

酸素架橋型トリアリールアミン骨格における電子受容性置換基の光物性に及ぼす効果

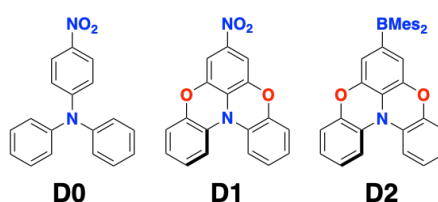
(京大化研) ○橋本 壘人・チョン ミンアン・中村 智也・若宮 淳志

Effects of Electron-Accepting Groups on Photophysical Properties of Oxygen-Bridged Triarylamine Derivatives (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○ Ruito Hashimoto, Minh Anh Truong, Tomoya Nakamura, Atsushi Wakamiya

In this study, functional materials based on quasi-planar, oxygen-bridged triarylamine structure **D1** and **D2** were synthesized by introducing a nitro group and a dimesitylboryl group, respectively, as electron-accepting substituents. Compared with the substituted triarylamine, 4-nitro-*N,N*-diphenylaniline (**D0**), the absorption and fluorescence wavelength of **D1** are red-shifted due to effects of oxygen-bridging. The fluorescence showed a significant solvent effect: emission color showed green in hexane, yellow in dibutyl ether, and red in dichloromethane. Compound **D2** showed smaller solvent effects in fluorescence than that of **D1**. These differences would be caused by the smaller polarization of **D2** than **D1** in the excited state. **D2** showed high quantum yields in both of low polarity (hexane) and high polarity (acetonitrile) solvents because of its small nonradiative decay rate constant.

Keywords : Intramolecular Donor-Acceptor; Electron-Accepting Group; Triarylamine; Nitro Group; Boryl Group

当研究室では、準平面構造を有する酸素架橋トリアリールアミン骨格を用いた機能性材料の開発に取り組んできた¹⁻³。本研究では、電子供与性の本骨格に対して、電子受容性置換基として、ニトロ基を導入した分子 **D1** およびジメシ



チルボリル基を導入した **D2** を合成した。4-ニトロ-*N,N*-ジフェニルアニリン **D0** と比較すると、**D1** は酸素架橋の効果で吸収・蛍光波長が長波長にシフトすることが分かった。**D1** の蛍光では顕著な溶媒効果が見られ、ヘキサン中で緑色 ($\lambda_{em} = 503$ nm, $\Phi = 0.61$) から、ジブチルエーテル中で黄色 ($\lambda_{em} = 550$ nm, $\Phi = 0.44$)、ジクロロメタン中では赤色発光 ($\lambda_{em} = 671$ nm, $\Phi = 0.03$) にまで変化することが分かった。一方で、**D2** の蛍光の溶媒効果は **D1** よりも小さかった。これらの差異は、**D1** が **D2** よりも励起状態において大きく分極していることに起因すると考えられた。また、**D2** は無放射失活の速度定数が小さいことに由来して、ヘキサン中 ($\lambda_{em} = 467$ nm, $\Phi = 0.94$) からアセトニトリル中 ($\lambda_{em} = 538$ nm, $\Phi = 0.88$) まで幅広い極性の溶媒で高い量子収率を示した。

1) A. Wakamiya, A. Saeki, Y. Murata, H. Kaji, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5800.

2) A. Wakamiya, Y. Murata, *et al.*, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5242.

3) R. Hashimoto, M. A. Truong, T. Nakamura, A. Wakamiya, *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2020**, 33, 505.