

2-Phenylbenzo[b]phospholium salts の蛍光特性変化に関する理論研究

(京大工¹・京大院工²・京大 ESICB³・京大 FIFC⁴) ○鈴木 さら¹・今村 洸輔²・東 雅大^{2,3}・佐藤 啓文^{2,3,4}

Theoretical study on the change of fluorescence properties of 2-phenylbenzo[b]phospholium salts (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University*, ⁴*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Sara Suzuki,¹ Kosuke Imamura,² Masahiro Higashi,^{2,3} Hirofumi Sato^{2,3,4}

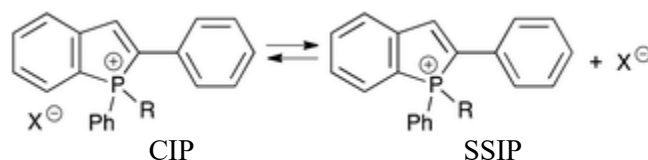
Recently, a series of compounds with 2-arylbenzo[b]phosphole have been paid more attention due to their tunable photophysical properties. Among them, 2-phenylbenzo[b]phospholium salts have been reported to have fluorescence properties in solution, depending on the counter anion and solvent polarity. These ion-pair molecules are suggested to be in an equilibrium between two types of ion-pair structures, contact ion pair (CIP) and solvent-separated ion pair (SSIP) in solution. In the case of iodide anion as the counter, the deactivation caused by the heavy atom effect in CIP is thought to be the key to changing fluorescence properties.

We obtained stable molecular structures using quantum chemical calculation. Based on these structures, a more detailed mechanism is studied by investigating their absorption and fluorescence processes with the DFT and RISM-SCF-cSED methods.

Keywords : *Quantum Chemical Calculation; RISM-SCF-cSED; Ion-Pair; Fluorophore*

近年、2-arylbenzo[b]phosphole を骨格とする分子は化学置換により吸収・発光波長や蛍光強度を制御可能であることにより注目されている。なかでも、2-phenylbenzo[b]phospholium salts は溶液中で対アニオンや溶媒極性に依存した蛍光特性をもつことが報告されている。溶液中のイオン対は、2つのイオンが直接結びついた構造 contact ion pair(CIP)と溶媒分子で隔てられた構造 solvent-separated ion pair(SSIP)の間の平衡移動状態にある。対アニオンにI⁻を用いた場合、CIPでは重原子効果による失活が起きることが蛍光特性変化の要因であると考えられているが、その詳細は解明されていない。¹⁾

量子化学計算により、X線結晶構造解析・¹H NMR のデータと対応する安定構造が得られた。本研究では、これらの構造をもとに溶液中での吸収・発光過程を DFT 法および RISM-SCF-cSED 法により調べ、詳細なメカニズムを検討する。



- 1) Y. Koyanagi, S. Kawaguchi, K. Fujii, Y. Kimura, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Matano, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9517–9527.