

二つの π 共役系をアダマンタンで連結した 新規ダイアドの励起子変換

¹阪府大院工, ²阪府大RIMED

○松井康哲^{1,2}, 加納雅也¹, 河岡秀平¹, 太田英輔^{1,2}, 池田 浩^{1,2,*}

Exciton Conversion of Novel Dyads of Two π -Conjugates Connected By Adamantane

○Yasunori Matsui^{1,2}, Masaya Kanoh¹, Shuhei Kawaoka¹, Eisuke Ohta¹, Hiroshi Ikeda^{1,2,*}

¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Japan

²RIMED, Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 As photon energy-converting processes, photon upconversion and multiple exciton generation by employing triplet-triplet annihilation (TTA) and singlet fission (SF), respectively, have attracted much attention.^{1,2} In this work, to develop efficient photon energy-converting systems, we synthesized two novel adamantane (Ad)-linked dyads An-Ad-An and Tc-Ad-Tc, possessing 9,10-diphenylanthracene (An) and 6,11-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-2-phenyltetracene (Tc) moieties, respectively. We also carried out analysis of their photon energy-converting behavior by using spectroscopic techniques.

【序】 光子エネルギー変換過程として、三重項-三重項消滅 (TTA) を利用したフォトンアップコンバージョン (PUC)¹や、一重項分裂 (SF)²を利用した多重励起子生成が注目されている。TTA と SF は互いに逆過程であり、それらの効率向上には2つの π 共役系の励起一重項状態 (S_1) と励起三重項状態 (T_1) のエネルギー準位と、それらの間の電子的相互作用の調整が重要とされている。これまでに、2つの π 共役系を共役リンカーで連結したダイアドによる TTA や SF が報告されているが、共役系の拡張による S_1 および T_1 準位の変化や、共役系を介した強すぎる相互作用が問題となり、高効率化は困難であった。そこで本研究では、剛直な非 π 共役リンカーであるアダマンタンに着目し、2つの π 共役系として 9,10-ジフェニルアントラセン (An) を連結したダイアド An-Ad-An, および 6,11-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)-2-フェニルテトラセン (Tc) を連結したダイアド Tc-Ad-Tc を合成し、レーザーフラッシュフォトリシスを用いた解析により、その TTA および SF 挙動を評価した。

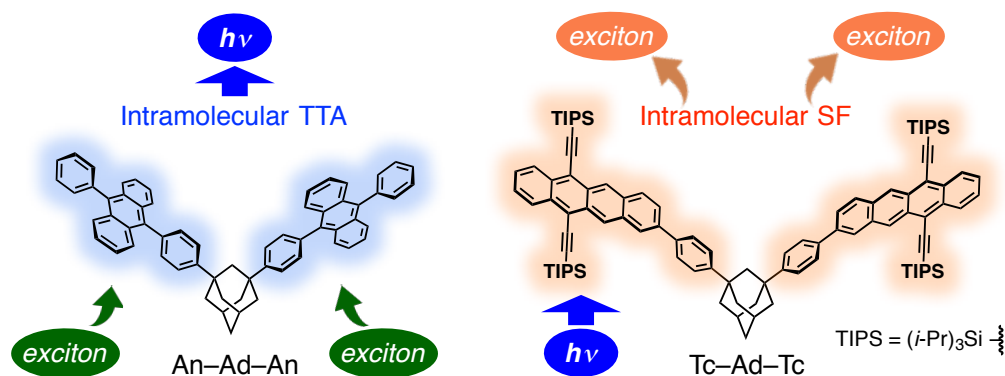


Fig. 1. Schematic representations for TTA of An-Ad-An and SF of Tc-Ad-Tc.

【結果・考察】

1. An-Ad-An による光子アップコンバージョン ダイアド An-Ad-An のフロンティア軌道は An 部にそれぞれ局在化しており (Fig. 2), 2つの An 部間に顕著な相互作用がないことが示唆された. 実際に, An-Ad-An は, 部分構造である 9-(4-tertブチルフェニル)-10-フェニルアントラセン (^tBu-An) とほぼ同じ蛍光波長, 蛍光寿命, 蛍光量子収率を示した. An-Ad-An (0.5 mM) および Po (10 μM) を含む脱気ベンゼン溶液を 536 nm 光で励起すると, 435 nm に PUC 発光が観測され (Fig. 3, 実線), その発光強度は, ^tBu-An (1.0 mM) を用いた場合 (Fig. 3, 破線) の約 2 倍であった. An-Ad-An と ^tBu-An の発光量子収率はほぼ同じであることから, An-Ad-An において観測される PUC 効率の向上は, TTA の加速の結果であることが示唆された.

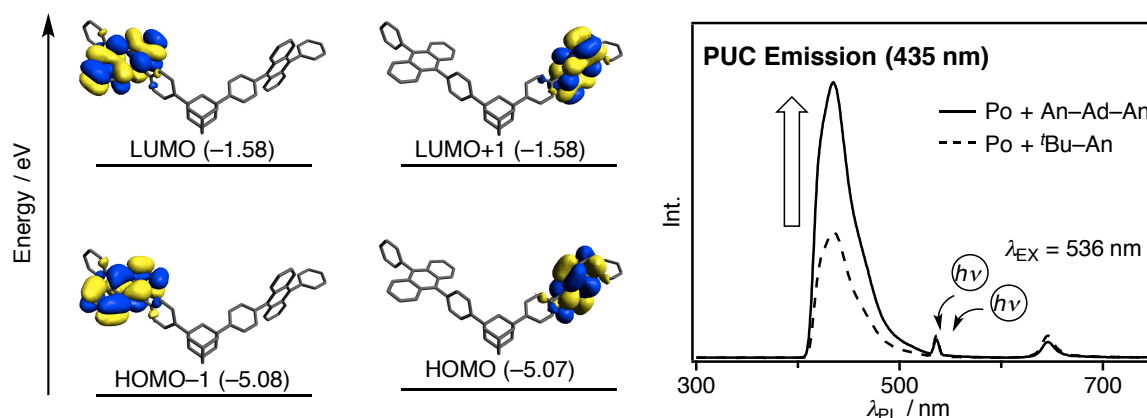


Fig. 2. The frontier molecular orbital distributions and their energy levels of An-Ad-An (B3LYP/6-31G*).

Fig. 3. PUC spectra of An-Ad-An (0.5 mM, solid) and ^tBu-An (1.0 mM, dashed) in degassed C₆H₆ containing Po (10 μM) upon 536-nm excitation.

2. Tc-Ad-Tc による一重項分裂 ダイアド Tc-Ad-Tc および Tc の脱気メチルシクロヘキサン (MCH) 中での吸収ピークは 541 nm および 539 nm, 蛍光ピークは 547 nm および 545 nm となり, 両化合物はいずれもほぼ同じ波形を示した (Fig. 4). 蛍光および燐光スペクトル解析から S₁ および T₁ 状態のエネルギー準位, E_{S1} および E_{T1}, を算出したところ, E_{S1} > 2 E_{T1} が成り立ち, SF が発熱的に進行しうることがわかった. 三重項対 (¹(³Tc-Ad-³Tc)^{*}) の生成を考慮したモデル (Fig. 5) により蛍光減衰曲線を解析したところ, SF 収率が 1%程度であることが示唆された.

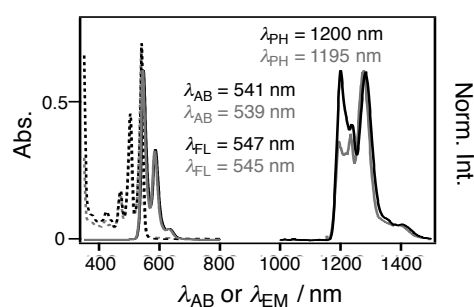


Fig. 4. Absorption (dashed) and emission (solid) spectra of Tc-Ad-Tc (black, 10 μM) and Tc (gray, 20 μM) in degassed MCH.

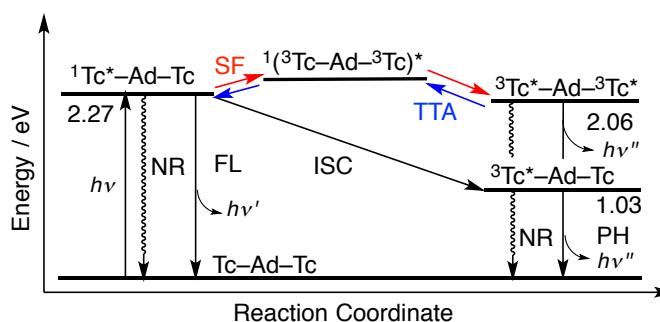


Fig. 5. Possible energy diagram for SF in Tc-Ad-Tc via correlated triplet pair ¹(³Tc-Ad-³Tc)^{*}.

【参考文献】

- [1] Monguzzi, A.; Meinardi, F. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4322–4332.
 [2] Michl, J.; Smith, M. B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.