

# ジフェニルポリインのけい光状態の電子構造と三重結合数依存性

(岡機構統合バイオ<sup>1</sup>、東北大多元研<sup>2</sup>)

○長野 恭朋<sup>1</sup>, 生駒忠昭<sup>2</sup>, 秋山 公男<sup>2</sup>, 手老 省三<sup>2</sup>

**【序】**ポリイン類は $\pi$ 共役系を持つ基礎的な不飽和炭化水素であり、分子ワイヤーや非線形光学材料への応用も期待される。しかし、一般に反応活性なため、励起状態の研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、反応性の比較的低い三重結合数( $N$ )が1つから6つのジフェニルポリイン(DPY)について発光測定を行い、けい光状態の電子構造と三重結合数依存性について議論した。

**【実験】**長鎖DPY( $N \geq 3$ )は合成し、室温における吸収スペクトルと低温剛体溶媒中における発光およびその励起スペクトルを観測した。

## 【結果と考察】1. 吸収スペクトル

Fig.1にDPY類のUV吸収スペクトルを示す。共役系伸長と共に第一吸収帯( $1^1B_{1u}$ :  $\pi_x\pi_x^*$ )は低エネルギー側にシフトし、三重結合伸縮による振電バンドが明瞭に現れた。このことは、 $1^1B_{1u} \leftarrow S_0$ 遷移により、長鎖DPYでは三重結合部分が主に励起されていることを示唆する。また、 $N$ 増加による $1^1B_{1u} \leftarrow S_0$ 振動子強度の減少は、 $1^1B_{1u}$ と $2^1B_{1u}$ ( $\pi_y\pi_y^*$ )状態間の配置間相互作用を示唆する。

## 2. けい光およびけい光励起スペクトル

ジフェニルアセチレン(DPY1)とジフェニルブタジエン(DPY2)について、観測されたけい光及びけい光励起スペクトルの振電バンドは全て全対称振動に帰属された。一方、長鎖DPY( $N \geq 3$ )については、低振動数(約 $400\text{ cm}^{-1}$ と約 $900\text{ cm}^{-1}$ )の二つの非全対称( $b_{1g}$ )振電バンドが強く現れた(Fig.2)。スペクトル振電構造の著しい変化、けい光寿命、溶媒効果そしてDFT計算から、DPY1とDPY2のけい光状態は $1^1B_{1u}$ ( $\pi_x\pi_x^*$ )であり、 $N \geq 3$ のDPYについては $1^1A_u$ ( $\pi_x\pi_y^*$ )と帰属した。また、長鎖DPY( $N \geq 3$ )のけい光励起スペクトルにおいては、 $1^1B_{1u} \leftarrow S_0$ 遷移と $1^1A_u \leftarrow S_0$ 遷移が重なって観測された。得られたモードの振動数や比較的小さなストークスシフトから、全てのDPYのけい光状態について、低温剛体溶媒中では $D_{2h}$ 構造が保たれていると考えられる。さらに、DPY2のけい光励起スペクトル(Fig.2b'')の高エネルギー側の強度がりん光励起スペクトル(Fig.2b''')に比べて小さい。これは $1^1B_{1u}$ 状態と $1^1A_u$ 状態のエネルギー近接によると推測される。

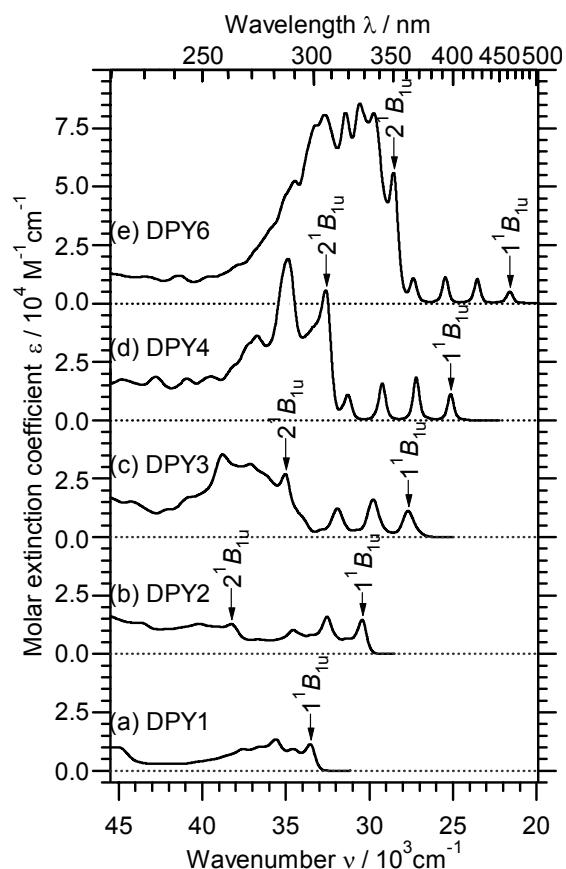
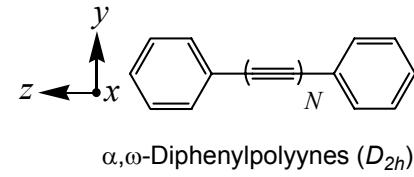
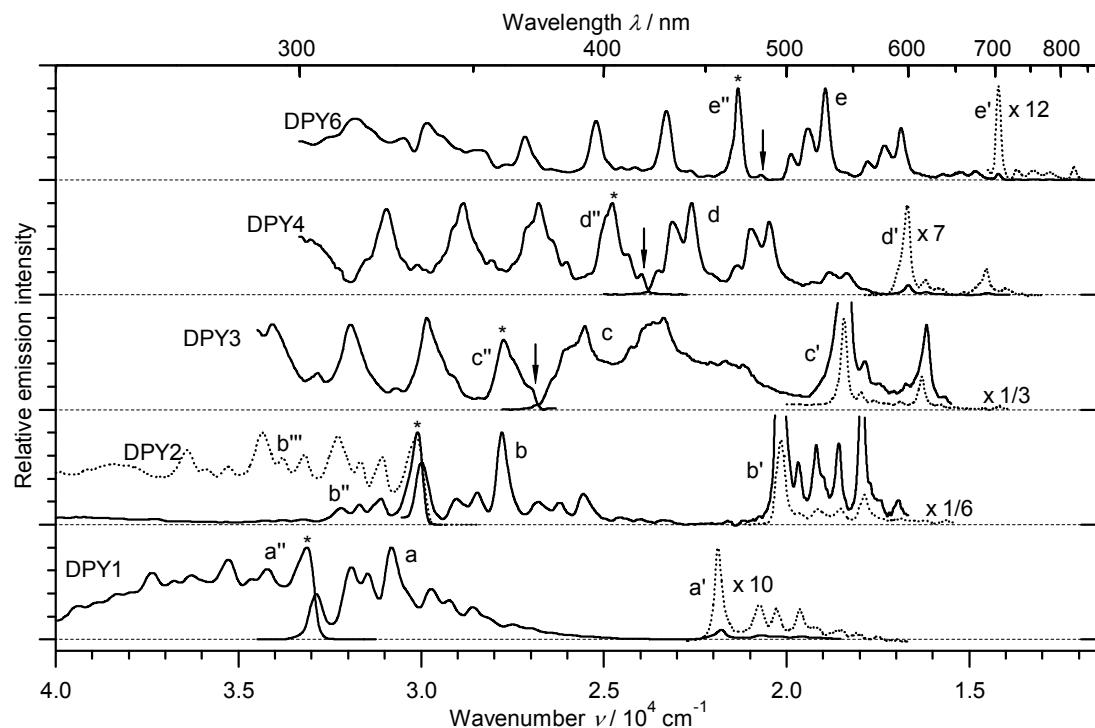


Fig. 1. Absorption spectra of the DPY series in methylcyclohexane at room temperature.

3のDPYについては $1^1A_u$ ( $\pi_x\pi_y^*$ )と帰属した。また、長鎖DPY( $N \geq 3$ )のけい光励起スペクトルにおいては、 $1^1B_{1u} \leftarrow S_0$ 遷移と $1^1A_u \leftarrow S_0$ 遷移が重なって観測された。得られたモードの振動数や比較的小さなストークスシフトから、全てのDPYのけい光状態について、低温剛体溶媒中では $D_{2h}$ 構造が保たれていると考えられる。さらに、DPY2のけい光励起スペクトル(Fig.2b'')の高エネルギー側の強度がりん光励起スペクトル(Fig.2b''')に比べて小さい。これは $1^1B_{1u}$ 状態と $1^1A_u$ 状態のエネルギー近接によると推測される。

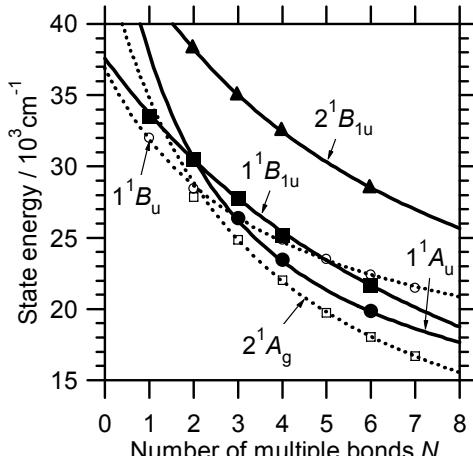


**Fig.2.** Fluorescence (a-e), phosphorescence (a'-e') and excitation spectra (a''-e'') of DPY series. b''' is a phosphorescence excitation spectrum. Asterisks and arrows indicate the 0-0 bands of  $1^1B_{1u}$  and  $1^1A_{u}$ , respectively.

### 3. 励起状態エネルギーの多重結合数依存性

Fig.3 に、DPY 類とジフェニルポリエン (DPE) 類の励起状態エネルギーの多重結合数 ( $N$ ) 依存性を示す。DPY 類については、 $1^1B_{1u}$  と  $1^1A_u$  は  $N=2$  付近でほぼ縮重しており、 $N$  増大と共に  $1^1A_u$  のエネルギーが相対的に低下している。一方、DPE 類においては、 $N$  增大と共に  $2^1A_g$  のエネルギーが大きく低下する [2]。DPY 類と DPE 類の一光子遷移禁制状態の  $N$  依存性の違いは、多重結合の剛直性の違いに由来すると推測される。DPY 類の  $1^1B_{1u}$  と DPE 類の  $1^1B_u$  は共に HOMO から LUMO への一電子励起電子配置で記述され、共役系の結合交替が大きいほどエネルギーは高くなると予想される。吸収スペクトルやけい光励起スペクトルから見積られる多重結合伸縮振動数の比較から、DPE 類より DPY 類の方が結合交替は大きいと判断される。よって、 $N \leq 5$  で  $1^1B_{1u}$  が  $1^1B_u$  より高い理由は、結合交替の度合いに起因すると考えられる。しかし、 $N=6$  になると  $1^1B_u$  より  $1^1B_{1u}$  のエネルギーが低下する。これは、 $1^1B_{1u}-2^1B_{1u}(\pi_y\pi_y^*)$  配置間相互作用を示唆する。

**【参考文献】**[1](a) Ross, I. G. *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 973-991. (b) So, S. P.; Wetmore, R. W.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5706-5710. (c) Perić, M.; Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1177-1193. (d) Lischka, H.; Karpfen, A. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 77-89. [2](a) Allen, M. T.; Whitten, D. G. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1691-1702. (b) Bachilo, S. M.; Spangler, C. W.; Gillbro, T. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 235-242.



**Fig.3.**  $N$  dependence of the energy levels for the excited singlet states: the  $1^1B_{1u}$  (■),  $2^1B_{1u}$  (▲) and the  $1^1A_u$  states (●) for DPY series, and the  $1^1B_u$  states (□) and the  $2^1A_g$  states (○) for DPE series [2].