

## 架橋炭素原子上にアルキル置換基を持つ炭素架橋オリゴフェニレンビニレンの合成と光物性

(神奈川大院理<sup>1)</sup> ○岩田 啓佑<sup>1</sup>・辻 勇人<sup>1</sup>

Synthesis and photophysical properties of carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s having alkyl substituents on the bridging carbon atoms (<sup>1</sup>Kanagawa University) ○Keisuke Iwata,<sup>1</sup> Hayato Tsuji<sup>1</sup>

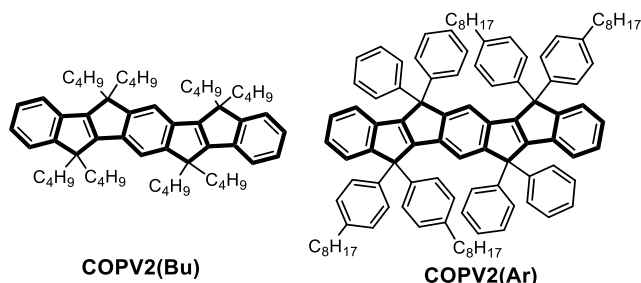
We have found that the substituents (side chains) on the bridging carbon atoms in a COPV skeleton affects its photophysical properties by theoretical calculations. To verify this phenomenon experimentally, we have developed a new indene skeleton formation reaction to synthesize **COPV2(Bu)** with butyl groups as the side chains, and studied its photophysical properties.

Thus obtained **COPV2(Bu)** showed almost the same fluorescence quantum yield of unity as the previous **COPV2(Ar)**, while the absorption and emission wavelengths are blue-shifted and the molar absorption coefficient and the radiative inactivation rate constant increased by a factor of 1.37 and 1.38, respectively. These changes in the photophysical properties are attributed to the increase in the HOMO-LUMO orbital overlap in **COPV2(Bu)** due to the elimination of the interaction between the side chain and the COPV backbone, compared to **COPV2(Ar)**, which has an interaction between the side chain and the COPV backbone.

*Keywords : COPV, indene, photophysical properties*

われわれが以前に開発した炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV) は剛直平面構造を持つπ共役分子であり、蛍光量子収率 100%、高い光安定性や熱安定性などの性質を示す。今回、COPV の架橋炭素上の置換基 (以下「側鎖」とよぶ) が光物性に影響を与えることを理論計算から予測し、これを実験的に検証するためにアルキル側鎖を有する **COPV2(Bu)** を新たに合成し、以前に開発したアリール側鎖を有する **COPV2(Ar)** と比較した。

以前の方法<sup>1</sup>ではアルキル側鎖を有するものの合成が困難であったために、新たな合成経路を開発して **COPV2(Bu)** を合成した<sup>2</sup>。 **COPV2(Bu)** は **COPV2(Ar)** と比べて、蛍光量子収率はほぼ変わらず 100% 近い値を示し、一方で吸収および発光波長は約 10 nm 短波長シフトし、モル吸光係数は 1.37 倍、放射失活速度定数は 1.38 倍増加した。 **COPV2(Ar)** では側鎖と COPV 主鎖との間のホモ共役が存在していたが、**COPV2(Bu)** ではそれが解消され、主鎖内での HOMO-LUMO 相互作用が増大したためであると考えている。



1) X. Zhu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19254–19259. 2) K. Iwata *et al.*, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 13882–13890.