

シアノスチルベン誘導体の凝集誘起発光についての理論的研究

千葉工大 ○山本典史

Theoretical Study on the Aggregation Induced Emission of a Syanostilbene Derivative

○Norifumi Yamamoto

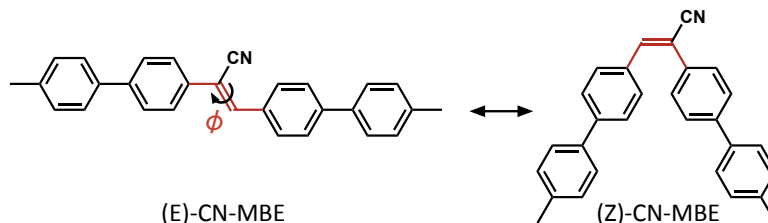
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Chiba Institute of Technology, Japan

Abstract

The aggregation induced emission (AIE) of a syanostilbene derivative, called CN-MBE, was studied theoretically. The *E*-form of CN-MBE has been known to exhibit the AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in solid or aggregated states; however, its *Z*-isoform is non-emissive even in crystal. In this study, the conformation-dependent AIE mechanism of CN-MBE was investigated by using electronic structure calculations, together with molecular dynamics (MD) simulations. The results of electronic structure calculations showed that potential energies of CN-MBE for electronic ground (S_0) and first excited (S_1) states are degenerated at a conformation with the twist angle of 90° around its ethylenic C=C bond, which can lead the fluorescence quenching of this molecule in dilute solutions. The results of MD simulations revealed that the *E*-forms of CN-MBE tend to assemble in close contact, where the ethylenic C=C bond rotation is markedly restricted, preventing the fluorescence quenching via the S_0/S_1 conical intersection; its *Z*-isoforms, however, aggregate sparsely, proceeding the barrierless non-radiative transition. These results gave a clear picture of the conformation-dependent AIE mechanism of CN-MBE.

■ 序論

シアノスチルベン誘導体の CN-MBE は凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission; AIE) を示す蛍光色素であり, 希薄溶液中に分散した状態での蛍光量子収率 (Φ_f) 値は 0.001 であるが, 凝集して微粒子や結晶になると Φ_f 値は 0.69 まで増大する [1,2]. CN-MBE には Fig. 1 に示すように *E* 体と *Z* 体の 2 種類の異性体があり, *E* 体に紫外光を照射すると C=C 結合を軸にビフェニル部位が回転し *Z* 体に転移する. この 2 つの異性体のうち AIE が観測されるのは *E* 体のみであり, *Z* 体は結晶構造でも発光が観測されない [3]. このように CN-MBE は凝集状態における光物性がそれぞれの異性体で大きく異なるが, その分子機構は明らかではない.

Figure 1. Chemical structures of *E*- and *Z*-forms of CN-MBE

本研究では CN-MBE が示す構造依存的な AIE の分子機構について, 電子状態計算及び分子動力学 (MD) 計算による理論的解析に取り組んだ.

■ 方法

CN-MBE の *E* 体及び *Z* 体の電子状態について時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法を用いて解析した. 汎関数は ω B97-XD, 基底関数は 6-31+G(d,p) を用いた. プログラムには Gaussian09 を使用した. CN-MBE の凝集状態を MD 計算に基づいて解析した. CN-MBE の分子力場は OPLS-UA 力場をもとに MP2/6-31G(d) 計算で得られたデータにフィッティングすることで作成した. プログラムには Gromacs を使用した.

■ 結果・考察

CN-MBE の *E* 体及び *Z* 体の C=C 結合のねじれに伴う電子状態変化を解析した結果, Fig. 2 に示すように $\phi = 90$ 度に到達すると S_0 と S_1 のポテンシャルエネルギーが縮退することが明らかになった. したがって CN-MBE の分散状態では, 励起エネルギーがこの S_0/S_1 交差点を経由して無輻射失活するために発光しないと考えられる.

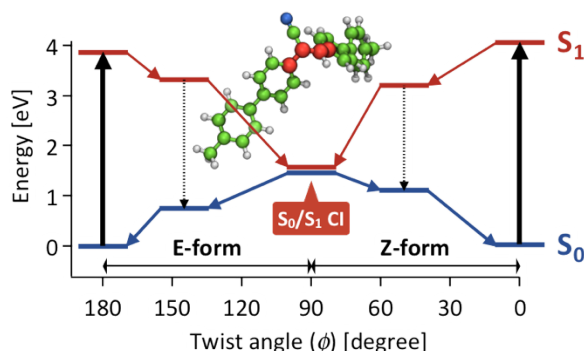


Figure 2. Potential energy diagram.

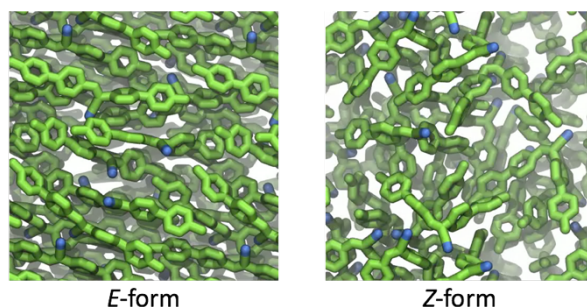


Figure 3. Aggregated structures.

Fig. 3 に示すように, *E* 体の凝集構造は分子が密に積層した構造となるが, *Z* 体では疎に緩く集合した状態となる. これらの凝集構造における $S_0 \rightarrow S_1$ 光励起後の構造変化を MD 計算で追跡すると, Fig. 4 に示すように, *E* 体の緩和過程は *Z* 体に対して遅く, C=C 結合軸周りの構造変化が著しく抑制されていることが明らかになった.

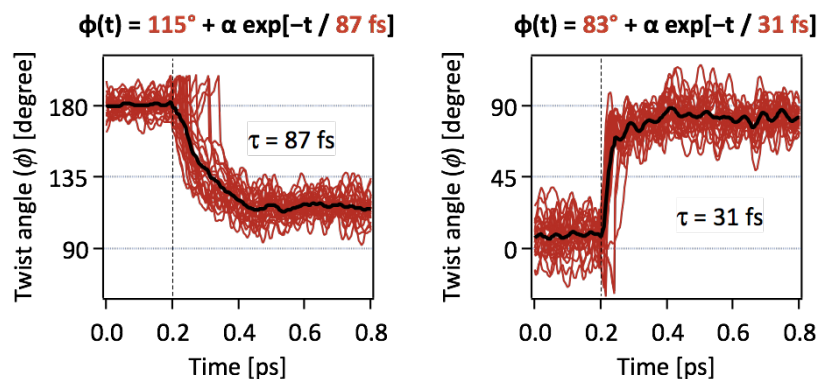


Figure 4. Changes in twist angle of the ethylenic C=C bond during MD simulations.

■ 結論

凝集状態の *E* 体は, 光励起後の緩和過程において, S_0/S_1 交差点に至る構造変化はエネルギー障壁が大きいため起こらず, Franck-Condon 点近傍から発光する. 一方, *Z* 体の凝集状態では S_0/S_1 円錐交差点に至る構造変化のエネルギー障壁は小さいため, 無輻射過程を経て発光せずに励起エネルギーを失活すると考えられる.

■ 参考文献

- [1] An, B. -K., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **124**, p. 14410 (2002)
- [2] Fujimoto, Y., et al., *Chem. Lett.*, Vol. **45**, p. 637 (2016)
- [3] Chung, J. -W., et al., *J. Phys. Chem. C*, Vol. **117**, p. 11285 (2013)