4-BPA** および **9,10-BPA** が光励起後の構造緩和でエネルギーを大きく変化させ、又その蛍光量子収率も周囲の立体的環境に強く依存することを示唆している。TDDFT 計算 ( $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)) により、**1,4-BPA** の  $8000\text{-}9000\text{ cm}^{-1}$  程度のストークスシフトは向かい合うピペリジル基同士の立体反発に因る事が示された。**9,10-BPA** については、種々のアルキル類縁体を合成し (Chart 1 中段) その発光挙動を検討した所、準安定な励起種の存在が確認された (Fig. 2a-b)。TD-DFT 計算の結果、**9,10-BDMAA** 及びその類縁体は  $S_1$  の最安定構造で TICT を示すことが明らかとなった。従って準安定状態は共平面構造を取ろうとするもう一つの電荷移動状態であることが示唆される。Fig. 2a-b から、アルキル基が長い程、共平面な電荷移動状態に関わる吸収、蛍光が強くなる事が分かる。これはモンテカルロ計算および TD-DFT 計算により、アルキル鎖の高い自由度が共平面構造を促進することに起因していることが明らかとなった。加えて、このような単純な芳香族アミンの TICT 状態およびこれに起因する凝集誘起発光は、ナフタレン系でも起きることが示されたのでこれも併せて報告する。

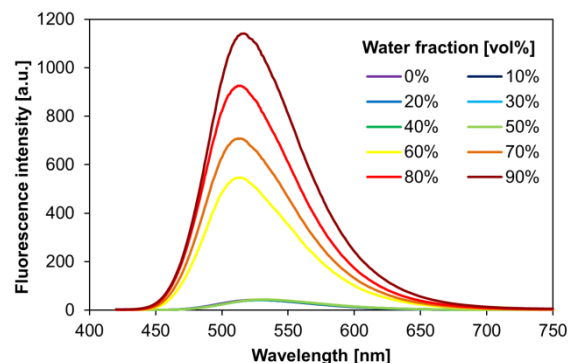


Fig. 1. Fluorescence spectra of **9,10-BPA** in THF/water mixtures.

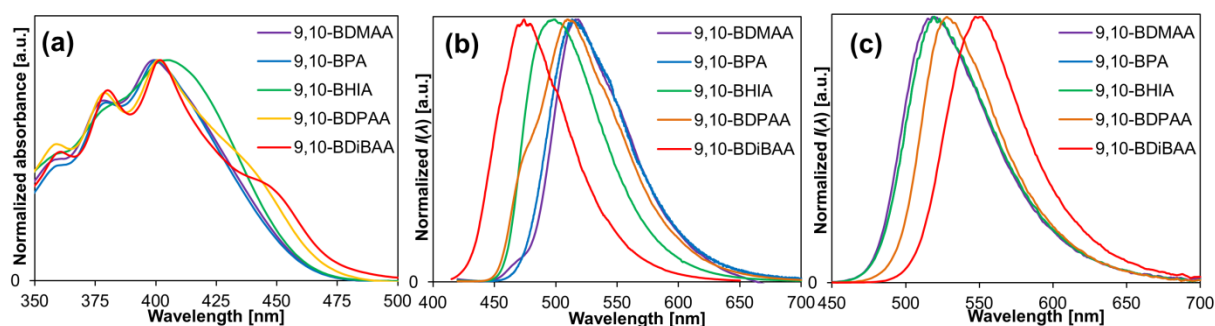


Fig. 2. (a) absorption spectra of toluene solution at 298 K, (b) fluorescence spectra of toluene : diethyl ether = 1 : 1 (v/v) solution at 77 K and (c) fluorescence spectra of polycrystalline solids of alkyl analogs of **9,10-BPA** at 298 K.

#### 【参考文献】

1. Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 332.
2. Z. Yang, J. Cao, Y. He, J. H. Yang, T. Kim, X. Peng, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4563.
3. S. Sasaki, K. Hattori, K. Igawa, G. Konishi, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4898.