

4P121

凝集誘起発光分子の原理解明と理論的分子設計

京大福井謙一記念研究センター

○鈴木聡

Theoretical understanding and rational design of aggregation induced emission molecule

○Satoshi Suzuki

¹ FIFC, Kyoto University, Japan

【Abstract】

Aggregation induced emission (AIE) is caused by restriction of internal conversion by surrounding environments. Thus, It is important to understand how non-radiative decay pathway is interrupted. Tetraphenylethene (TPE) is a typical AIEgen but there is disagreement about decay pathway among experimentalists and theoreticians. We will discuss decay pathway of TPE and some other stilbene derivatives.

【序】 小分子の励起状態ダイナミクスは分光法による観測が行えるようになってきており、光物理過程、光化学過程について実験・理論の両面から興味を持たれている。我々は機能性色素の発光性について、円錐交差の構造を決定し、励起状態のポテンシャル面を議論することで理解できるのではないかと考え、研究を行っている。

凝集誘起発光(Aggregation induce emission: AIE)は、希薄溶液では非発光性の色素が凝集により発光性を持つようになる現象である。油滴、アモルファス、ポリマー中など、不規則な構造であっても発光を示すようになることから、特定の分子間相互作用で発光性を生じるのではなく、主にメカニカルな原因によって発光性を生じるということが示唆される。内部転換の速度が周辺環境により遅くなることにより蛍光量子収率が大きくなると考えられ、円錐交差がどの程度立体的な制約を受けるかを考えれば AIE の原理は理解できることになる。これまでにアルキルアミノアントラセンについての AIE の原理を解明し[1,2]、また、ONIOM 法により立体制約の大きさを見積もる方法も提案した[3]。

本発表では、テトラフェニルエチレン(TPE)とスチルベン類の AIE の原理について考察を行う。テトラフェニルエチレンの AIE の起源として、フェニル基の回転が重要だと言われている[4]。一方で、TPE の円錐交差は二重結合の回転に由来するという計算がされている[5]。それらを踏まえて、TPE 及び trans-スチルベンとその誘導体について円錐交差の構造を計算し、どのような構造変化が内部転換を促進するのかを考察する。二重結合の回転が内部転換を促進しているのだとすれば、AIE を示す trans-スチルベン誘導体も可能に違いない。実際、一部の trans-スチルベン誘導体は AIE を示す。そこで、TPE とスチルベン誘導体のポテンシャルエネルギー面を比較し、AIE を示すもの、示さないものとして特徴を調査する。また、

架橋や置換基の導入により構造、電子状態を制御することで分子設計ができるのではないかと考え、物性の予測を目指す。

【方法 (実験・理論)】

エチレンの円錐交差として Twisted Pyramid 型, Hydrogen Migration 型のものが知られているので、その構造を出発として、TPE、trans-スチルベン¹の円錐交差の構造を最適化した。Becke Half&Half LYP 汎関数、6-31G(d)基底関数による Spin-Flip TDDFT により一重項基底状態と第一励起状態間の円錐交差を分岐面更新法により最適化した。電子状態計算と構造最適化には GAMESS を用いた。

【結果・考察】

まず、trans-スチルベンに対し、Twisted Pyramid 型, Hydrogen Migration 型の二種類の円錐交差を見つけることができた。SFTDDFT のレベルでは Twisted Pyramid 型の円錐交差の方が 2kJ/mol 低エネルギーであった。SFTDDFT はスピン固有関数を与えないので、多参照摂動法である MCQDPT による一点計算も行った。MCQDPT による計算でも Twisted Pyramid 型の円錐交差の方が Hydrogen Migration 型よりも 13kJ/mol 低エネルギーであるため、Twisted Pyramid 型の円錐交差を經由して内部転換が起こると考えられる。TPE についても同様の Twisted Pyramid 型円錐交差が得られ、ここから内部転換が起こると考えられる。Twisted Pyramid 型の円錐交差は架橋により妨げることが可能であるから、この円錐交差を構造あるいは電子状態により制御することで発光性を制御できる可能性がある。

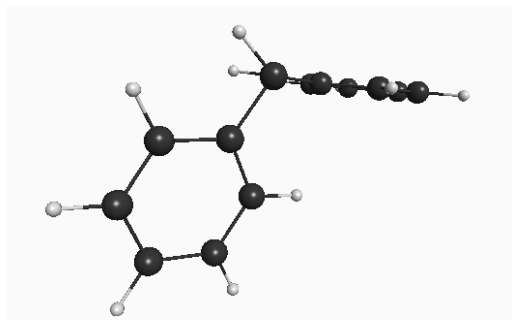


Fig. 1. スチルベンの Twisted Pyramid 型円錐交差

【参考文献】

- [1] S. Sasaki, S. Suzuki, W. M. C. Sameera, K. Igawa, K. Morokuma, G. Konishi *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8194 (2016).
- [2] S. Sasaki, S. Suzuki, K. Igawa, K. Morokuma, G. Konishi *J. Org. Chem.*, **82**, 6865 (2017).
- [3] 鈴木, 諸熊, 第 19 回理論化学討論会, (2016).
- [4] Z. Yang *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 99, (2016)
- [5] K. Kokado, T. Machida, T. Iwasa, T. Taketsugu, K. Sada, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 245 (2018).