

テトラセノチオフェン二量体を基盤とした分子集合体の構築と一重項分裂

(慶大理工) ○岡本 大河・酒井 隼人・羽曾部 卓

Construction and Singlet Fission Properties of Molecular Assemblies Based on Tetraceno thiophene Dimers (Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Taiga Okamoto, Hayato Sakai, Taku Hasobe

Singlet fission (SF) is a photophysical process, in which one singlet excited state is converted into two triplet excited states. One of the typical chromophores for SF is a pentacene and intramolecular singlet fission was observed in its dimeric and oligomeric forms. On the other hand, tetraceno thiophene (TTh) is one of the pentacene analogs, which has a higher energy of the triplet excited state, and the unique linker positions derived from the terminal thiophene unit. However, there are only a few reports on SF using TTh. We newly synthesized a series of TTh dimers and oligomers to evaluate the detailed structural and photophysical properties.

Keywords : Singlet Fission; Tetraceno thiophene; Molecular Assembly

一重項分裂 (Singlet Fission: SF) とは、近接二分子間において 1 つの一重項励起子 (S_1) が 2 つの三重項励起子 (T_1) へと変換される多励起子生成反応である。SF の発現条件として、 S_1 と T_1 の間でエネルギー保存則を満たすことが挙げられ [$E(S_1) \geq 2E(T_1)$]、ベンゼン環が 5 つ直線状に縮環したペンタセンはその代表的な材料である。これまでに二量体におけるペンタセンの SF は多数報告されており、さらには多量体への展開もなされている。しかしながら、ペンタセンは T_1 のエネルギーが低いため [$E(S_1) = 1.9$ eV, $E(T_1) = 0.8$ eV]、励起子の利用という観点では課題が残る材料である。

一方で、アセン骨格の一部を複素環に置換することにより、励起状態の制御や新たな構造制御が期待できる。中でも、ペンタセン末端のベンゼン環を 1 つチオフェンに置換したテトラセノチオフェン (TTh) は、ペンタセンより高い T_1 のエネルギーを有し [$E(S_1) \approx 2$ eV, $E(T_1) \approx 1$ eV]、アセンとは異なる末端五員環由来の連結位置を活用できる。しかしながら、二量体の分子内 SF は報告されているものの、末端五員環の連結位置依存性や多量化に関連した報告は皆無である¹⁾。

本研究では、まずフェニレンリンカーを用いて TTh の末端五員環を連結した二量体を合成した。その後、図 1 に示した TTh 六量体などを新たに合成し、二量体を基盤とした多量体の合成へと展開した。分光測定の結果、いずれの系においても良好な SF の進行が観測された。本発表では、材料合成および励起ダイナミクスの詳細について報告する。

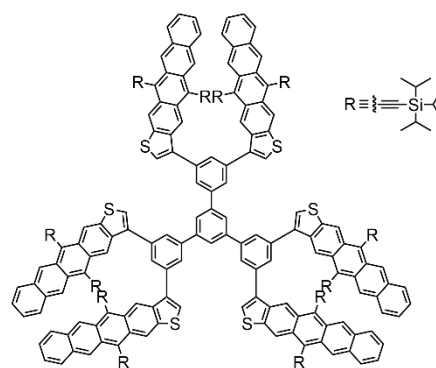


図 1 TTh 六量体の化学構造

1) L. M. Campos, M. Y. Sfeir, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 22058.