

D π D型四重極分子TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTFの吸収及び発光 ソルバトクロミズム：N,N-ジメチルアミノフェニル誘導体との比較

¹産総研・電子光技術, ²産総研・CD-FMat

○園田与理子¹, 下位幸弘²

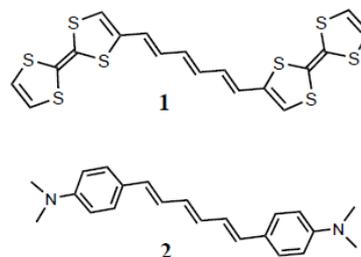
Absorption and Fluorescence Solvatochromic Behaviors of D π D Quadrupolar Molecules with TTF/NMe₂ Electron Donors and Polyenic π -Bridge

○Yoriko Sonoda¹, Yukihiko Shimoi²

¹ESPRIT, AIST, Japan, ²CD-FMat, AIST, Japan

【Abstract】 Absorption and fluorescence solvatochromic behaviors were investigated for two kinds of D π D quadrupolar molecules, TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTF (**1**, TTF: tetrathiafulvalene) and Me₂NPh-CH=CH-CH=CH-CH=CH-PhNMe₂ (**2**). The lowest-energy absorption band of **1** clearly shows a negative solvatochromic shift and the absorption energy correlates well with the Onsager polarity function $f(\epsilon)-f(n^2)$. In contrast, the absorption band of **2** shows a trend of positive solvatochromic shift and the energy correlates only very weakly with $f(n^2)$. As for the fluorescence, positive solvatochromism is similarly observed for **1** and **2**. The emission energies correlate fairly well with $f(\epsilon)-f(n^2)$. The structures and natures of the excited states responsible for the absorption and fluorescence transitions are studied with the help of quantum chemical calculations.

【序】 電子供与(D)及び吸引(A)基間の光誘起電荷移動(CT)は有機分子における最も重要な光素過程の一つであり、双極子(DA)、四重極子(DAD, ADA等)から広く多極子分子の電子的励起状態の性質や光学特性を特徴づける上で重要な役割を果たしている。特にD π D型四重極分子は、溶媒極性等、周囲の環境に強く依存する(非)線形光学特性を示すことから、材料展開を視野に精力的に研究されている[1, 2]。本研究ではD π D分子における末端基のD



性の強さが溶液中の光学特性に与える影響についての知見を得る目的で、極めて強いD性で知られるテトラチアフルバレン(TTF)を有する新規分子**1**の吸収/発光ソルバトクロミズムを調査し、D性のより弱いN,N-ジメチルアミノ(NMe₂)フェニル基をもつ**2**の挙動と比較した[2]。さらに**1**の吸収/発光過程に関与する励起状態の構造と性質を明らかにするために、量子化学計算による基底及び励起状態の構造最適化を行い、各構造での励起エネルギー準位と電子遷移の性質を調査した。

【方法 (実験・理論)】 **1, 2**はホルミルTTFまたはNMe₂置換ベンズアルデヒドとビスホスホニウム塩とのWittig反応によりそれぞれ合成した[2]。紫外可視吸収スペクトルは島津UV-3150、蛍光スペクトルは日立F-7000を用いて高希薄条件下、空气中室温で測定した。量子化学計算は密度汎関数(DFT)及び時間依存(TD)DFT法を用い、PBE0/6-311G(d,p)レベルで行った。

【結果・考察】 **1** について、いくつかの異なる溶媒中での吸収スペクトルを図 1(a)に示す。いずれの場合にも 480 nm 付近にブロードな A1、355 nm 付近に弱い振動構造を有する A2 の 2 つのバンドが観測された。A1 は溶媒極性の増大とともに短波長シフトし、吸収エネルギー(ν_{a1})は Onsager polarity function $f(\epsilon)-f(n^2) = (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)-(n^2-1)/(2n^2+1)$ (ϵ :誘電率; n :屈折率) と直線的な相関を示す(図 1(b))。これは観測された負のソルバトクロミズムが主に **1** と溶媒分子との静電的相互作用(双極子-双極子、双極子-四重極子等)によることを示唆する。これに対し A2 は極性の増大とともに長波長シフトし、 ν_{a2} は $f(n^2)$ とよい相関を示した(図 1(c))。従って A2 の正のソルバトクロミズムは、**1** と溶媒との分散力に基づく相互作用に関連すると考えられる。一方、蛍光スペクトルはどの溶媒中でもブロードな形状であり、発光波長はヘキサン中の 631 nm からメタノール中の 782 nm まで、極性の増大とともに大幅に長波長シフトした。 ν_{a1} と同様、蛍光エネルギー(ν_f)は $f(\epsilon)-f(n^2)$ と強い相関を示したが、 ν_f の相関直線の傾きの絶対値は ν_{a1} での約 2 倍となった。**2** について、吸収は小さな正のソルバトクロミズムを示し、 ν_a は $f(n^2)$ とごく弱く相関するのに対し、蛍光は大きな正のソルバトクロミズムを示し、 ν_f は $f(\epsilon)-f(n^2)$ と強く相関した。

DFT 計算で得られた **1** の基底状態(S_0)の構造は C_1 対称であり、左右の TTF-CH 単結合周りのねじれ角は約 6 度である。TD-DFT 計算により、 S_0-S_1 (565nm, 振動子強度 $f = 0.595$)は主に HOMO \rightarrow LUMO 遷移、 S_0-S_5 (370nm, $f = 1.886$)は HOMO-2 \rightarrow LUMO 遷移と示され、それぞれ吸収スペクトルでの A1 及び A2 に対応すると考えられる。各軌道の広がりから、A1 は両端の TTF からトリエンへの対称的 CT 遷移、A2 は $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される(図 2(a))。分子構造の高い対称性から、**1** の S_0 (及び S_1 の Frank-Condon 状態)における双極子モーメントは 0 となる。従って、上述の A1 のソルバトクロミズムは、主として **1** の四重極子と溶媒分子の双極子との静電的相互作用に起因すると考えられる。 S_0-S_1 遷移に伴う CT から示唆される、この遷移に伴う分子の四重極子モーメントの大きな変化はこれを支持する。D π D 型分子において、分子の四重極子モーメントに起因する吸収のソルバトクロミズムが明確に観測された例は殆ど報告がなく興味深い。**1** と **2** の吸収ソルバトクロミズムの相違は、おそらく TTF と NMe₂ 基の D 性の強さの差に帰せられる。

1 の S_1 における構造最適化により、左右の TTF-CH ねじれ角が約 5 度と 27 度の C_1 構造が得られた。この構造での S_1-S_0 (821nm, $f = 0.176$)は LUMO \rightarrow HOMO 遷移である。各軌道の広がりから、遷移に伴いトリエンから分子片側の TTF への CT が起こることがわかる(図 2(b))。従って、観測された蛍光ソルバトクロミズムは、励起状態での TTF-CH 単結合回転に伴う $C_1 \rightarrow C_1$ 構造緩和の結果生じた電荷分離状態の、溶媒による安定化(TICT)により理解できることが明らかになった。

【参考文献】 [1] F. Terenziani, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15742 (2006). [2] Y. Sonoda *J. Luminesc.* **187**, 352 (2017).

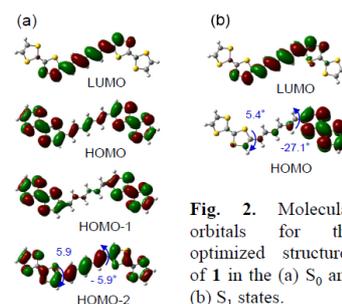
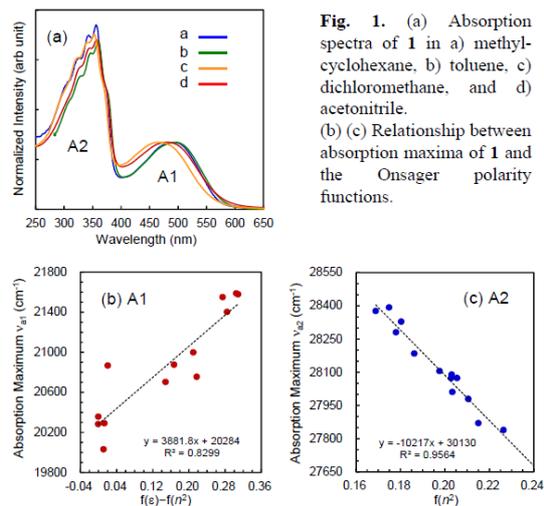


Fig. 2. Molecular orbitals for the optimized structures of **1** in the (a) S_0 and (b) S_1 states.