

## 無極性溶媒中におけるTCNQの蛍光増強

室蘭工大院工

○玉谷穂菜美, 中野英之, 飯森俊文

## Fluorescence enhancement of TCNQ in nonpolar solutions

○Honami Tamaya, Hideyuki Nakano, Toshifumi Iimori

Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, Japan

## 【Abstract】

TCNQ is one of the classic organic electron acceptors, and is an important molecule to produce organic conductors by forming charge-transfer complexes with electron donors. However, the understanding on photoluminescence property and electronically excited state of TCNQ is still very limited. Previous investigations have shown that the fluorescence quantum yield of TCNQ is extremely low. In this study, absorption and fluorescence spectra are measured for various solvents. We show that fluorescence of TCNQ shows an acute response to subtle changes in the polarity of solvent, and fluorescence is enhanced in nonpolar solutions.

## 【序論】

TCNQ (Fig. 1) は代表的な有機電子受容体の一つであり、電子供与体と電荷移動錯体を形成し有機伝導体を与える物質として極めて重要である。しかしながら、その発光特性や電子励起状態に関しては未だ不明な点が多く残されている。これまでの数多くの研究により、TCNQ は蛍光量子収率がほぼゼロであると考えられてきた。本研究では、様々な媒質中での TCNQ の蛍光について詳細に検討を行った。

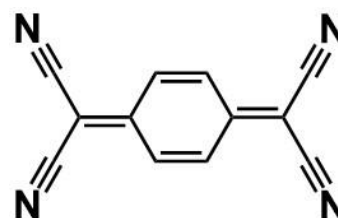


Fig. 1. Structure of TCNQ.

## 【実験方法】

TCNQ は再結晶により精製した。TCNQ を溶媒に溶解させたのち、希釈して吸光度を約 0.1 に調整した。その後、アルゴンガスでバブリングした溶液を用いてスペクトル測定を行った。

## 【結果と考察】

ヘキサンとジクロロメタンを混合した溶液を用いて吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す。図の右に示されている H はヘキサン、D はジクロロメタンを示し、括弧内はそれぞれの混合体積比を表している。ジクロロメタンの混合体積比が増加するに伴って、ピーク位置はレッドシフトし、吸収バンドの形状も変化していくことが明らかとなった。

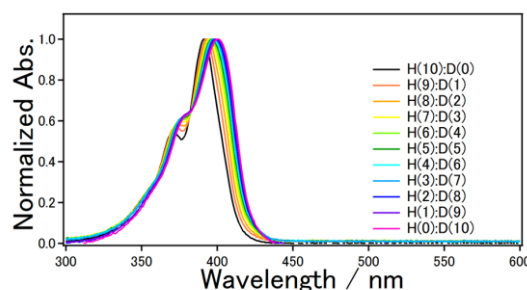


Fig. 2. Normalized absorption spectra [1].

この混合溶媒の、蛍光スペクトルの測定結果を Fig. 3 に示す。右軸にジクロロメタンの混合体積比が 0 の値を、左軸にはそれ以外の混合体積比の蛍光強度をプロットした。スペクトルから、ジクロロメタンの混合体積比が増加するに伴って蛍光強度が著しく減少することが分かった。また、蛍光極大もレッドシフトしていくことも確認された。

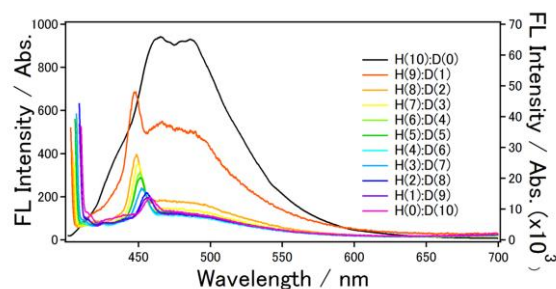


Fig. 3. Fluorescence spectra for mixed solvent [1].

Fig. 2 の結果にもとづき、吸収バンドにおけるソルバトクロミックシフトの検討を行った。その結果、吸収極大シフトとジクロロメタンの混合体積比( $x_{DCM}$ )はほぼ直線関係を示すことが明らかとなった。優先的溶媒和(preferential solvation)が起きる場合、ソルバトクロミックシフトは直線から大きく外れることが知られているが、今回は直線関係が得られた。このことから、ソルバトクロミックシフトは優先的溶媒和ではなく極性に起因したものであると考えられる。ヘキサンとジクロロメタンの混合溶液の比誘電率  $D_{Mix}$  を以下の式より算出し、溶媒極性パラメーター  $f(D_{Mix})$  を計算した。

$$D_{Mix} = (1-x_{DCM})D_{HEX} + x_{DCM}D_{DCM}$$

求めた混合溶液の極性パラメーター  $f(D)$  と蛍光強度のプロットから、 $f(D)$  の増加に伴って蛍光強度が減少することを確認した。また、ヘキサンとジクロロメタンの中間の極性を示すシクロヘキサン・四塩化炭素・クロロホルムの 3 種類の溶媒について蛍光強度を比較したところ、ヘキサン-ジクロロメタン混合溶液の蛍光強度 vs  $f(D)$  のプロットに一致した。以上の結果から、TCNQ の蛍光は溶媒の極性に対して鋭敏に応答を示すことが明らかとなった。

発光種について検討するため、蛍光励起スペクトルの測定を行った。その結果、吸収スペクトルのバンド形状に一致するスペクトルが得られた。このことから、TCNQ のニュートラルモノマーが蛍光を示していることが明らかとなった。

吸収スペクトルはジクロロメタンの混合体積比が増加し溶媒の極性が増加しても大きな変化が見られなかった。したがって、フランク-コンドン励起状態は変化していないと考えられる。一方、すでに述べたように極性の増加に伴って著しい蛍光の減少がみられた。このことから、TCNQ の励起状態の緩和プロセスが溶媒の極性とともに変化していると考えられ、局所励起(LE)状態と分子内電荷移動(ICT)状態の 2 つの励起状態が存在し、溶媒の極性に依存して励起状態ダイナミクスが変化していると考えられる。

## 【参考文献】

[1] Tamaya, H.; Nakano, H.; Iimori, T. *J Lumin*, **2017**, *192*, 203-207