

1P047

## メチルフェニルポリエンとジフェニルポリエンの蛍光特性と励起状態準位

(広島大院・総合科学) 伊藤隆夫

Fluorescence Properties and Excited-State Levels of Methylphenyl-Substituted and Diphenyl Polyenes

(Hiroshima Univ.) Takao ITOH

【序】二重結合数が3以上で対称性が  $C_{2h}$  のポリエン分子の最低励起一重項電子状態  $S_1$  は禁制の  $2^1A_g$  で  $S_2$  が許容の  $1^1B_u$  であることは近年周知のこととなりつつあるが、FET、伝導性高分子、光合成、非線型材料などを扱っている研究者でもこの事を知らない場合がある。この理由は主に吸収スペクトル測定では禁制の  $2^1A_g$  状態が検知できない為と考えられるが、ポリエンの  $S_1$  状態特性の理解なしでは上記の現象を研究するのは困難と考えられる。ここではメチルフェニルポリエン (Me-(CH=CH) $_n$ -Ph) MPPn とジフェニルポリエン(Ph-(CH=CH) $_n$ -Ph) DPn の蛍光特性と  $S_1$  と  $S_2$  状態準位のポリエン二重結合数  $n$  の依存性について述べた。

【実験】 MPPn ( $n = 2 \sim 4$ ) と DP5 は Wittig 反応により合成した。(図1)

【結果と考察】 図2と3にはそれぞれ MPPn ( $n = 1 \sim 4$ ) と DPn ( $n = 1 \sim 5$ ) のヘキサン溶液中の蛍光と吸収スペ

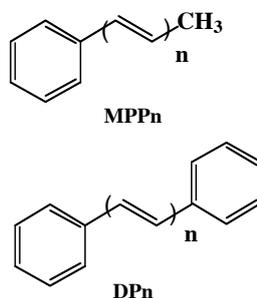


Fig. 1 Structures of MPPn and DPn.

クトルを示した。MPPn ( $n = 1 \sim 4$ ) と DPn ( $n = 1 \sim 5$ ) の吸収と蛍光スペクトルはポリエン特有の C=C と C-C 伸縮振動構造を示すが、MPP1 はベンゼンに似たスペクトル特性を示す。ヘキサン溶液中では MPPn ( $n = 1, 2, 4$ ) は  $S_1$  蛍光のみを示すが、MPP3 は  $S_1$  蛍光と弱い  $S_2$  からの熱励起による蛍光を示す。他方、DPn ( $n = 1, 2, 4, 5$ ) はヘキサン溶液中では  $S_1$  蛍光のみを示すが、DP3 も  $S_1$  蛍光と弱い  $S_2$  からの熱励起による蛍光を示す。MPPn の対称性は厳密には  $C_{2h}$  ではないが、図2と3の蛍光スペクトルから  $n \geq 3$  では吸収帯より低エネルギーに  $C_{2h}$  ポリエンと同

様な禁制の  $S_1$  状態が存在することがわかる。図4に MPPn と DPn の  $S_1$  と  $S_2$  状態の n 依存性を示した。DPn のほうが状態準位が低いのが、これは DPn では末端にフェニル基が二つあるため共役長が長くなるからと考えられる。

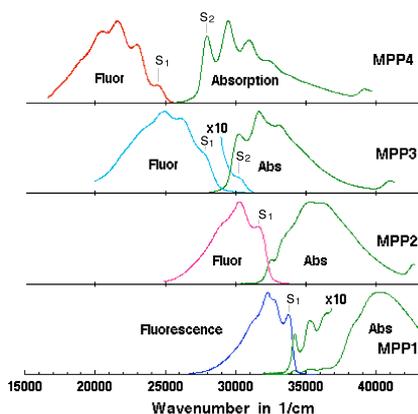


Fig. 2 Fluorescence and absorption spectra of MPPn in hexane at room temperature.

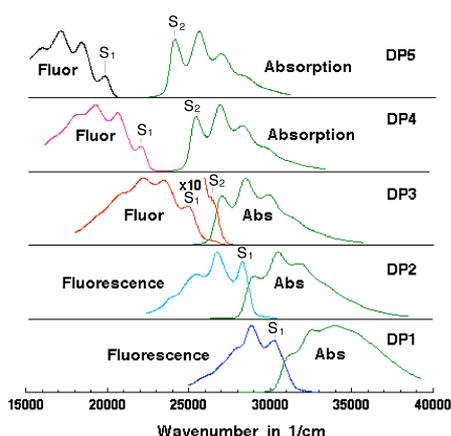


Fig. 3 Fluorescence and absorption spectra of DPn in hexane at room temperature.

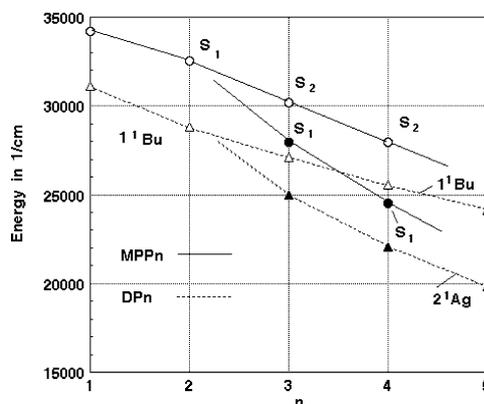


Fig. 4  $S_1$  and  $S_2$  levels of MPPn and DPn plotted as a function of n.

なお、DP3 は気相では直接的  $S_2$  蛍光と  $S_1$  蛍光を示すことが最近分った。すなわち、DP3 分子は状況により熱励起による  $S_2$  蛍光と直接的  $S_2$  蛍光という二種の異なる  $S_2$  蛍光出現機構を示す。

註:MPPn は  $C_{2n}$  対称ではないため、電子状態の記述に  $^1Ag$  などの記号が使用できない。

【文献】T. Itoh, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 4541.

T. Itoh, *J. Chem. Phys.*, **139** (2013) 094304-1.