

三脚巴状分子の凝集誘起発光メカニズムについての理論的研究

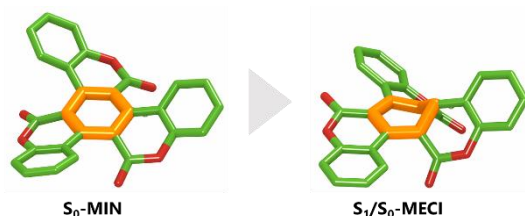
(千葉工大¹・北里大²) ○柳 南帆¹・上田 将史²・山本 典史¹

Theoretical insights on the aggregation-induced emission mechanism of a triskelion-shaped molecule (¹Chiba Institute of Technology, ²Kitazato University) ○Nao Yanagi¹, Masafumi Ueda², Norifumi Yamamoto¹

A triskelion-shaped compound with three coumarin moieties has been reported to exhibit aggregation-induced emission (AIE).¹⁾ Since this compound has a curved structure, it has been speculated that AIE exhibits when the inversion motion of the curved structure is significantly suppressed in the aggregated state.¹⁾ However, the detailed AIE mechanism of this compound is still unclear. In this study, we elucidated the molecular mechanism of AIE in the triskelion-shaped molecule using molecular simulations combined electronic structure calculations and molecular dynamics calculations. The electronic structure calculations revealed that the central benzene skeleton connecting the coumarin moieties of the is compound was found to be planar in the optimized structure of the ground state (S_0 -MIN), but non-planar in the S_1/S_0 conical intersection (S_1/S_0 -CI). The analysis of the free energy change shows that in the THF solution, the S_1/S_0 -CI point is -0.2 eV more stable than the $S_0 \rightarrow S_3$ Franck-Condon (FC) point. However, in the aggregated state, the S_1/S_0 -CI point is $+0.5$ eV more unstable than the $S_0 \rightarrow S_3$ FC point. This indicates that this compound exhibits AIE in the aggregated state by suppressing the conformational change leading to the S_1/S_0 -CI point.

Keywords : photochemistry, molecular simulation, QM/MM simulation

クマリンが三脚状に縮合した化合物(三脚巴状分子)は、分子内の立体反発により湾曲した構造をしている。¹⁾ この化合物の凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission; AIE) 特性は、凝集時に湾曲構造の反転運動が抑制されるためであると推測されるが、¹⁾ 詳細は不明である。本研究では、電子状態計算と分子動力学計算を組み合わせた分子シミュレーションを用いて、この化合物の AIE メカニズムを解析した。電子状態計算の結果、この化合物の中央のベンゼン骨格部位は、基底状態では平面構造 (S_0 -MIN) が最も安定であるが、 S_1/S_0 円錐交差点 (S_1/S_0 -CI) ではエンベロープ型であることがわかった。自由エネルギー変化の解析から、この化合物の S_1/S_0 点は THF 溶液では $S_0 \rightarrow S_3$ Franck-Condon 点より -0.2 eV 安定であるが、凝集状態では、 $+0.5$ eV 不安定であることが分かった。以上の解析から、この化合物が凝集した場合、 S_1/S_0 -CI 点に至る構造変化が抑制されることで AIE を発現することが明らかになった。



1) Ueda, M., Kokubun, M., Mazaki, Y., ChemPhotoChem, Vol. 4, pp. 5159-5167 (2020)