

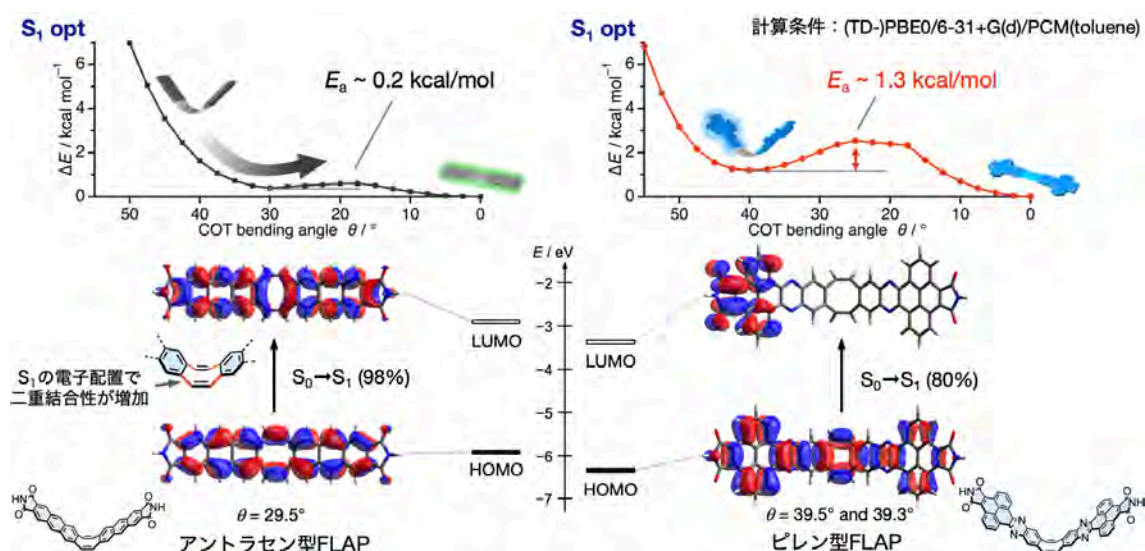
ピレン骨格をもつ柔軟な光機能分子の電子構造と光物性の解明

Electronic structure and optical properties of flapping molecules bearing pyrene wings

京都大学大学院 理学研究科化学専攻 集合有機分子機能研究室 山角 拓也

研究成果概要

当研究室では、張力により分子のコンフォメーションが V 字型から平面型になることで蛍光スペクトル変化を示す独自のフォースプローブ (FLAP) を開発している。こうした FLAP のフォースプローブとしての機能は、共有結合の開裂ではなく分子のコンフォメーション変化に基づくため、破断応力の小さいゲルにかかるナノ応力集中を評価できると期待される。しかし、従来のアントラセン骨格を基盤とした FLAP は、溶媒の存在下では励起状態で自発的に平面化するためゲル中では利用できなかった。この問題を解決するため、溶媒存在下でも V 字型由来の蛍光帯を示すピレン型 FLAP を新たに開発した。温度可変蛍光スペクトル等の結果からピレン型 FLAP は、溶液中で励起状態 (S_1) においても V 字型構造が維持されていると考えられる。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、アントラセン型 FLAP とピレン型 FLAP の溶液中における励起状態構造変化の挙動の違いを考察するため Gaussian 16 を用いた TD-DFT 計算を行った。その結果、励起状態において V 字型から平面型へ至る際のエネルギー障壁はピレン型 FLAP の方が大きく、溶液中でも V 字型由来の蛍光を示した実験結果と矛盾のない計算結果が得られた。さらに、フロンティア軌道の分布に着目したところ、アントラセン型 FLAP では中央の 8 員環を含む分子全体に非局在化している一方、ピレン型 FLAP の LUMO は電子不足なイミド部位に局在していた。このような 8 員環部位の電子的寄与の減少により、ピレン型 FLAP では構造平面化が抑制されたと考えられる。



発表論文(謝辞なし)

T. Yamakado, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2804–2815.