

キャビタンドを中心骨格としたペンタセン四量体の合成と一重項分裂

(慶大理工¹・広島大院先進理工²) ○石川 和志¹・原田 健太郎²・酒井 隼人¹・灰野 岳晴²・羽曾部 卓¹

Syntheses and Singlet Fission Properties of Calixarene-Centered Pentacene Tetramers (¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Kazushi Ishikawa,¹ Kentaro Harada,² Hayato Sakai¹, Takeharu Haino,² Taku Hasobe¹

Cavitand is one of the representative molecules in the field of molecular recognition chemistry, serving as a fundamental scaffold for host molecules. On the other hand, pentacene is a typical chromophore for occurrence of singlet fission, generating two triplet excited states from one-photon absorption. In this study, we newly synthesized cavitand-centered pentacene tetramers and evaluated the structure and spectroscopic properties.

Keywords : Singlet Fission; cavitand; Pentacene

キャビタンドは、分子認識化学におけるホスト分子の基本骨格として精力的に研究されている分子の一つである。特に、キャビタンド骨格への官能基修飾が容易であり、様々な機能化が報告されている。一方、ペンタセン (Pc) は一光子吸収から二つの三重項励起子を生じさせる一重項分裂 (SF) を発現する分子として知られている。そこで、本研究では優れた分子認識能をもつキャビタンドをリンカーとし、異なる配向をもつ一連の Pc 四量体を合成し、その構造および SF ダイナミクスを明らかにした (Fig. 1)。

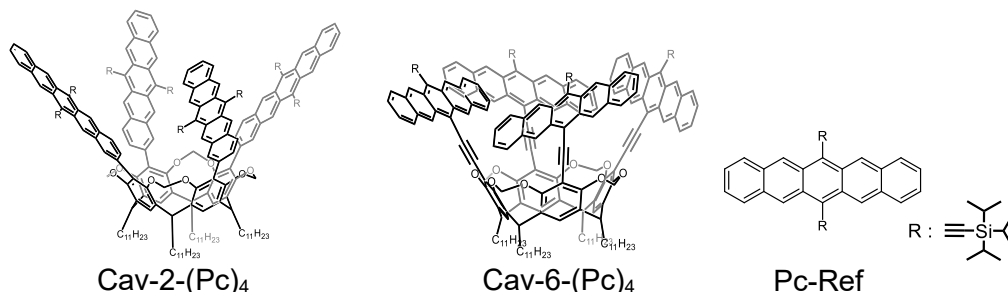


Fig. 1 Chemical structure of Pc tetramers and a reference Pc monomer in this study.

Pc モノマー (Pc-Ref) を参照化合物とした定常吸収・蛍光測定では、Pc-Ref と比較して、Cav-2-(Pc)₄ と Cav-6-(Pc)₄ とともに溶媒の極性の増加に伴うストークスシフトの増加が観測され、CT 状態の存在が示唆された。さらに、過渡吸収測定によって分子内 SF (ISF) の進行が観測された。Cav-2-(Pc)₄ では、ISF の速度定数が溶媒極性によって $10^7 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化し、それに伴い ISF 収率の向上がみられた。一方、Cav-6-(Pc)₄ では、溶媒の極性に関わらず 10^{10} s^{-1} 程度の高速かつ定量的な ISF の進行が観測された。このことから、配向変化に伴う ISF の速度及び収率の制御に成功した。

1) Haino, T. et al., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3310.