

メチン架橋チオフエン 3 量体の光異性化と発光挙動

(阪大院理) ○西村 里桜・山下 健一

Photoisomerization and photoluminescence behavior of methine-bridged thiophene trimers
(Graduate School of Science, Osaka University) ○Rio Nishimura, Ken-ichi Yamashita

Among thiophene-containing polymers, methine-bridged thiophene arrays are known to have a small band gap. However, there are only a few reports on their configurations and luminescence properties. In this study, these were investigated for the trimers, which are the smallest unit. The trimer has three possible geometric isomers derived from the double bond in the quinoid moiety. We found that the ratio of these isomers changes upon visible light irradiation. In addition, they exhibited orange photoluminescence.

Keywords : thiophene; quinoid; geometric isomers; photoisomerization; photoluminescence

チオフエン含有高分子の中でもメチン架橋チオフエン配列は小さなバンドギャップを持つことが知られているが⁽¹⁾、その立体構造⁽²⁾や発光特性についての報告は限られている。本研究では、これらの最小単位である 3 量体(Figure 1)の調査を行った。3 量体はキノイド部位の二重結合に由来する 3 つの幾何異性体が考えられるが、可視光照射によりこれらの異性体比率が変化することを明らかにした(Figure 2)。また 3 量体は、可視領域にブロードな蛍光(Figure 3)を示した。分子 **a-CH₃** の蛍光量子収率(Φ_f)は、溶液中では非常に低い、薄膜中では顕著に向上した(Table 1)。さらに分子 **b-CH₃** は、溶液中でも比較的高い Φ_f を示した。 Φ_f が向上した要因として、光異性化等の無輻射過程が剛直な周辺環境または嵩高い置換基の立体障害により抑制されたことに由来していると考えられた。

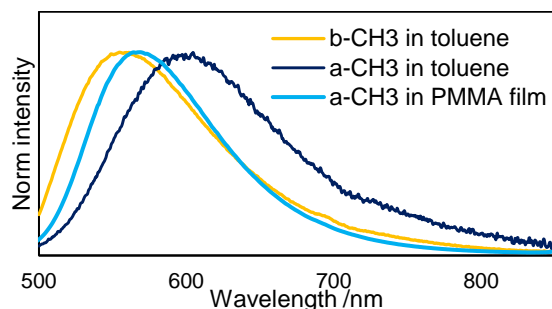


Figure 3. The emission spectra of **a-CH₃** & **b-CH₃**.

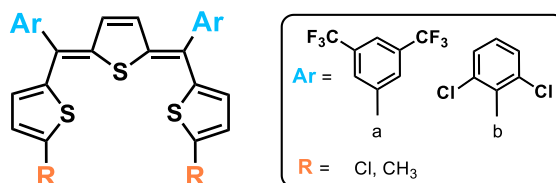


Figure 1. Target molecules. (Ar-R)

Under a light-shielded condition		
69	28	3
After 470 nm light irradiation		
40	49	11
■ (Z,Z) ■ (E,Z) □ (E,E)		

Figure 2. Change in geometrical isomer ratio (%) after light irradiation.

Table 1. Quantum yield of **a-CH₃** & **b-CH₃**

	Φ_f (%)
a-CH₃ in Toluene	0.29
b-CH₃ in Toluene	7.5
a-CH₃ in PMMA Film	67

(1) S. A. Jenekhe, *Nature* **1986**, 322, 345–347. (2) H. Kurata, et al. *Chem. Lett.* **1995**, 2219–2222.