

平成 31 年 4 月 26 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06890

研究課題名(和文) エネルギー移動特性を付与した14族元素架橋ピチオフェン骨格の開発

研究課題名(英文) Synthesis of New Bithiophene Systems Bridged by Group 14 Elements and Their Intramolecular Energy Transfer Properties

研究代表者

安達 洋平 (Adachi, Yohei)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：50805215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：ピチオフェンをSiやGeで架橋した、DTS・DTGと呼ばれる電子系ユニットは、有機電子デバイス材料の基礎骨格として有用である。架橋元素上の置換基には、これまでアルキル基や単純なアリール基が導入されてきたが、本研究では、DTGの架橋元素であるGe上に比較的大きな電子系置換基を導入することで、DTG骨格と電子系置換基との間でエネルギー移動が起こることを明らかにした。また、DTG骨格と電子系置換基のエネルギー準位を適切に選択することで、エネルギー移動の方向をコントロールしたり、分子内電子移動が起こることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子系を基礎骨格とする有機分子は、オプトエレクトロニクス材料への応用が盛んに行われている。特に、光を効率的に増感したり、波長を変換する材料は、様々な用途へ応用が可能である。有機電子デバイス材料の基礎骨格として応用されてきたDTG骨格に、エネルギー移動特性を発現させることで、従来のDTG材料に新しい機能性を付与するだけでなく、DTG骨格をこれまで用いられてこなかった領域の材料へ応用することも可能になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：DTS and DTG have been applied as useful building units for organic optoelectronic devices. DTS and DTG have two substituents on the bridging atom, however, the substituents have been limited to simple alkyl and aryl groups in previous work. To uncover the new functionalities of these useful building unit, various π -conjugated groups were introduced on Ge of DTG to give rise to efficient energy transfer between the substituents and the DTG core. The optical properties of the substituted DTG derivatives indicated the highly efficient energy transfer in these compounds, suggesting the potential application of the new DTG system as optical functional materials.

研究分野：有機材料化学

キーワード：エネルギー移動 ジチエノゲルモール DTG ゲルマニウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ピチオフェンのβ位をSiやGeで架橋した、DTS/DTGと呼ばれるユニットは、三環性の剛直で平面性の高い骨格であり、有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池などの有機電子デバイス材料の優れたビルディングユニットとして、広く応用が検討されてきた。しかし、DTS/DTGの架橋元素(Si, Ge)上の2つの置換基に着目した研究はわずかであり、ほとんどの研究例ではアルキル基や単純なアリール基が置換基として導入されている。これは、DTS/DTG骨格の合成手法が限定的であることに加え、一般にSi, Ge上の置換基がDTS/DTG母骨格の電子状態に及ぼす影響が小さいと考えられているためであった。

一方で、エネルギー供与体(ドナー)と受容体(アクセプター)をSi原子で連結した分子では、ドナーからアクセプターへ高い効率で光エネルギー移動が起こることが報告されている。また、ドナーとアクセプターそれぞれが別の波長帯を光吸収できることも特徴である。これらの特徴は、波長変換材料や光吸収材料として応用が可能であると期待できる。しかしながら、これらの特徴を示すDTS/DTG分子の設計や合成は、これまで行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、DTS/DTGの架橋元素上に様々なπ電子系を導入し、π電子系置換基とDTS/DTG骨格をそれぞれエネルギードナーあるいはエネルギーアクセプターとする、エネルギー移動特性を付与した新しいDTS/DTG誘導体の合成と、その物性の解明を試みた。この化合物では、広範囲の波長の光を吸収できること、またドナーの光吸収をアクセプターの発光へ変換できることから、光増感色素や波長変換材料への応用が可能であると期待した。

3. 研究の方法

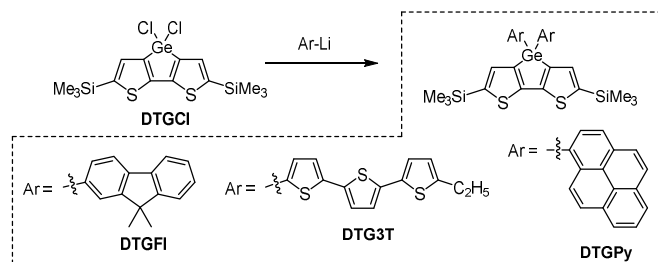
DTS/DTG母骨格とπ電子系置換基との間でのエネルギー移動を可能にするには、各ユニットが適切なHOMO-LUMOエネルギーギャップを有することが必要である。本研究ではまず、シンプルなDTG骨格に対し、フルオレン、ピレン、ターチオフェンの3種類のπ共役系置換基を導入した化合物を合成し、その光学的特性を調査した。

また、より長波長の波長領域でのエネルギー移動特性を調査するため、さらにπ共役系を拡張した化合物についても合成を行った。

4. 研究成果

(1) フルオレン、ピレン、ターチオフェンを置換基とするDTG誘導体の合成

DTS/DTGのSi/Ge上に、フルオレンやピレンのような大きな置換基を導入することは、従来の合成手法では困難であった。そこで、本研究では以前我々の報告した、Ge上にクロロ基を有するDTG誘導体(DTGCl)をアリール求核剤と反応させることで、3つの目的物(DTGF1, DTG3T, DTGPy)を得ることに成功した(Scheme 1)。DTSにおいては、原料となる、Si上にクロロ基を有するDTSの合成が困難であった。様々な反応条件を検討したが、目的物を得ることはできなかった。



Scheme 1. Synthesis of DTG compounds bearing π-conjugated substituents.

続いて、これらの化合物の光学的特性を調査した。吸収スペクトルでは、それぞれのπ共役系の吸収が独立して現れたことから、基底状態においてはDTG骨格とπ共役系置換基の間には電子的な相互作用はないことが明らかになった(Fig. 1)。一方で発光スペクトルにおいては、それぞれの化合物で違いがみられた。まず、DTGF1では、DTGからの発光のみが観測され、フルオレン由来の発光は全く確認されなかった(Fig. 2)。これは、フルオレンからDTGへ効率的にエネルギー移動が起きていることを意味している。一方で、DTG3Tにおいては、DTGからの発光は全く観測されず、ターチオフェンからの発光のみが観測された。この場合には、DTGからターチオフェンへとエネルギー移動が起きたと考えられる。DTGPyでは、DTGともピレンとも異なる、ややブロード化した発光が観測された。DFT計算の結果から、ピレンはDTGよりも小さなHOMO-LUMOギャップを有していることから、DTGの光励起エネルギーはピレンへ移動できることがわかった。しかし、DTGPyのHOMOはDTGに、LUMOはピレンにそれぞれ局在化していたことから、DTGの励起された電子がピレンへ移動(電子移動)し、DTGとピレン部位に電荷分離した励起状態を取ることが可能であることがわかった。DTGPyにおいては、エネルギー移動と共に電子移動が起こること、それぞれのユニットとは異なる発光挙動が観測されたと考えられる。

これらの結果から、 π 電子系のエネルギーギャップを適切に選択、あるいはコントロールすることで、DTGFI や DTG3T のように、どちらの方向にもエネルギー移動が効率的に起こることを明らかにした。また、DTGPy のように 2 つの π 電子系のエネルギーギャップが近接し、HOMO と LUMO がそれぞれ別のユニットに局在するような系では、エネルギー移動だけでなく、電子移動も起こることを明らかにした。

また、それぞれの π 電子系ユニットの吸収波長で励起した際の蛍光量子収率を比較することで、エネルギー移動の効率 (η_{ET}) を算出した。DTGFI の場合、Fig. 2 に示すように、フルオレンユニット由来の発光は全く検出されなかったものの、 η_{ET} は <7% と小さな値であった。低温での発光スペクトルではりん光が確認されなかったことから、 η_{ET} の低下した原因は、フルオレン基の回転等による無輻射失活に由来すると考えられる。

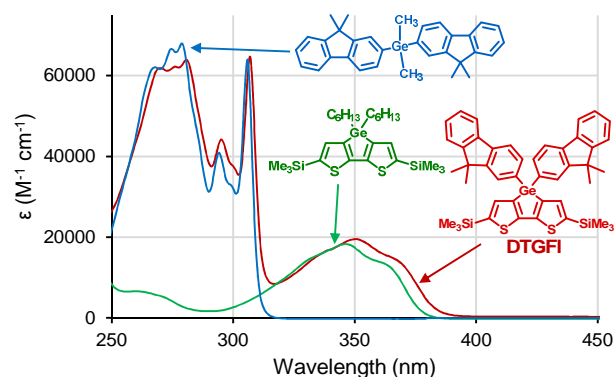


Fig. 1 Absorption spectra of DTGFI and model compounds.

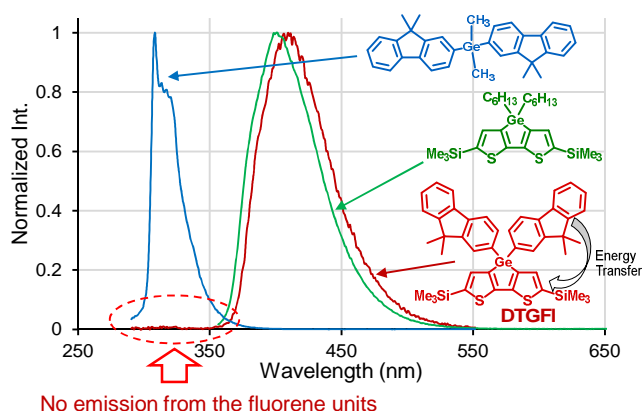


Fig. 2 Fluorescence spectra of DTGFI and model compounds.

(2) より長波長領域でのエネルギー移動特性の調査

DTGFI ではフルオレンから DTG へとエネルギー移動が起きたが、DTG・フルオレン共に吸収は紫外領域にあり、DTG からの発光も 400 nm 付近と紫外に近い波長であった。増感色素や波長変換材料への応用を考慮すると、より長波長の可視領域においても同様のエネルギー移動特性が発現することが望ましい。そこで、さらに π 共役系を拡張した化合物の合成を試みた。 π 共役系置換基には 2 つのフルオレンを連結したビフルオレンを導入し、DTG 骨格にはフェニル基を導入することで、さらに共役を拡張した。この化合物(DTGFI2-Ph)では 330 nm と 400 nm 付近に、それぞれビフルオレンユニットと DTG ユニットに由来する吸収が独立して観測された。一方で、発光は DTG ユニットに由来する緑色の発光が 480 nm 付近に観測され、ビフルオレン由来の発光はほぼ全く検出されなかった(Fig. 3)。それぞれの π 系を励起した際の蛍光量子収率から η_{ET} を算出すると、47% と良好な値が得られた。これらの結果から、DTG にエネルギー移動特性を付与する分子設計コンセプトは、紫外から可視の幅広い光波長領域において十分に機能し得ることが明らかになった。今後はこれらの知見を基に、エネルギー移動特性を付与した新しい DTG 誘導体を増感色素や波長変換材料として応用する予定である。

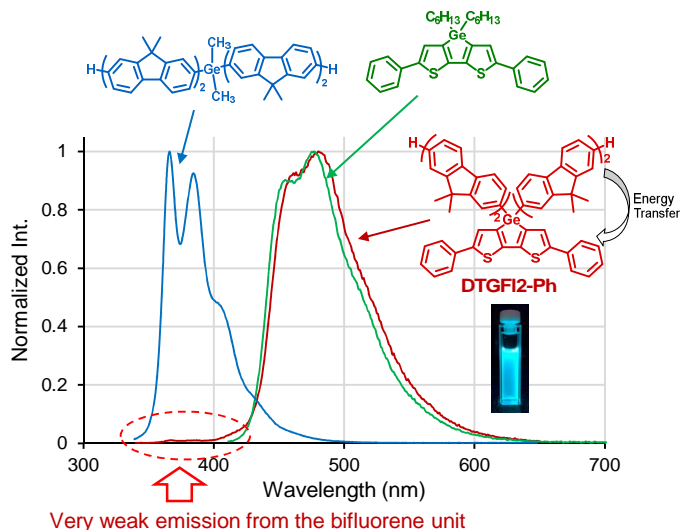


Fig. 3 Fluorescence spectra of **DTGFI2-Ph** and model compounds.

5 . 主な発表論文等

本研究の代表的な成果は Chem. Eur. J.誌に掲載され、カバーピクチャーに選出された。

〔雑誌論文〕(計3件、すべて査読有)

- (1) Y. Adachi, Y. Ooyama, Y. Ren, X. Yin, F. Jaekle, J. Ohshita, Hybrid conjugated polymers with alternating dithienosilole or dithienogermole and tricoordinate boron units, *Polym. Chem.*, **2018**, 9, 291-299. (doi:10.1039/C7PY01790A)
- (2) Y. Adachi, J. Ohshita, Synthesis and Properties of Benzo[*d*]dithieno[*b,f*]borepins, *Organometallics*, **2018**, 37, 869–881. (doi:10.1021/acs.organomet.7b00844)
- (3) Y. Adachi, T. Nomura, J. Ohshita, Intramolecular Energy Transfer in Dithienogermole Derivatives, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 4974-4983. (DOI: 10.1002/chem.201900670)

〔学会発表〕(計2件)

- (1) 安達洋平、ボレピン環を主骨格とする含ホウ素 π 電子ビルディングユニットの合成と光学的特性、2018年 日本化学会中四国支部大会 (愛媛 2018/11/17-18)
- (2) Yohei Adachi, Joji Ohshita, Synthesis and Properties of Benzo[*d*]-Annulated Dithieno[*b,f*]borepins, 10th US-Japan Hybrid Materials Workshop (Newark, USA 2018/6/17-21)

〔その他〕

研究室ホームページ

https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgmtrls/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html