

## 凝集誘起発光を示すアルキルアミノアレーンの 理論的解析と分子設計指針

京大 福井センター  
○鈴木聡, 諸熊奎治

### Theoretical investigation and molecular design of aggregation induced emission of alkylaminoarene

○Satoshi Suzuki, Keiji Morokuma  
*FIFC, Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** Some kind of dyes shows aggregation induced emission(AIE), enhancement of the luminescence in aggregated situation. Restriction of motion is thought to be a main reason for AIE. We performed minimum energy conical intersection (MECI) optimization to guess decay pathway for an isolated molecule. We have found a low energy MECI with large distortion. We also performed MECI optimization in aggregated system by ONIOM method. In aggregated system, the same type of distortion is inhibited by surrounding molecules. The large destabilization makes decay slower and thus, quantum yield becomes much larger than isolated molecule.

**【序】** 典型的な蛍光色素はしばしば凝集により発光効率が低下する。これはある色素の発光が他の分子によって吸収されてしまうことが一因になっている。一方で、例えば tetraphenylethylene (TPE) のような、凝集により著しく蛍光量子収率が向上する分子も知られている。この現象は凝集誘起発光(aggregation induced emission: AIE)と呼ばれる。AIE は必ずしも周辺的环境が秩序立っている必要はないことから、分子の構造変化が周辺の分子により機械的に抑制されるのが要因であると考えられる。特に、TPE については分子内の回転が重要であると考えられている[1,2]。本研究では、ビスアルキルアミノアントラセン類の一種である BPA の AIE[3,4]に注目した。この分子は TPE と異なり回転可能な部位を持たないので、TPE とは異なる構造変化が AIE の原因であると考えられる。

無輻射失活は円錐交差(CI)の近傍で起こりやすいことから、AIE の基本的な原理として、

- 溶液中では速やかに CI 近傍に達し、無輻射失活が起こる
- 凝集時には CI への構造変化が周辺の分子により抑制され、無輻射失活が起こりにくくなる

というメカニズムが考えられる。

本研究では、まず BPA の気相中での minimum energy conical intersection(MECI)を求め、溶液中でどのような構造変化が無輻射失活を起こすのかを推定した。もし、MECI のエネルギーがフランクコンドン状態よりも高ければ CI 近傍に到達することが難しく、円錐交差を通った失活はほとんど起こらないと言える。次に固相中での立体的な制約を見積もるために固体中でも MECI の構造最適化を行い比較した。固相のモデリングには ONIOM 法を採用する。

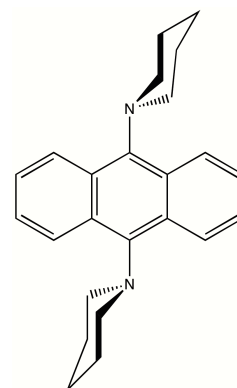


Fig.1 Structure of BPA

【計算方法】まず、気相中で到達可能な円錐交差を求めた。CI空間上の複数の Local minima を GAMESS の MECI 最適化アルゴリズム(解析的 derivative coupling vector を用いた Gradient Projection 法)により最適化した。電子状態は 2 状態平均 CASSCF/6-31G(d) で計算した。

次に、固相中で到達可能な円錐交差を求めるため、ONIOM(CASSCF:PM6)により固相での MECI を計算するプログラムを作成し、固相中での BPA 分子の MECI を求めた。BPA 一分子のみを High layer に置き構造変化を許す。Low layer には最近接の六分子を結晶構造に基づき配置し構造を固定する。この際、基底状態、励起状態のエネルギーを以下のように近似している。

$$E_0^{\text{ONIOM}} = E_0^{\text{model,CASSCF}} - E_0^{\text{model,PM6}} + E_0^{\text{real,PM6}}$$

$$E_1^{\text{ONIOM}} = E_1^{\text{model,CASSCF}} - E_0^{\text{model,PM6}} + E_0^{\text{real,PM6}}$$

この近似は、注目している BPA 分子と周辺の相互作用は基底状態でも励起状態でも一定とするものであり、精密な近似ではないが、立体反発のモデルとしては充分である。固相中でのフランクコンドン(FC)状態に最も近い MECI に加え、気相でのものに近い構造の MECI を計算し、気相中での MECI と比較した。

【結果・考察】気相の計算から、(A)アントラセンの CH 面外変角による MECI、(B)アミン部分の回転・面外変角を伴う MECI の 2 グループの存在が示唆された。エネルギーとしては(B)の方が低いが、FC 状態からの構造変化が小さいのは(A)である。(B)は C-N 結合の回転により、アミノ基が  $\pi$  軌道を安定化しており、フランクコンドン状態よりも 100kJ/mol 以上も低エネルギーである。したがって、容易に円錐交差領域に到達することができ、円錐交差近傍で基底状態に落ちると考えられる。一方、(A)は気相ではフランクコンドンよりやや高く、無輻射失活は起こりにくい。

ONIOM を用いた凝集状態の MECI では、構造変化の大きい (B) は周辺分子から大きく不安定化され、フランクコンドン状態よりも 200kJ/mol 以上高エネルギーになった。(A)は周辺分子の影響をほとんど受けないが気相同様、エネルギーが高い。現状の方法で AIE の原理は定性的に理解できたと言える。

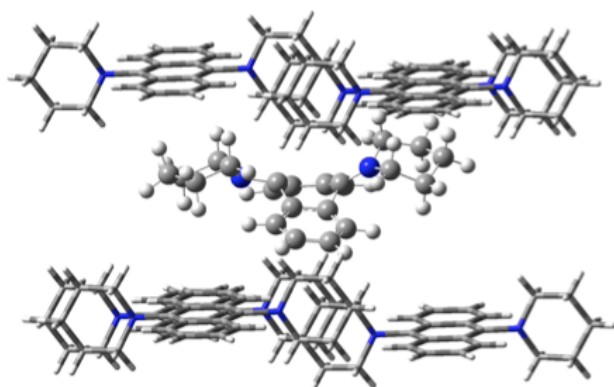


Fig.2 Type (B) MECI of BPA in solid

### 【参考文献】

- [1] Z.Zhao, *J. Mater. Chem.*, 22, 23726-23740 (2012)
- [2] X. Peng, S. Ruiz-Barragan, Z. Li, Q. Li, L. Blancafort, *J. Mater. Chem. C*, 4, 2802-2810(2016)
- [3] S. Sasaki, K. Igawa, G. Konishi, *J. Mater. Chem. C*, 3, 5940-5950 (2015)
- [4] S. Sasaki, S. Suzuki, WMC Sameera, K. Igawa, K. Morokuma, G. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 8194-8206