

## 1P-079

$\pi$  共役鎖で連結された新規 TTF 二量体 TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTF :  
紫外可視吸収及び蛍光発光スペクトルへの溶媒極性の効果  
(産総研 電子光技術\*, 産総研 ナノシステム\*\*) ○園田与理子\*, 下位幸弘\*\*, 金里雅敏\*

New  $\pi$ -bridged TTF dimer TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTF: Solvent polarity effects  
on the UV-vis absorption and fluorescence emission spectra  
(AIST ESPRIT\*, AIST NRI\*\*) ○Yoriko Sonoda\*, Yukihiro Shimoi\*\*, Masatoshi Kanesato\*

分子内における光誘起電子移動及び電荷分離励起状態の生成は、有機分子の様々な光電子機能発現に重要である。強い電子供与性(D)を有するテトラチアフルバレン(TTF)を適当な電子受容性基(A)と組合せた DA あるいは  $D\pi A$  分子については、既に光学的性質に関する研究例がある[1]。一方、TTF ユニット 2 つを  $\pi$  共役系で連結した対称置換  $D\pi D$  分子では、光励起により分子両端の TTF から電子受容部位としての  $\pi$  系へ電子移動が起こり **quadrupole** 型の電荷分離励起状態の生成が期待される。その様な対称  $D\pi D$  分子の光物性には興味もたれるが、これまで報告例はほとんどない。

本研究ではヘキサトリエン  $\pi$  共役鎖で連結された新規 TTF 二量体 **1** の紫外可視吸収及び蛍光発光スペクトルを極性の異なる種々の溶媒中で測定し、分光特性に対する溶媒極性の効果を調査した。

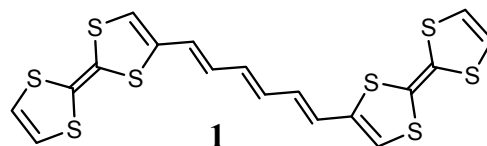


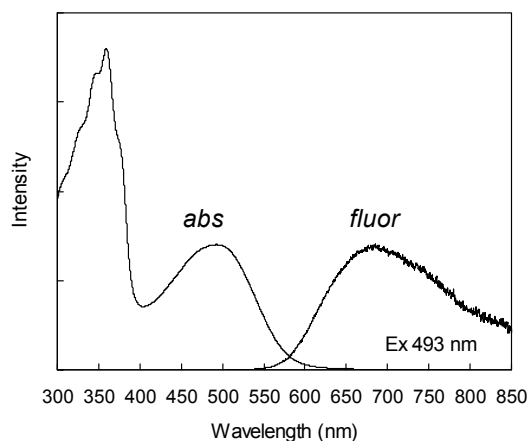
表 1 に **1** の溶液中での吸収・蛍光スペクトルデータをまとめた。図 1 にトルエン中のスペクトルを示す。

**1** の吸収スペクトルでは極大波長( $\lambda_a$ )を(1) 480 nm 及び(2) 355 nm 付近にもつ 2 つの吸収帯が観測された。吸収帯(1)は振動構造の無いブロードな形状を示した。一方、吸収帯(2)は振動構造を有し、約  $1500\text{ cm}^{-1}$  のエネルギー間隔は **1** の共役トリエンの励起状態での C=C 伸縮振動に対応すると考えられる。以上のスペクトル形状は溶媒の種類を変えても

**TABLE 1. Absorption and Fluorescence Data of 1 in Solution**

Solvent	$\lambda_a(1)$ (nm)	$\lambda_a(2)$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta E_{ss}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\phi_f$	$\tau_s$ (ns) ( $\chi^2$ )
Methylcyclohexane	493	356	638	4610	0.007	0.20 (1.87)
1,4-Dioxane	479	356	703	6643	0.009	
Toluene	493	359	685	5694	0.011	0.42 (1.29)
Tetrahydrofuran	476	356	736	7413	0.006	0.17 (2.15)
Dichloromethane	482	357	750	7422	0.008	0.043 (2.38)
Methanol	463	352	782	8792	0.004	
Acetonitrile	463	352	770	8602	0.003	
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	464	356	765	8480	0.004	
Carbon Disulfide	521	n.d. <sup>b</sup>	675	4394	0.008	

<sup>a</sup>Calculated from  $\lambda_a(1)$  and  $\lambda_f$ . <sup>b</sup>Not determined due to the absorption of the solvent.



**Figure 1. Absorption and Fluorescence Spectra of 1 in Toluene**

同様であった。溶媒極性の増大に伴う吸収(2)の $\lambda_a$  [ $\lambda_a(2)$ ] の変化は比較的小さかったが、吸収(1)の $\lambda_a$  [ $\lambda_a(1)$ ] は明らかに短波長シフトした(表 1)。 $\lambda_a(1)$ ,  $\lambda_a(2)$ に対する溶媒極性の効果を Onsager polarity function [ $f(n^2) = (n^2-1)/(2n^2+1)$ ,  $f(\epsilon) = (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ ;  $n$ : 屈折率,  $\epsilon$ : 誘電率]を用いて解析した結果、 $\lambda_a(1)$ は  $f(\epsilon)$ と、 $\lambda_a(2)$ は  $f(n^2)$ とそれぞれよい直線的相関を示した。これは溶媒効果をもたらす原因となる分子 **1** と溶媒分子との相互作用の性質が、吸収(1)では electrostatic であるのに対し、吸収(2)では dispersion-like であることを示唆する。なお二硫化炭素中での $\lambda_a(1)$ は  $f(\epsilon)$ との相関からはずれており、溶質溶媒間の S $\cdots$ S 分子間相互作用に起因する可能性がある。

**1** の蛍光スペクトルはいずれの溶媒中でもブロードな形状を示した(図 1)。発光極大波長( $\lambda_f$ )は溶媒極性の増大と共に大幅に長波長シフトした(表 1)。 $\lambda_f$ は  $\lambda_a(1)$ と同様、 $f(\epsilon)$ とよい相関を示した。溶媒極性増大に伴う $\lambda_a(1)$ の短波長シフトと $\lambda_f$ の長波長シフトの結果、 $\lambda_a(1)$ と $\lambda_f$ から算出したストークスシフト( $\Delta E_{ss}$ )は極性溶媒中で増大した。また蛍光スペクトルに大きな励起波長依存性は観測されず、吸収帯(1), (2)のどちらを励起しても同様のスペクトルが得られた。蛍光励起スペクトルは吸収スペクトルと本質的に一致し、観測波長に依存しなかった。以上より、発光に関与する励起種は一種のみと考えられる。蛍光の絶対量子収率( $\phi_f$ )はいずれの溶媒中でも 0.01 またはそれ以下程度であった。時間相関単一光子計数法により得た蛍光減衰曲線は、励起波長 365nm の場合トルエン中では一成分で解析可能であり、蛍光寿命( $\tau_s$ )は 0.42 ns と算出された(表 1)。

発表では以上の実験結果と DFT 及び TD-DFT 計算の結果(基底状態・励起状態における最適化構造と電荷分布、吸収及び発光遷移に関与する分子軌道の広がりや遷移の帰属等)を併せて報告し、**1** で観測された吸収・蛍光スペクトルへの顕著な溶媒極性効果の起源を議論する。

[1] M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **11**, 11 (1999).