

窒素原子導入に伴ったphenanthreneの電子物性への影響に関する 理論的研究

熊本大院自然

○濱本 信次, 藤本 齊

Effects of nitrogen atom on electronic properties of phenanthrene

○Nobutsugu Hamamoto, Hitoshi Fujimoto

Graduate school of science and technology, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 Heteroaromatic compounds containing sp^2 -nitrogen atoms have attracted much attention in the field of organic electronics. The number of the nitrogen atoms and their positions affect strongly electronic properties; therefore, the investigation into the substitution effects of the nitrogen atoms is important for applications. Here, we investigated theoretically three diazaphenanthrene compounds. The calculation results showed that the nature of the lowest singlet excited state (1S_1) depends strongly on the positions of two nitrogen atoms and the relation between them, and that adjacent nitrogen atoms tend to stabilize the excited state having contribution of $n\pi^*$ transitions. The vibrational profiles of the lowest energy electronic absorption bands were well simulated with using the results of the analytical vibrational frequency computation. The simulations showed that the vibrational modes contribute differently to the first electronic absorption band depending on the nature of the 1S_1 state such as the $\pi\pi^*$ or $n\pi^*$ excitation. It would be also suggested that the nature of the 1S_1 state may affect the relaxation process of photoexcited molecules for these compounds.

【序】 多環芳香族炭化水素 (PAHs) の中で、phenacene 類は acene 類に比べて空气中で安定な性質を有している。その phenacene 類に窒素原子を導入した含窒素複素芳香族化合物は、窒素の電気陰性度の大きさから更なる安定性を獲得し、その電子特性から有機エレクトロニクス分野で注目される化合物群の 1 つである。前回及び本討論会において、我々は phenacene 類の最小化合物である phenanthrene に着目し、それに窒素原子を 1 つ導入した azaphenanthrene 化合物群の電子物性に関して、窒素導入位置による電子物性の変調を実験・理論両面において系統的に議論することを試みた [1, 2]。

本研究では、窒素原子をさらに 1 つ導入した diazaphenanthrene の電子物性に着目した。PAHs に窒素原子が 2 つ導入された化合物は、興味深い光学特性を示すことからこれまで多くの実験的報告がなされている。本発表では、**Figure 1** に示した 3 種類の diazaphenanthrene 化合物に着目し、それらの電子物性を計算化学的アプローチから実験結果と比較検証を行った。また、前回報告した phenanthrene 及び azaphenanthrene 化合物群と比較することで、窒素原子導入による電子物性への影響を更に深く考察することを目的とした。

本研究では、窒素原子をさらに 1 つ導入した diazaphenanthrene の電子物性に着目した。PAHs に窒素原子が 2 つ導入された化合物は、興味深い光学特性を示すことからこれまで多くの実験的報告がなされている。本発表では、**Figure 1** に示した 3 種類の diazaphenanthrene 化合物に着目し、それらの電子物性を計算化学的アプローチから実験結果と比較検証を行った。また、前回報告した phenanthrene 及び azaphenanthrene 化合物群と比較することで、窒素原子導入による電子物性への影響を更に深く考察することを目的とした。

【方法 (理論)】 計算には Gaussian09 及び Gaussian16 プログラムを使用した。構造最適化及び振動計算には密度汎関数理論 (DFT) 法を用い、励起状態計算には時間依存

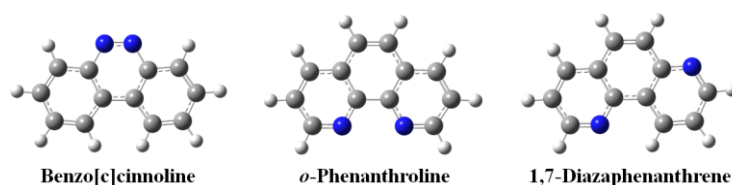


Figure 1. Optimized structures of diazaphenanthrene compounds investigated in this study.

DFT (TD-DFT) 法を適用した。汎関数には B3PW91 を採用し、基底関数には 6-311+G(d) を用いた。Conductor-like polarizable continuum model (CPCM) 法を用いて励起エネルギーに対する溶媒の影響を考慮した。

【結果・考察】 azaphenanthrene 類の最低励起一重項 (1S_1) 状態は、全て $\pi\pi^*$ 励起状態に帰属できる[1, 2]。これに対して、diazaphenanthrene の S_1 状態は、窒素の導入位置によって異なる結果を示した。今回、対象とした 3 物質における低エネルギー側の 3 つの励起状態を **Table 1** に示す。benzo[c]cinnoline と *o*-phenanthroline の S_1 状態は azaphenanthrene 類とは異なる $n\pi^*$ 励起状態に帰属でき、分子内に 2 つの窒素原子を近接してもつことに起因していると考えられる。これに対して、1,7-diazaphenanthrene の S_1 状態は $\pi\pi^*$ 励起状態であり、これは先に述べた 2 つの化合物とは異なり、窒素原子同士が離れた位置に存在しているためであると解釈できる。

Table 1. Excitation energy of diazaphenanthrene compounds. The electronic states are shown in parentheses.

	Benzo[c]cinnoline	<i>o</i> -Phenanthroline	1,7-Diazaphenanthrene
S_1	2.93 (1B_1)	4.05 (1A_2)	4.09 ($^1A'$)
S_2	3.81 (1A_1)	4.08 (1A_1)	4.29 ($^1A'$)
S_3	3.96 (1A_2)	4.12 (1B_1)	4.42 ($^1A''$)

Unit: eV

o-phenanthroline において、既報 [3] と同様の非常に弱い発光が観測されたが、励起スペクトルは吸収スペクトルとは異なり、*o*-phenanthroline 由来の発光では無いことを示唆する結果を得た。従って、*o*-phenanthroline は無輻射過程を通して失活している可能性が高く、 S_1 状態が C_{2v} 点群下で対称性による禁制の A_2 既約表現に属している計算結果と矛盾しない。一方、benzo[c]cinnoline の S_1 状態は C_{2v} 点群の B_1 既約表現に属しており、実測の 3.0 eV 付近に観測されている吸収帯が、基底状態からこの S_1 状態への対称許容な電子遷移に対応する吸収であると考えられる。実測結果においても S_1 状態が B_1 既約表現に属する $n\pi^*$ 励起状態であることを示唆する報告[4]があり、計算結果はこれを支持している。基底状態と S_1 状態間の電子遷移に由来する吸収および発光スペクトルが観測された diazaphenanthrene 化合物において、振動構造のシミュレートを行った。**Figure 2** にこれらの吸収スペクトルのシミュレート結果を実測スペクトルと共に示す。1,7-diazaphenanthrene の低エネルギー側の振動構造は、主に基本音によって形成されたものであったのに対し、benzo[c]cinnoline の振動構造は、基本音だけでなく、倍音や結合音が大きく寄与していることを示唆する結果を得た。これらスペクトルの解析結果、azaphenanthrene 化合物との比較などの詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] 濱本, 山下, 藤本, 第11回分子科学討論会, 1P088 (2017).
- [2] 山下, 濱本, 荒江, 入江, 藤本, 第12回分子科学討論会, 2P021 (2018).
- [3] M. S. Henry and M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **83**, 618 (1979).
- [4] R. M. Hochstrasser and C. Marzocco, *J. Chem. Phys.* **45**, 4681 (1966).

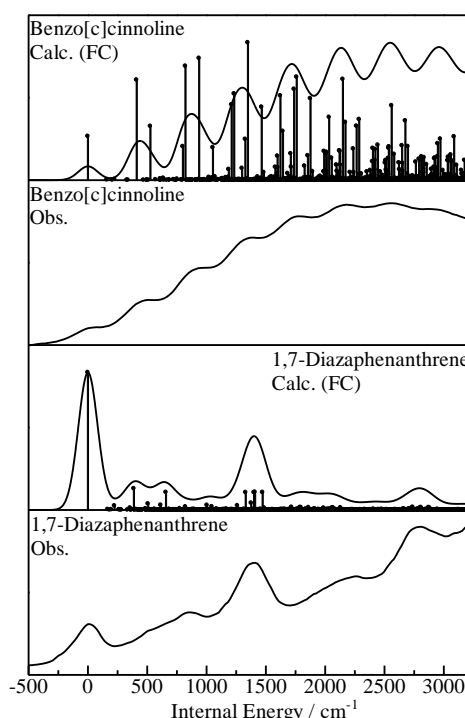


Figure 2. Simulation of vibrational structure for the first electronic transition. Observed absorption spectra are also shown.