

共役トリエニル基で架橋された π 共役芳香族分子の光化学的特性

(東農工大院工) ○清田 小織・鎌倉 光平・小峰 伸之・平野 雅文

Photochemical Properties of π -Conjugated Aromatic Molecules bridged by Conjugated Trienyl Groups (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)

○Sayori Kiyota, Kohei Kamakura, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano

We have reported that the Ru(0)-catalyzed cross-dimerization and -trimerization reactions giving a series of di- and triaryl compounds bridged by π -conjugated trienyl groups. In this study, their photochemical behavior is revealed by UV-visible absorption spectra, fluorescence emission spectra, and TD-DFT calculations. The cross-trimer **A** prepared from 2,5-dialkynylthiophene with 2 equiv of 2-butydienylpyridine shows a 94 nm longer wavelength shift in the absorption maximum in MeCN than the non-heterocycle cross-trimer **B**. The solvent effects and TD-DFT calculations reveal that the improved planarity of the π -conjugated system with regards to the aromatic ring (the dihedral angle of **A**: -4.1° , the dihedral angle of **B**: -24.1°) more than the contribution of spontaneous polarization was the dominant factor of the longer wavelength of **A**.

Keywords : Conjugated Triene; Aryl Compound; Solvent Effect; TD-DFT Calculations

これまでに我々は、0価ルテニウム錯体を触媒とするアルキンとジエンの鎖状交差二量化および三量化反応を行い、蛍光発光物質や電子材料への応用が期待される共役トリエニル基で架橋された π 共役系芳香族分子を合成してきた。今回、共役トリエニル基で架橋された π 共役系分子の光化学的挙動について紫外可視吸収スペクトル、蛍光発光スペクトルおよびTD-DFT計算により解析を行った。

2,5-ジアルキニルチオフェンと2当量の2-ブタジエニルピリジンによる交差三量体**A**は、ヘテロ環を持たない交差三量体**B**に比べてアセトニトリル中での極大吸収が94 nm長波長シフトしていた。これは溶媒効果の検討およびTD-DFT計算により、自発分極による寄与よりも芳香環に対する π 共役系の平面性の向上が大きく寄与しており (**A**の二面体角: -4.1° , **B**の二面体角: -24.1°)、**A**の吸収の長波長化の主な要因であることが明らかとなった。

